N° d'ordre NNT : 2016LYSEI042

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
préparée au sein de
l'INSA LYON

Ecole Doctorale N° 34
Ecole Doctorale des Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux polymères et mise en œuvre

Soutenue publiquement le 03/05/2016, par :

Camille Jossé

Mélanges de polyoléfines : Influence des procédés de mise en oeuvre et de flammage sur leurs propriétés rhéologiques et mécaniques ainsi que sur leur aptitude à la mise en peinture

---

Devant le jury composé de :

MAAZOUZ, Abderrahim	Prof.	INSA de Lyon	Président
VERGNES, Bruno	Dir. Rech.	Mines ParisTech	Rapporteur
SOLLOGOUB, Cyrille	MdC.	ENSAM	Rapporteur
MASSARDIER, Valérie	HDR.	INSA de Lyon	Directrice de thèse
CASSAGNAU, Philippe	Prof.	Université Lyon 1	Co-directeur de thèse
VIOT, Frédéric	Dr.	Plastic Omnium	Membre
LHOST, Olivier	Dr.	Total	Membre

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **http://www.edchimie-lyon.fr** Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage secretariat@edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	**ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **http://edeea.ec-lyon.fr** Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	**EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Sec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon 1 04.72.43.28.91 Insa : H. CHARLES Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@ univ-lyon1.fr
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE** **http://www.ediss-lyon.fr** Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04 72 68 49 09 Insa : M. LAGARDE Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES** **http://infomaths.univ-lyon1.fr** Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	**MATERIAUX DE LYON** **http://ed34.universite-lyon.fr** Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	**MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE** **http://mega.universite-lyon.fr** Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	**ScSo*** **http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/** Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes ayant de près ou de loin contribué à cette thèse, depuis la réalisation des travaux jusqu'à la rédaction de ce manuscrit.

Particulièrement je remercie Valérie Massardier et Philippe Cassagnau pour leur aide, leur disponibilité et les nombreuses discussions tout au long de ces 3 années qui nous ont permis d'avancer de manière efficace et intelligente.

Je souhaite remercier Philippe Viot pour nos échanges passionants et professionnels mais pas seulement !

Merci à l'entreprise Plastic Omnium et le site de Sigmatech pour son accueil, leur confiance et les échanges chaleureux que nous avons pu avoir. Je pense particulièrement à Quentin B., Anne Sophie D., Cécile M., Marine B., Elise D., Olivier B., Jean H., Emilien H., Sophie V. et tous les autres...

Merci aux membres du laboratoire IMP de Lyon pour les bons moments passés ensemble, la qualité scientifique de nos échanges et les belles rencontres !

Finalement, un grand merci à ma famille ainsi qu'à mes amis pour leur soutien inconditionnel.

Merci.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Résumé

Les pièces peintes de pièces extérieures automobiles doivent être réalisées en matériaux respectueux de l'environnement qui combinent à la fois fluidité, propriétés mécaniques et aspect visuel.

Dans ce contexte, un polypropylène homopolymère conventionnel (PP) a été extrudé et mélangé de manière homogène avec un PP extrêmement fluide, contenant des espèces réactives dans le but d'augmenter la fluidité du mélange final. Ce procédé réactif a ensuite été appliqué à une formulation commerciale automobile de « PP choc » contenant un copolymère d'Ethylène Propylène Rubber (EPR). Une étude rhéologique a permis de modéliser l'évolution de la viscosité en fonction de la composition du mélange. Néanmoins, l'augmentation de la fluidité s'accompagne d'une diminution de la résistance au choc.
De manière à faire face à la perte de propriétés mécaniques, l'utilisation d'élastomères thermoplastiques spécifiques a permis d'augmenter la résilience au choc et l'allongement à la rupture tout en obtenant une fluidité quatre fois supérieure à celle du matériau original. Les aspects rhéologiques, thermomécaniques et morphologiques ont été soigneusement étudiés afin d'établir des relations entre la structure et les propriétés.

Dans un second temps, une étude de la mise en peinture des pièces en polyoléfines injectées a été réalisée.
Comme la nature hydrophobe du polypropylène ne permet pas une bonne adhésion du revêtement sur sa surface, son activation par flammage est requise. Les effets de différents paramètres (comme la vitesse, la hauteur ou le rapport air-gaz de la flamme) sont étudiés en termes de mouillabilité et d'adhésion du feuil de peinture.
Ensuite, des essais aux échelles laboratoires et industrielles ont révélé un défaut du système peint lorsque le polymère possède une quantité importante de talc. L'impact de cette charge sur les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques du matériau a été étudié. Il a été observé que le cisaillement sur une formulation dont la matrice polymère n'a pas d'affinité particulière avec la surface du talc est responsable d'un délaminage dans le substrat.
Pour améliorer l'interface talc-matrice, l'ajout de copolymères fonctionnalisés d'anhydride maléique a permis d'augmenter le niveau d'interactions. Cet effet a été mis en évidence grâce à l'étude des propriétés rhéologiques et mécaniques du système.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Abstract

Automotive painted exterior car parts have to be made of eco-friendly materials combining fluidity, mechanical properties and visual aspects.

In this context, a conventional polypropylene (PP) homopolymer has been extruded and homogeneously blended with an extremely high flow PP, containing reactive species to increase the fluidity of the resulting material. The reactive process was then applied to an automotive high impact PP/Ethylene Propylene Rubber (EPR) formulation and rheological studies allowed us to model the evolution of viscosity as a function of the blend composition. Nevertheless, the increase of fluidity induces a lack of impact resistance.
In order to cope with the loss of mechanical properties, the use of a specific thermoplastic elastomers allowed to successfully emphasize impact resilience and strain at break while reaching a viscosity four times lower than the one of the original material. Rheological, thermomechanical and morphological aspects were examined carefully to establish structure-properties relationships.

In a second time, a study of the painting of automotive car parts, made of injected polyolefins was carried out.
As the hydrophobic nature of polypropylene does not allow a good adhesion between the coating and the polymer surface, the surface activation by flame treatment is required. The effects of different parameters (such as speed, height or air to fuel ratio of the flame) were studied in terms of wettability and coating adhesion.
Then, lab-scale as well as pre-industrial experiments revealed defaults of the painted systems when the polymer was highly filled with talc. Then, the impact of the filler on the rheological, thermal and mechanical properties was studied. It was observed that the effects of shear on a formulation where the polymer matrix has no particular physical affinity with the talc surface are responsible of delamination. To enhance the talc-matrix interface, the addition of maleated copolymers pointed out that maleated copolymers increase the level of interactions and lead to a more homogeneous behavior, as revealed by studying both rheological and mechanical properties.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Table des matières

Remerciements 3

Résumé 5

Abstract 7

Table des matières 8

Introduction générale 13

PARTIE 1 - CONTROLE DE LA FLUIDITE DE FORMULATIONS A HAUTE RESILIENCE A BASE DE PP ... 17

Introduction à la première partie 17

Chapitre I - Etude bibliographique sur le contrôle de la rhéologie et l'élaboration du PP choc 19

1. Introduction de l'étude bibliographique 19
2. Rhéologie et contrôle de la fluidité 19
   2.1. Approche rhéologique des polymères 19
   2.2. Contrôle de la fluidité du PP par extrusion réactive à l'aide de peroxydes 26
3. Modification des propriétés au choc de formulations à base de polypropylène par addition d'élastomères thermoplastiques 34
   3.1. Propriétés et utilisation des élastomères thermoplastiques 34
   3.2. Mélanges PP/EPR pour les propriétés à l'impact 37
4. Conclusion de l'étude bibliographique 50
5. Référence bibliographiques 52

Chapitre II - Etude de mélanges de polypropylènes aux viscosités très différentes 57

1. Introduction de l'étude expérimentale 57
2. Obtention et caractérisation d'un PP fluide (PP_{190}) par addition de peroxyde 57
   2.1. Fluidification par extrusion réactive 57
   2.2. Caractérisation de la fluidification par études rhéologiques et chromatographiques 59
   2.3. Modification des propriétés thermiques 63
   2.4. Modification des propriétés mécaniques en traction 64
3. Mélange de PP conventionnel (PP_{12}) et de PP fluide (PP_{190}) 66
   3.1. Extrusion de mélanges PP_{12} + PP_{190} 66
   3.2. Propriétés rhéologiques, loi des mélanges 66
   3.3. Propriétés thermiques des mélanges 67
   3.4. Propriétés mécaniques des mélanges 68
4. Mélange de PP_{12} et de PP ultra fluide (PP_{800}) 70
   4.1. Caractéristiques du PP_{800} 70

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4.2. Propriétés thermiques des mélanges de PP_{12} / PP_{800} 73
4.3. Caractérisation de la fluidification par l'expérimentation et les modèles rhéologiques 76
4.4. Propriétés mécaniques 79
5. Conclusion 80
6. Références Bibliographiques 81

Chapitre III – Contrôle de la fluidité d'un PP choc par addition de PP_{800} 83

1. Introduction en français 83
2. Introduction 84
3. Experimental section 85
3.1. Materials 85
3.2. Material processing 85
3.3. Methods 86
4. Results & discussion 89
4.1. (PP/EPR) / high fluidity PP blends 89
4.2. Improving impact properties of high fluidity (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 blend 93
5. Conclusion 102
6. Conclusion en français 103
7. Références bibliographiques 104

Conclusion de la première partie 107

PARTIE 2 - ETUDE DES SURFACES POUR LA MISE EN PEINTURE DES POLYOLEFINES 109

Introduction à la seconde partie 109

Chapitre IV - Etude bibliographique sur la mise en peinture des polyoléfines dans l'automobile 113

1. Introduction 113
2. Généralités sur la mise en peinture des polyoléfines 113
2.1. Problématique 113
2.2. Rappel de la morphologie de surface 114
2.3. Un revêtement multicouche 114
2.4. Méthodes d'application 121
3. Préparation des surfaces avant mise en peinture 122
3.1. Présentation des techniques d'analyse de surface 122
3.2. Généralités sur l'activation des surfaces de polyoléfines 128
3.3. Les techniques d'activation de surface 129
4. Traitement par la flamme 131
4.1. Principe du dispositif 131
4.2. Chimie de la flamme 131
4.3. Influence des paramètres sur les modifications apportées à la surface des polyoléfines 133
4.4. Oxydation de la surface et adhésion du revêtement 142
5. Différents essais de validation du revêtement de peinture 144
5.1. Essai d'adhérence par pelage 144
5.2. Tenue au nettoyeur haute pression 145

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

5.3. Test du plot collé 146
5.4. Notion d'adhérence initiale et après vieillissement 147
6. Conclusion de l'étude bibliographique 148
7. Références bibliographiques 150

Chapitre V - Etude préliminaire sur le flammage de pièces injectées en PP choc 155

1. Introduction de l'étude préliminaire 155
2. Préparation des supports de l'étude 155
2.1. Matériau utilisé 155
2.2. Injection des pièces pour l'étude des surfaces 155
2.3. Stockage des pièces 156
2.4. Nettoyage des surfaces avant flammage 156
2.5. Installation de flammage à Plastic Omnium 156
2.6. Mise en peinture des échantillons 157
2.7. Morphologie du système peint 161
3. Optimisation des paramètres de flammage 162
3.1. Effet du rapport d'équivalence de la flamme 162
3.2. Effet de la vitesse de passage 168
3.3. Effet de la distance brûleur/surface 170
3.4. Effet du débit de gaz sur la tenue peinture 172
3.5. Note sur les résultats de plots collés en traction 173
3.6. Comparaison de deux configurations de flammage opposées par spectrométrie photoélectronique X 173
4. Conclusion de l'étude préliminaire du flammage à Plastic Omnium de pièces injectées en polyoléfines 176
5. Références bibliographiques 178

Chapitre VI - Mise en peinture d'un PP choc chargé à 30 % de talc 181

1. Introduction de l'étude expérimentale 181
2. Présentation de la formulation commerciale étudiée 181
2.1. Composition du PP-T30 181
2.2. Etude du talc 182
2.3. Morphologie du PP-T30 injecté 183
3. Test de décollement sous jet d'eau haute pression 185
3.1. Synthèse des résultats Kärcher 185
3.2. Identification des zones de défaut 185
4. Mise en évidence de l'impact d'un fort taux de talc sur les propriétés d'une pièce peinte 189
4.1. Préparation des échantillons 189
4.2. Influence du talc sur les propriétés du matériau 191
4.3. Influence du taux de talc sur les propriétés de la pièce peinte 199
5. Les effets croisés des conditions d'injection et d'un fort taux de talc 207
6. Impact du talc sur la sensibilité de la surface au flammage 209
6.1. Effet du taux talc sur la mouillabilité de la surface 209
6.2. Effet du flammage sur l'aspect de la surface 210
7. Amélioration de l'interface talc/matrice en vue de favoriser la tenue peinture 212
7.1. Présentation de polyoléfines greffées anhydride maléique 212
7.2. Extrusion des mélanges 214

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

7.3. Influence de l'introduction de PO-g-MA au PP-T30 215
8. Synthèse sur les difficultés de mise en peinture du PP choc chargé à 30 % de talc 224
9. Références bibliographiques 227

Conclusion de la seconde partie 231

Conclusion générale 234

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Introduction générale

En 2014, la production mondiale de plastique s'élevait à près de 300 millions de tonnes. L'Europe en produit environ un cinquième. Les domaines d'application des plastiques sont très variés, de l'emballage à la médecine en passant par l'aéronautique et bien sûr par l'automobile. Ce sont, en 2014, environ 50 millions de tonnes de plastiques qui ont été consommées en Europe, en grande majorité des polyoléfines comme le PP, le PEbd et le PEhd. Les polyoléfines représentent à elles seules 50 % des plastiques consommés chaque année, et parmi celles-ci, 9 millions de tonnes ont été destinées au secteur automobile (chiffres PlasticsEurope).

Le secteur automobile est donc un des grands consommateurs de plastiques. Ceux ci sont de plus en plus préférés aux métaux grâce, notamment, à leurs grandes performances techniques, leur légèreté, leur facilité de mise en œuvre (environ 200 °C pour le PP contre plus de 1000 °C pour l'acier) et leur coût relativement bas (surtout celui du PP et du PE). Ces propriétés leur confèrent donc une place de choix dans un contexte d'économies d'énergie et de réduction des impacts environnementaux.
Par exemple, une réduction de 100 kg de la masse d'un véhicule de tourisme abaisse ses émissions de CO_2 d'environ 10 $g.km^{-1}$. Les objectifs européens sont de - 200 kg à l'horizon 2018 et à moyen terme, les plastiques pourront représenter environ 50 % de la masse d'un véhicule. L'avenir des plastiques dans l'automobile semble donc tout tracé bien que subsistent encore quelques difficultés techniques.

La tendance des constructeurs automobiles à l'allègement des structures entraîne l'utilisation de pièces en polyoléfines injectées dont les épaisseurs sont de plus en plus faibles. Or, l'injection d'un polymère fondu dans un moule plus mince nécessite aussi d'utiliser soit davantage de pression, soit d'avoir recours à un matériau plus fluide. Il est tout à fait possible de choisir la fluidité du PP lors de sa synthèse, en favorisant la création de macromolécules plus ou moins longues. Il est donc très simple, pour une entreprise de transformation, de se procurer un polymère fluide vierge, issu de la pétrochimie. Cependant, les enjeux environnementaux poussent les transformateurs, comme Plastic Omnium, à utiliser des matières recyclées. Or, ces matières issues du tri sélectif et des filières de démantèlement de véhicules ne sont pas toujours compatibles avec les exigences actuelles de fluidité, de résistance mécaniques ou d'aspect visuel. Il est donc nécessaire de pouvoir modifier la matière issue du recyclage pour la faire correspondre aux nouvelles exigences. La fluidification du PP à l'aide de peroxydes est une technique couramment employée mais qui ne convient malheureusement pas aux formulations de PP contenant un copolymère d'EPR (Ethylene Propylene Rubber) ou polluées par du polyéthylène. En effet, ce dernier a tendance à se ramifier et réticuler en présence de peroxydes et génère une diminution de la fluidité.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes interessés à la fluidification d'une formulation traditionnelle destinée à la production de pare-chocs de voitures, correspondant à un mélange de PP et d'EPR. Ainsi, la première partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude d'une solution originale de fluidification d'une formulation de PP/EPR sans ajout direct de peroxydes. Une attention particulière sera portée à

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

l'influence de ce procédé sur les propriétés mécaniques du matériau résultant (principalement résistance au choc et allongement à la rupture) car, évidemment, celles-ci se doivent d'être au moins égales à celles du matériau original et de satisfaire au même cahier des charges.

Ensuite, pour des raisons principalement esthétiques, les pièces de carrosserie comme les pare-chocs, les passages de roue ou les ailes en plastiques injectés sont aujourd'hui recouverts de peinture. Tandis que la mise en peinture de ces pièces ne posait qu'assez peu de problèmes lorsqu'elles étaient encore faites de métal, l'utilisation croissante des plastiques a exigé des peintres et des formulateurs de surmonter certaines difficultés. Par exemple, la nature hydrophobe des polyoléfines rend leur surface très difficile à peindre et c'est pour cette raison qu'une activation préalable de la surface doit être réalisée. Par ailleurs, les matériaux polymères qui composent ces pièces de véhicules sont la plupart du temps complexes et multi matériaux. Selon la fonction de la pièce, on ajoute souvent du talc (une charge minérale) pour augmenter la rigidité et limiter le retrait dimensionnel. Ceci permet entre autre de réduire la quantité de matière nécessaire et va toujours plus dans le sens de l'allègement des structures. La mise en peinture de ces « composites thermoplastiques » étant principalement réalisée par le secteur industriel, ce sujet ne bénéficie que d'assez peu de littérature scientifique.
C'est dans ce contexte que nous avons consacré la seconde partie de ce manuscrit à l'étude de la mise en peinture de composites thermoplastiques, depuis l'étape de préparation de la surface à l'étape de test du revêtement. Pour cela, la technique d'activation de surface par flammage a d'abord été étudiée d'un point de vue physico chimique, puis, nous nous sommes intéressés à la tenue mécanique du revêtement de peinture sur ces matériaux complexes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

PARTIE 1 - CONTROLE DE LA FLUIDITE DE FORMULATIONS A HAUTE RESILIENCE A BASE DE PP

Introduction à la première partie

La première partie de ce manuscrit traite du contrôle de la fluidité de formulations de polypropylène choc à destination du secteur automobile. Cette première partie s'articule en trois chapitres qui vont nous permettre d'appréhender les enjeux et les difficultés du sujet.

Depuis plusieurs dizaines d'années, la popularité des plastiques à base de polypropylène a donné lieu à un grand nombre d'études scientifiques. La problématique de la fluidification du PP à l'état fondu a ainsi été très largement étudiée. Un matériau plus fluide signifie généralement davantage de facilité de mise en œuvre et une minimisation des coûts de transformation. Tout naturellement, le premier chapitre de ce manuscrit consiste en une étude bibliographique. Il sera question, dans un premier temps, de rhéologie du PP en général (étude de l'écoulement) puis nous verrons par quels moyens les formulations à base de PP peuvent être rendues plus fluides et quels sont les effets, parfois indésirables, qui peuvent en découler. Ensuite, nous verrons que de part sa fragilité, le PP est très rarement utilisé seul. Nous présenterons donc les mécanismes d'absorption des chocs puis les stratégies communément employées dans le but d'améliorer ses propriétés.

Le second chapitre consiste en une évaluation, par l'expérimentation, de deux méthodes de fluidification d'une formulation de polypropylène. Notons que même si la finalité de ces travaux est d'être appliqué à des matières issues du recyclage, il s'est avéré primordial d'appréhender les principes et les phénomènes avec des formulations « simples » et « propres ». Pour cela, les travaux présentés dans ce manuscrit ont tous été réalisés sur des matières vierges. Ce n'est que plus tard et en dehors du cadre de cette thèse, que les matières recyclées ont été utilisées. Dans ce chapitre, un PP visqueux est d'abord fluidifié par une méthode classique avec l'ajout d'un peroxyde. Ensuite, le grade fluide ainsi obtenu est mélangé à un PP plus visqueux. Nous étudions alors la miscibilité du mélange d'un point de vue rhéologique, thermique et mécanique. Enfin, une méthode originale de fluidification est évaluée. Cette dernière n'utilise pas de peroxydes. Il s'agit de déterminer si cette méthode de fluidification permet de limiter la dégradation des propriétés mécaniques, comme c'est le cas pour les méthodes classiques. Pour cela, un PP commercial de très haute fluidité et qui contient des espèces chimiques réactives est utilisé. La présence de ces espèces réactives est d'abord confirmée par rhéologie et par spectrométrie électronique. Pour terminer, l'effet de cet additif sur la matrice PP est caractérisé d'un point de vue rhéologique, thermique et mécanique.

Le troisième chapitre de cette première partie se présente sous la forme d'un article scientifique et est rédigé en anglais. Après avoir montré dans le chapitre précédent

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

l'efficacité de la méthode de fluidification du polypropylène homopolymère à l'aide d'un second PP de faible viscosité et réactif, nous allons évaluer son effet sur une formulation utilisée dans le secteur automobile qui contient du PP ainsi qu'un élastomère à base de polyéthylène. Nous constaterons que des niveaux de fluidification très importants s'accompagnent malheureusement d'une dégradation des propriétés mécaniques. Une grande partie de ce chapitre consiste alors à rétablir ces propriétés à un niveau compatible avec les exigences liées aux applications visées dans le secteur automobile. L'objectif de ce troisième chapitre est donc l'obtention d'une formulation à base de polypropylène de faible viscosité (indice de fluidité à chaud > 50 $g.10min^{-1}$) et qui possède une résistance au choc compatible avec une utilisation dans l'automobile.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre I - Etude bibliographique sur le contrôle de la rhéologie et l'élaboration du PP choc

1. Introduction de l'étude bibliographique

La part des matrices polymères dans l'automobile est en constante augmentation. On retrouve parmi celles-ci les formulations à base de polypropylène (PP) qui sont appréciées pour leurs propriétés bien sûr, mais aussi pour leur faible coût, leur caractère thermoplastique (donc simple à mettre en œuvre) et surtout leur potentiel de recyclage. Les propriétés des formulations de PP dépendent de la longueur des molécules les constituant ainsi que des additifs que l'on y ajoute. La fluidité du matériau est un paramètre clé pour son coût de mise en œuvre et peut influer sur ses propriétés. Dans ce chapitre bibliographique, nous allons d'abord étudier le contrôle de la fluidité du PP par l'addition de peroxyde à travers la rhéologie. Ensuite nous verrons comment l'ajout d'un élastomère thermoplastique contenant du polyéthylène permet d'obtenir une plus grande performance au choc.

2. Rhéologie et contrôle de la fluidité

2.1. Approche rhéologique des polymères

2.1.1. Introduction à la rhéologie

La rhéologie consiste en l'étude de l'écoulement d'un matériau sous l'effet d'une contrainte donnée. "Ta Panta Rei", tout s'écoule, disait Héraclite d'Ephèse. En effet, solide comme liquide, tout matériau est capable de couler, ce n'est qu'une question de temps. Alors qu'il est facile d'observer un liquide s'écouler, il est moins simple d'imaginer du verre ou de la roche s'écouler. Pourtant, à l'échelle de la centaine d'années, le verre s'affaisse sous son propre poids ! Dans notre cas, la rhéologie est appliquée aux polymères, autant à l'état "solide" qu'à l'état fondu. Un matériau polymère est constitué de macromolécules, ce sont de longues chaînes où des liaisons covalentes lient des motifs moléculaires identiques entre eux. Dans le cas d'un polymère thermoplastique, dès que la température de fusion est atteinte, les macromolécules sont capables de se déplacer les unes par rapport aux autres. A l'inverse, en dessous de sa température de fusion, les chaînes du polymère thermoplastique vont s'organiser entre elles et cristalliser. L'état cristallisé correspond à un état thermodynamique plus stable du matériau où les molécules auront plus de mal à se déplacer. La viscoélasticité caractérise la dualité entre les propriétés élastiques (solide) et visqueuses (liquide). Comme représenté sur la Figure I-1 (pour un polymère fondu), sous l'effet d'une contrainte, la contribution de la partie visqueuse correspond à sa capacité à dissiper de l'énergie et est symbolisée par un amortisseur de viscosité (η).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

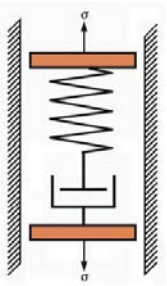


Figure I-1 Représentation schématique de la viscoélasticité à l'état fondu

Celle de la partie élastique correspond à sa capacité à emmagasiner de l'énergie puis à la restituer. Elle est symbolisée par un ressort de raideur E (module). Viscosité et élasticité font partie des propriétés intrinsèques d'un matériau. Dans le cas des polymères fondus, il est assez rare que la réponse en viscosité à une vitesse (ou taux) de cisaillement croissante soit linéaire (en bleu sur la Figure I-2). Du fait de la nature flexible et enchevêtrée des polymères, le matériau verra la plupart du temps sa viscosité dynamique augmenter ou diminuer à mesure que le taux de cisaillement augmente. Ce sont des comportements rhéo épaississant et rhéo fluidifiant.

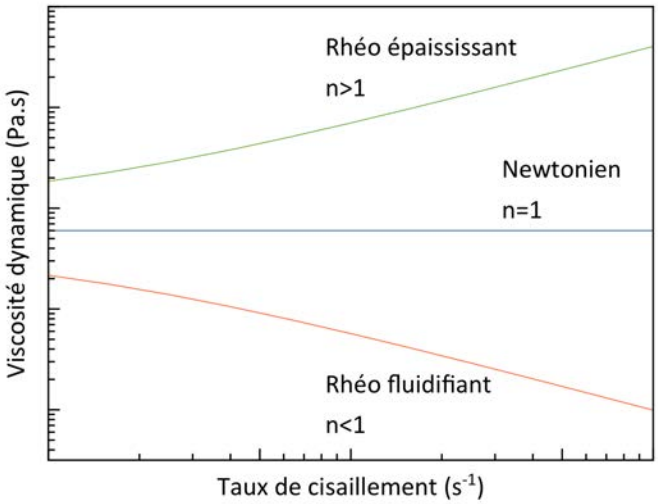


Figure I-2 Courbes schématisant les trois réponses en viscosité possibles d'un matériau viscoélastique

2.1.2. Différents procédés de mesures rhéologiques

2.1.2.a. *Rhéologie capillaire et indice de fluidité à chaud*

La rhéologie capillaire consiste à forcer l'écoulement du polymère fondu à travers une filière circulaire et à en mesurer la pression à l'entrée. La vitesse d'avancée du piston est variable et impose la vitesse à laquelle la matière passe dans la filière. Un calcul permet de calculer le taux de cisaillement auquel est soumis la matière. La pression mesurée est quand à elle proportionnelle à la résistance que la matière oppose à l'écoulement. La viscosité ainsi obtenue est une viscosité dynamique notée η. Cette

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

technique a pour intérêt principal de permettre d'atteindre de forts taux de cisaillement proches de ceux produits lors des procédés de transformation des polymères comme le moulage par injection. Pour des raisons de simplicité et de coûts, le secteur industriel lui préfère bien souvent le MFI, permettant de déterminer l'indice de fluidité du polymère. Il s'agit d'une version très simplifiée du rhéomètre capillaire où au lieu d'avoir un déplacement imposé du piston, il y a une contrainte imposée (une masse est placée au dessus du piston et le force à descendre). La vitesse de passage dans le capillaire est alors dépendante de la viscosité de la matière. Cela signifie que deux matières présentant des viscosités différentes ne sont pas soumises aux mêmes taux de cisaillement ! Il est toutefois possible de calculer la viscosité (apparente) du matériau mais il ne s'agira que d'un seul point sur la courbe $\eta = f(\dot{\gamma})$ obtenue par le rhéomètre capillaire.

2.1.2.b. *Rhéologie en régime oscillatoire à l'état fondu*

Une sollicitation dynamique (souvent oscillatoire et de fréquence ω) permet de décomposer la dualité du caractère viscoélastique du polymère. La nature oscillatoire de la déformation nous interdit de parler de vitesse de cisaillement mais plutôt de fréquence. Elle est exprimée en radian.s^{-1} ou encore en Hertz. Concrètement, les dispositifs de mesure en régime oscillatoire peuvent se présenter sous différentes formes selon la nature du matériau testé. Couramment, le polymère fondu est placé entre deux plateaux circulaires et une déformation de cisaillement lui est appliquée. Dans le cas d'un appareil à déformation imposée, la contrainte transmise par le matériau est obtenue à travers la mesure du couple.

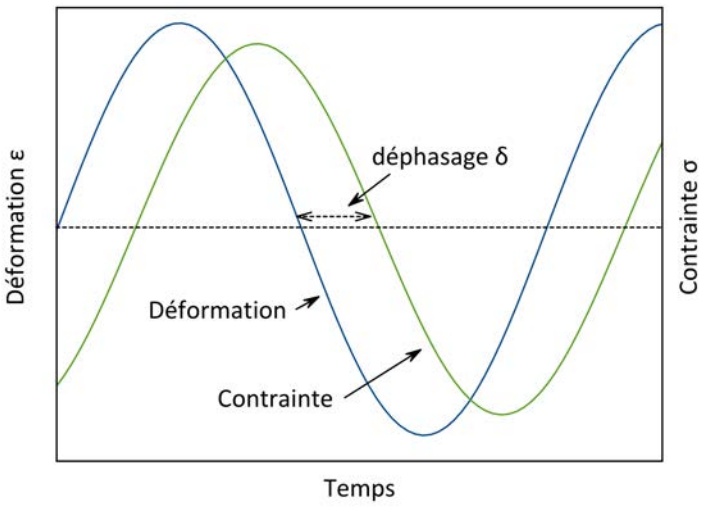


Figure I-3 Courbes illustrant la réponse d'un matériau viscoélastique à une déformation imposée

Comme illustré sur la Figure I-3, la réponse en contrainte présente un déphasage δ par rapport à la déformation appliquée. C'est l'angle de perte qui traduit le rapport entre l'énergie dissipée par les frottements inter moléculaire et l'énergie élastique restituée. Les propriétés intrinsèques du matériau peuvent ainsi être déterminées par les équations I-1 et I-2 reliant le module complexe (G*) et la viscosité complexe de cisaillement (η*) au module de cisaillement élastique (de conservation) noté G', au

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

module de cisaillement visqueux (de perte) noté G'' et à la fréquence de sollicitation (ω).

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{(I-1)}$$

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} - i\frac{G'}{\omega} \quad \text{(I-2)}$$

2.1.2.c. *Règle de Cox Merz*

Dans le cas de polymères purs fondus, il existe une relation empirique bien pratique permettant de relier la viscosité dynamique mesurée par rhéométrie capillaire à celle mesurée par rhéométrie oscillatoire. Cette loi stipule que la viscosité de cisaillement ($\eta_{(\dot{\gamma})}$) est égale à la viscosité complexe dynamique ($\eta_{(\omega)}$) lorsque la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$ en s^{-1}) est égale à la fréquence de sollicitation (ω en $rad.s^{-1}$) (équation I-3).

$$\eta^*_{(\omega)} = \eta_{(\dot{\gamma})} \quad Si \ \omega = \dot{\gamma} \quad \text{(I-3)}$$

Depuis que Cox et Merz[1] ont constaté cette relation en 1958, de nombreuses études ont montré sa validité complète ou partielle pour différentes matrices telles que le polypropylène[2], le polyéthylène basse densité[3,4], le polystyrène[5] ou encore le polyamide 6[6]. Il n'est toutefois pas possible d'en dire autant pour les mélanges de polymères. La non validité de la relation de la loi pour les mélanges immiscibles a par ailleurs été mise en évidence pour des mélanges binaires de PA et de PEBD par Filippone, Netti et al.[6]. Sous l'effet du cisaillement la morphologie des mélanges va fortement évoluer, cela de manière parfois très différente selon le type de sollicitation.

2.1.2.d. *Rhéologie en régime oscillatoire à l'état solide*

De la même manière que pour les polymères à l'état fondu, il est possible de déterminer les propriétés intrinsèques d'un matériau à l'état solide. Le principe de l'analyse mécanique dynamique est très similaire à celui à l'état fondu. La technique permet ainsi de suivre l'évolution en fonction de la température des modules élastiques et de perte en flexion, traction ou encore en torsion. La Figure I-4 illustre le comportement type du module élastique et du facteur de perte (tangente δ) d'un polypropylène. L'allure des courbes est caractéristique des polymères semi cristallins. A mesure que la température augmente, l'apport d'énergie au système induit une augmentation du volume libre et permet l'activation de mouvements moléculaires. On peut distinguer plusieurs phénomènes de relaxation distincts. D'abord dans le plateau vitreux, des relaxations de type secondaire. Il s'agit simplement de mouvements à très petite échelle comme la rotation des bouts de chaîne PP et des groupements méthyles. Ensuite, autour de 0 °C, la relaxation α correspond à la transition de la phase amorphe de l'état vitreux à caoutchouteux. Enfin, très rapidement après la Tg et jusqu'à la fusion de l'échantillon ont lieu des déplacements à l'interphase entre les cristallites. Ce sont les relaxations α*.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

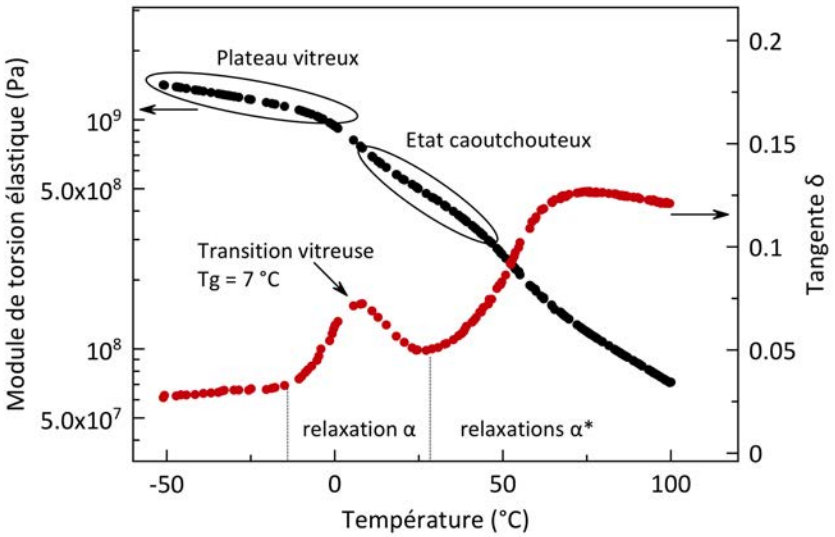


Figure I-4 Courbe type d'analyse mécanique dynamique en torsion pour une éprouvette de polypropylène injecté, mesuré à 10 % de déformation et 6,28 rad.s^{-1}

2.1.3. Interprétation multi échelle de la viscoélasticité à l'état fondu

2.1.3.a. *Principe des temps de relaxation*

La rhéologie des polymères prend toute sa dimension quand elle est interprétée d'un point de vue physique. Considérons l'arrangement des macromolécules à l'état fondu comme des pelotes enchevêtrées les unes dans les autres, on imagine assez facilement que la densité de l'enchevêtrement est directement liée à la longueur et à la complexité des molécules (linéaires, ramifiées, branchées). Ce sont ces enchevêtrements qui s'opposent aux déformations et qui sont à l'origine physique de la viscoélasticité. La viscosité d'une masse de polymère fondu est ainsi liée à la capacité des molécules la composant à relaxer suite à une déformation imposée. C'est à dire à retrouver la configuration spatiale d'équilibre de laquelle elles ont été écartées. Selon la complexité de l'enchevêtrement, le phénomène de relaxation prend plus ou moins de temps. Nous parlons ainsi de temps de relaxation, exprimé en secondes. Ainsi chaque macromolécule de longueur et de complexité différentes possède un temps de relaxation qui lui est propre. La réponse en viscosité d'un échantillon de polymère fondu lors d'un essai en oscillation où la fréquence de déformation varie va donc pouvoir s'interpréter d'un point de vue moléculaire.

2.1.3.b. *Interprétation à l'échelle moléculaire*

Comme montré sur la Figure I-5, à l'approche des faibles vitesses de cisaillements (donc des temps longs), toutes les molécules ont le temps de relaxer. On observe alors un plateau, c'est la viscosité à cisaillement nul, notée η_0, aussi appelée viscosité newtonienne. La hauteur de ce plateau est reliée à la masse molaire en poids (Mw) selon l'équation I-4. Bien que de nombreuses études aient proposé des valeurs de β

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

comprises entre 3,3 et 3,9[5,7–10] pour différents systèmes polymères linéaires, c'est la valeur 3,4[10,11] qui est communément utilisée. Cette relation n'est toutefois pas valable pour les molécules de très petite taille puisqu'il existe une masse minimale critique Mc en dessous de laquelle il n'y a pas d'enchevêtrements entre les molécules. La viscosité newtonienne est alors simplement proportionnelle à Mw, avec l'exposant β = 1. On peut aussi remarquer que les modules élastique (G') et visqueux (G'') ne sont pas constants quelle que soit la fréquence de cisaillement. Ils arrivent à se croiser, on dit qu'à ce point de croisement le comportement viscoélastique passe d'une dominante visqueuse de type liquide (G" > G') à une dominante élastique de type solide (G' > G"). La fréquence à laquelle ce croisement intervient est dépendante de la température d'essai et se déplacera vers les hautes fréquences à mesure que celle ci augmente. De plus, la hauteur du point de croisement est fortement liée à la distribution des masses molaires.

$$\eta_0 = K.M_w^{\beta} \qquad \text{(I-4)}$$

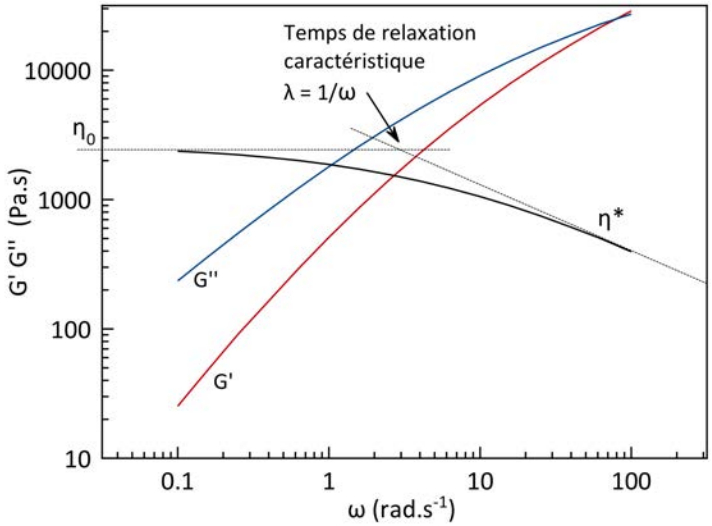


Figure I-5 Comportement rhéologique d'un polypropylène à 190 °C et 10 % de déformation

2.1.4. Modélisation de la viscoélasticité

2.1.4.a. *Modèle de Carreau-Yasuda*

Nous venons de voir que les courbes obtenues de manière expérimentale sont représentatives d'une réalité physique du matériau. Leur aspect est gouverné par différents paramètres d'ordre moléculaire (nature, masse, polymolécularité) et de température. Plusieurs auteurs se sont intéressés à la mise au point d'un modèle décrivant la viscoélasticité des polymères fondus. En 1968, Bird et Carreau[12,13] ont proposé une première équation reprise en 1979 par Cross[14]. Deux ans plus tard, Yasuda, Armstrong et al.[5] modifient le modèle proposé par Carreau et donnent le modèle de Carreau Yasuda, très largement utilisé aujourd'hui. L'équation I-5 en est une forme, où η_0 (Pa.s^{-1}) est la viscosité à cisaillement nul, λ (s) le temps de relaxation caractéristique du système, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) le taux de cisaillement et où n est l'indice de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

pseudoplasticité. Le taux de cisaillement peut être remplacé par la fréquence ω (s^{-1}) si la sollicitation est de type oscillatoire. Le paramètre *a* est ce qui différencie les modèles de Cross, Carreau et Carreau-Yasuda.

$$\eta_{\dot{\gamma}} = \eta_0 \alpha_T [1 + (\alpha_T \lambda \dot{\gamma})^a]^{\left(\frac{n-1}{a}\right)} \quad \text{(I-5)}$$

En effet, l'équation I-5 avec $a = n-1$ correspond au modèle de Cross et avec $a = 2$ au modèle de Carreau. Ce paramètre correspond à la netteté de la transition entre le régime newtonien et le régime rhéo-fluidifiant. Il est directement lié à l'indice de polymolécularité et à l'architecture moléculaire des polymères (présence de branchements longs ou d'éléments à fort encombrement stérique). α_T est la variable qui permet de simuler la dépendance à la température de la viscosité. α_T suit une loi d'Arrhenius et est définie par l'équation I-6 où E_a est l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T_0 la température à laquelle η_0 a été déterminé et T la température simulée.

$$\alpha_T = e^{E_a/R\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad \text{(I-6)}$$

2.1.4.b. *Loi des mélanges en viscosité pour des polymères miscibles*

Un polymère linéaire monodisperse va avoir une signature rhéologique à l'état fondu très caractéristique avec une transition (paramètre « a ») très nette entre le plateau Newtonien et le régime rhéo-fluidifiant. A mesure que la polymolécularité augmente, cette transition va s'adoucir[15]. Ceci est dû au fait que le comportement rhéologique d'un polymère polydisperse est composé d'une multitude de comportements de populations monodisperses. Imaginons un mélange homogène et intime de deux polymères miscibles, on peut considérer que chaque constituant apporte sa contribution dans le système enchevêtré. Chaque contribution se fait en accord avec la règle en puissance mentionnée dans l'équation I-4. La viscosité newtonienne (η_0) du système dans sa globalité peut ainsi être exprimée par les équations I-7 et I-8 :

$$\eta_0 = \left[\varphi_A \cdot M_{w_A} \cdot K_A^{\frac{1}{3,4}} + \varphi_B \cdot M_{w_B} \cdot K_B^{\frac{1}{3,4}}\right]^{3,4} \quad \text{(I-7)}$$

$$\eta_0 = \left[\varphi_A \cdot \eta_{0_A}^{\frac{1}{3,4}} + \varphi_B \cdot \eta_{0_B}^{\frac{1}{3,4}}\right]^{3,4} \quad \text{(I-8)}$$

Avec φ_A et φ_B les fractions massiques des constituants A et B respectivement, Mw_A et Mw_B leurs masses molaires, K_A et K_B un coefficient de proportionnalité. Enfin, η_{0A} et η_{0B} la viscosité newtonienne des constituants A et B. En élargissant l'équation I-8 à toute la gamme de cisaillement ($\dot{\gamma}$) nous obtenons alors l'équation I-9 qui permet d'anticiper le comportement du futur mélange de deux polymères miscibles.

$$\eta_{\dot{\gamma}} = \left[\varphi_A \cdot \eta_{\dot{\gamma}_A}^{\frac{1}{3,4}} + \varphi_B \cdot \eta_{\dot{\gamma}_B}^{\frac{1}{3,4}}\right]^{3,4} \quad \text{(I-9)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2. Contrôle de la fluidité du PP par extrusion réactive à l'aide de peroxydes

2.2.1. Les peroxydes

L'extrusion réactive à l'aide de peroxydes est la technique la plus largement utilisée pour fluidifier le polypropylène[2,7,16–23]. Elle a les avantages d'avoir été largement étudiée par la communauté scientifique, d'être simple à mettre en œuvre et d'avoir un coût limité. Il existe de nombreux peroxydes et tous les énumérer serait fastidieux. Nous allons toutefois décrire leurs mécanismes en nous basant sur deux d'entre eux parmi les plus étudiés dans la littérature, le peroxyde de dicumyle (DCP) et le peroxyde de 2,5-diméthylhexane-2,5-di-tert-butyle (DHBP). Leurs structures sont décrites dans la Figure I-6.

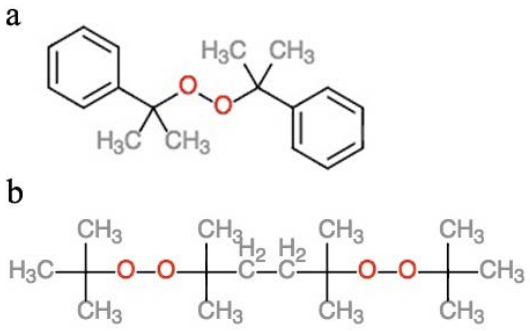


Figure I-6 Structure chimique des peroxydes (a) DCP et (b) DHBP

Leur réactivité est liée à la présence d'un ou plusieurs groupes peroxydes R-O-O-R. La liaison O-O est très instable et une simple augmentation de température peut suffire à la rompre. La concentration en peroxydes dans un système suit une loi de décroissance exponentielle comme définie dans l'équation I-10 avec $[I_0]$ la concentration initiale en fonctions peroxydes, k_d (s^{-1}) la constante de vitesse de décomposition. Celle ci est définie par l'équation I-11 avec A le facteur de fréquence d'Arrhenius (s^{-1}), E_a l'énergie d'activation ($J.mole^{-1}$), R la constante des gaz parfaits (8,314 $J.mole^{-1}.K^{-1}$) et T la température (K). Le temps de demi vie peut ainsi être calculé par l'équation I-12.

$$\frac{[I]}{[I_0]} = e^{-k_d t} \quad \text{(I-10)}$$

$$k_d = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{(I-11)}$$

$$t_{1/2} = ln(2)/k_d \quad \text{(I-12)}$$

Pour une grande majorité de peroxydes, le temps de ½ vie à température ambiante est de plus de 1000 ans et chute aux environs de quelques secondes à 200 °C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.2. Beta-scission du polypropylène

Lorsque le peroxyde est mélangé à du polypropylène et que la liaison O-O vient à se décomposer (clivage homolytique), alors les deux radicaux ainsi créés vont pouvoir interagir avec la chaîne de PP comme décrit dans la Figure I-7.

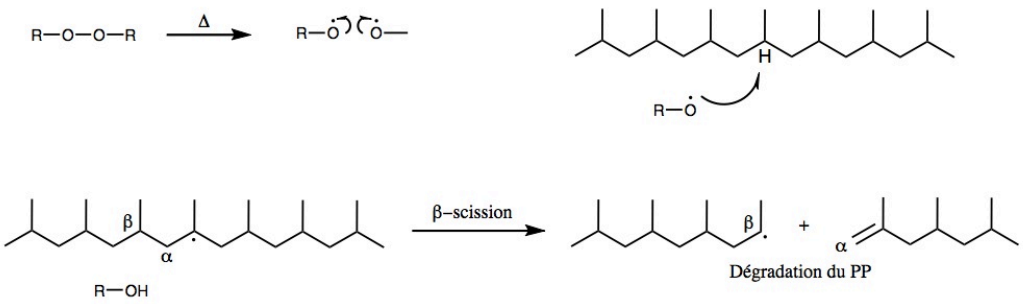


Figure I-7 Mécanisme de dégradation du polypropylène par un peroxyde

Le radical issu du clivage homolytique de la liaison O-O vient capturer un atome d'hydrogène de la chaîne alkyle du PP. Il se produit alors une coupure de la chaîne PP. Ce phénomène est appelé β-scission et entraine inévitablement une chute de masse molaire. Le niveau de dégradation du PP par les peroxydes lors du procédé d'extrusion est donc lié à la température et à la concentration en peroxydes. Précisons toutefois que d'autres moyens permettent la génération de macro radicaux capables d'entraîner une β-scission du polypropylène. C'est le cas par exemple de la forte sollicitation thermomécanique induite par des procédés de recyclage[24–27], les irradiations UV[28] et γ[29].

2.2.3. Effet du peroxyde sur la masse molaire du PP

Les courbes données dans la Figure I-8 sont obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à chaud du PP[2]. On peut constater qu'à mesure que le taux de DHBP augmente, le pic de distribution se décale non seulement vers les faibles masses mais tend aussi à s'affiner. La probabilité pour une macromolécule de PP d'être affectée par un radical R-O° est d'autant plus grande que sa taille est importante. C'est pourquoi la réduction de masse molaire ($\overline{Mw}$) s'accompagne toujours d'une réduction de l'indice de polymolécularité (IP ou MWD). L'IP est le rapport entre la masse molaire moyenne en masse (Mw) et la masse molaire moyenne en nombre (Mn) (équation I-13). Elle caractérise la largeur du pic de distribution de masses.

$$IP = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \qquad \text{(I-13)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

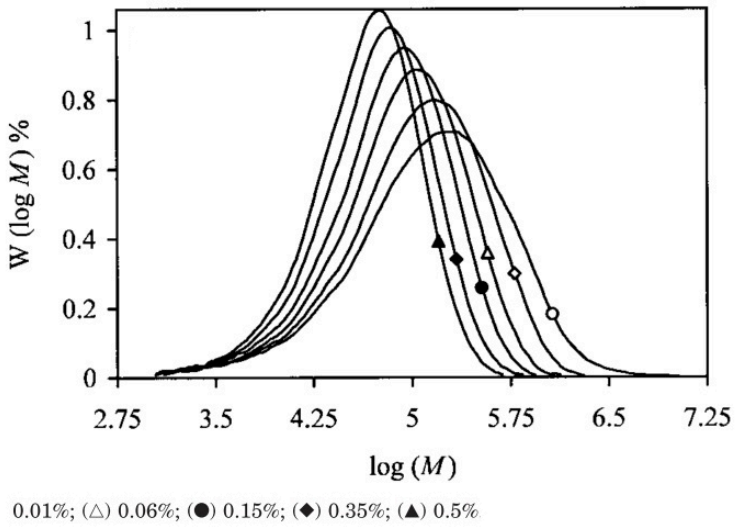


Figure I-8 Evolution de la distribution de masse molaire d'un PP homopolymère en fonction du taux d'introduction de DHBP. Berzin, Vergnes et al., 2001[2]

2.2.4. Impact sur les propriétés rhéologiques

Comme nous venons de voir, la β-scission du PP induite par les peroxydes implique d'importants changements à l'échelle moléculaire. Cela se traduit inévitablement par une évolution des propriétés rhéologiques finales. Comme illustré dans la Figure I-9, l'indice de fluidité à chaud (MFI) augmente sensiblement à mesure que le taux de peroxyde augmente[16]. On remarque d'ailleurs que dans les conditions du travail d'Azizi, Ghasemi et al.[16], l'augmentation de la fluidité se fait pour des quantités de peroxydes très faibles, inférieures à 1 % en masse.

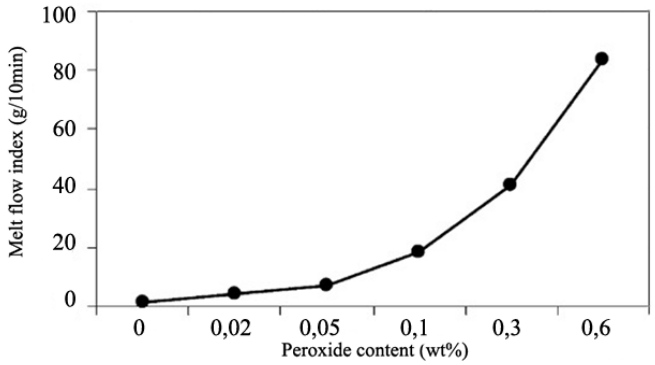


Figure I-9 Effet du taux d'introduction de peroxyde sur le MFI d'un PP homopolymère, Azizi, Ghasemi et al., 2004[16]

Tout naturellement, la viscosité complexe se trouve elle aussi modifiée. La Figure I-10 montre que la viscosité d'un PP homopolymère est fortement impactée par la quantité de peroxyde introduite. Cela témoigne de la très nette réduction de masse molaire. De plus, on remarque que le caractère rhéo-fluidifiant du PP a tendance à laisser la place à un comportement Newtonien pour les plus forts taux de peroxyde. Avec 0,5 %m de DHBP, la viscosité aux faibles cisaillements passe d'environ 6000 à 12 Pa.s !

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

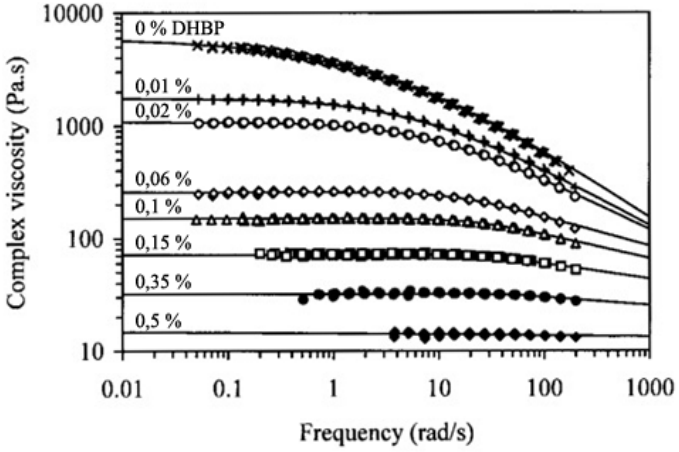


Figure I-10 Courbes de viscosité complexe d'un PP homopolymère pour différents taux d'introduction de DHBP. Berzin, Vergnes et al., 2001[2]

2.2.5. Importance de la température pour l'extrusion réactive avec des peroxydes

Berzin, Vergnes et al.[7] illustrent l'écart entre la température de consigne et la température réelle qui règne au cœur de la matière dans une extrudeuse bi vis pour un PP homopolymère additionné de 0,05 %m de DHBP (Figure I-11). On peut constater que plus la vitesse de rotation des vis est importante, plus la température mesurée est élevée. Ce phénomène s'explique par la dissipation d'énergie des frottements visqueux entre les macromolécules. Dans des applications industrielles et pour des raisons de cadence, il n'est pas rare d'atteindre des vitesses de rotation extrêmement élevées, supérieures à 1000 tours par minute. On imagine alors l'amplitude du phénomène d'auto-échauffement qui peut atteindre plusieurs dizaines de degrés ! Sous l'effet du peroxyde, la longueur des chaînes de PP est réduite et conduit à de moindres frottements visqueux. En sortie d'extrudeuse, cela se traduit par une légère baisse de température. Dans la même étude, les auteurs ont étudié l'évolution de la masse molaire le long d'une extrudeuse bi-vis. La Figure I-12 (a) a été obtenue en prélevant des échantillons de matière à différentes distances de la sortie puis en les analysant par SEC. On remarque assez clairement que la diminution de $\overline{Mw}$ et la réduction de l'IP se fait simultanément et très rapidement dès l'introduction du peroxyde. De plus, on retrouve effectivement la forme de type décroissance exponentielle mentionnée en partie 2.2.1. La Figure I-12 (b) montre que pour une même concentration en peroxyde, la température d'extrusion a un impact très important sur la dégradation du PP. En effet, à 220 °C, la vitesse de décomposition est telle que le peroxyde est presque consommé tandis que le polymère est à peine fondu. La température étant un paramètre critique, il convient de la maîtriser.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

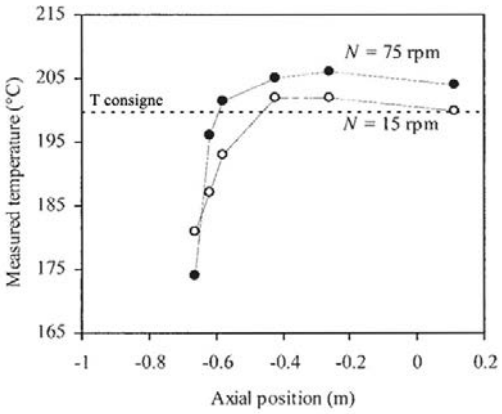


Figure I-11 Evolution de la température d'un PP homopolymère + 0,05 %m DHBP le long d'une extrudeuse bi-vis co-rotative à (○) 15 et (●) 75 tours par minute. Berzin, Vergnes et al., 2006[7]

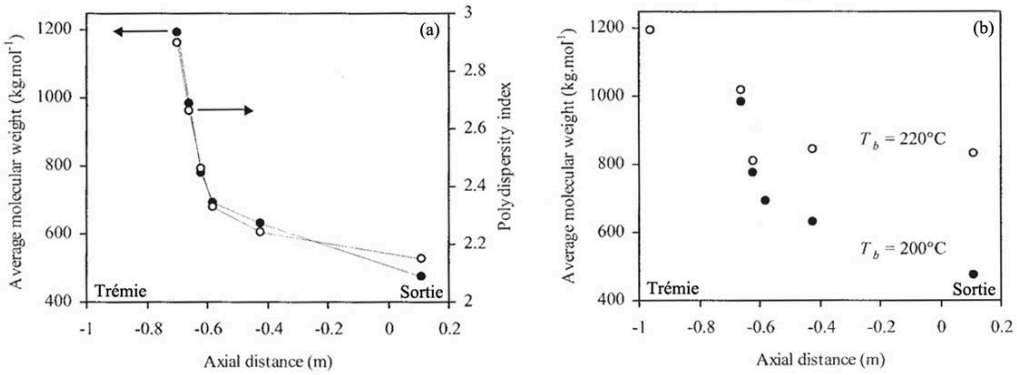


Figure I-12 (a) Evolution de la masse molaire d'un PP homopolymère + 0,05 %m DHBP le long d'une extrudeuse bi-vis co-rotative et (b) pour deux températures de consigne différentes. Berzin, Vergnes et al., 2006[7]

2.2.6. Impact sur les propriétés mécaniques du PP

On imagine assez facilement que de telles modifications des propriétés rhéologiques et moléculaires ne peuvent rester sans conséquences d'un point de vue mécanique[30]. Les propriétés mécaniques du PP sont intimement liées à la longueur de ses chaînes. Par exemple, Azizi, Ghasemi et al.[16,18] constatent que l'allongement à la rupture d'un PP est divisé par 40 dès l'introduction de 0,6 %m de peroxyde de DCP.

2.2.7. Effet des peroxydes en présence de polyéthylène

2.2.7.a. *Présence de PE dans les formulations de PP*

Les propriétés au choc du PP homopolymère sont particulièrement mauvaises (faible résilience et fragilité à température ambiante) et il n'est pas rare de trouver des résines commerciales nommées « PP copolymère » qui contiennent une fraction, parfois importante, d'α-oléfines comme l'éthylène (C2)[30]. Le copolymère peut être statistique ou à blocs comme illustré sur la Figure I-13. Le copolymère statistique présente des séquences éthylène placées plus ou moins aléatoirement dans la chaîne PP qui

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

constituent des irrégularités et qui perturbent la cristallinité du polymère[31]. Ainsi, les propriétés thermiques sont différentes selon le type de copolymérisation. Par exemple, un PP-co-éthylène statistique ne possède qu'une seule température de fusion située entre celle du PP pur et celle du PE pur, soit autour de 160 °C[32] Cette température de fusion dépend de la fraction d'éthylène. Pour le copolymère à bloc, si les enchaînements d'éthylène sont suffisamment longs, on peut observer deux pics de fusion. Un premier à une température autour de 125 °C correspondant aux sections PE et un second vers 170 °C propre au PP (+/- 10 °C selon la tacticité). Sun, Yu et al.[33] ont observé que les copolymères blocs PP-co-PE pouvaient aussi contenir une part de PP-co-éthylène statistique.

Les propriétés mécaniques des formulations de PP avec de l'éthylène par rapport aux PP purs sont généralement une résistance au choc accrue, une contrainte maximale de traction moindre et un module d'élasticité moindre. Par contre, l'allongement à la rupture dépend de la morphologie du matériau, il reste similaire à celui du PP pour un copolymère statistique présentant une seule phase et est légèrement plus faible dans le cas de copolymères blocs présentant une morphologie à deux phases distinctes.

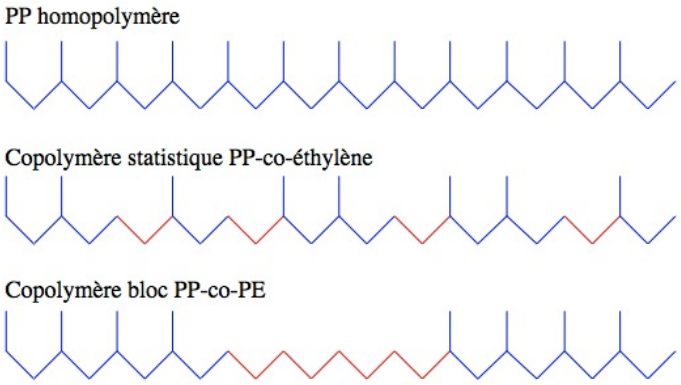


Figure I-13 Représentation schématique de PP isotactique (i-PP) homopolymère et de copolymères

2.2.7.b. *Effet particulier des peroxydes sur le PE*

Bien que le polypropylène et le polyéthylène aient une structure chimique relativement proche, leur comportement devant un radical RO° est très différent. Comme montré sur la Figure I-14, le captage d'un atome d'hydrogène de la chaîne alkyle du PE ne donne pas lieu à une β-scission comme pour le PP mais à la création d'une liaison covalente entre deux molécules. Quand deux sites réactifs de deux molécules de PE voisines sont suffisamment proches ils peuvent se combiner. Selon où se situent les sites réactifs, on peut obtenir soit un réseau tridimensionnel réticulé, soit si le site réactif se trouve en fin de chaîne, un branchement. La réticulation et le degré de branchement seront plus ou moins fort selon la quantité de peroxyde et les conditions de température. Toutefois, Berzin a constaté que dans le cas d'un copolymère PP-co-PE[2], la phase polyéthylène subissait préférentiellement des branchements plutôt qu'une réticulation généralisée. De plus, il faut noter qu'un PE réticulé perd son caractère thermoplastique, il devient thermodurcissable ! Dans le secteur du recyclage notamment, on cherche à minimiser cette réaction pour conserver une facilité de mise en œuvre. A l'inverse, on va chercher à la créer et à la contrôler pour enrober des câbles électriques ou produire des tuyaux flexibles.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

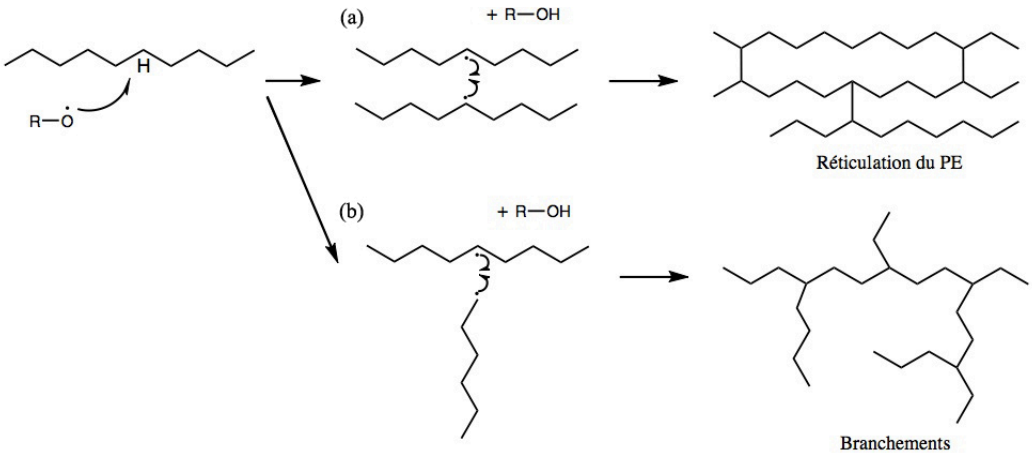


Figure I-14 Mécanismes de (a) réticulation et (b) branchement du polyéthylène

2.2.7.c. *Effet des peroxydes sur les propriétés rhéologiques de formulations PP contenant du PE*

Le comportement du polyéthylène au peroxyde est différent de celui du PP et se traduit par un comportement rhéologique caractéristique. La création d'un réseau tridimensionnel ou de branchements a pour effet d'augmenter de manière très importante la masse molaire du PE. Ceci est illustré dans la Figure I-15 (a) pour un copolymère bloc PP-co-PE (contenant 7 % en masse de PE). On voit que l'extrusion réactive avec un peroxyde entraîne une nette augmentation de η* aux faibles taux de cisaillement. Par ailleurs, la viscosité complexe aux hauts cisaillements est quand à elle toujours diminuée à mesure que le taux de peroxyde augmente. Aux forts taux de cisaillement, c'est le comportement de la phase la plus fluide qui gouverne. Malgré la présence de polyéthylène dans les copolymères blocs PP-co-PE, l'effet du peroxyde restera majoritairement « fluidifiant » et il n'y a pas de réticulation généralisée du matériau[2].

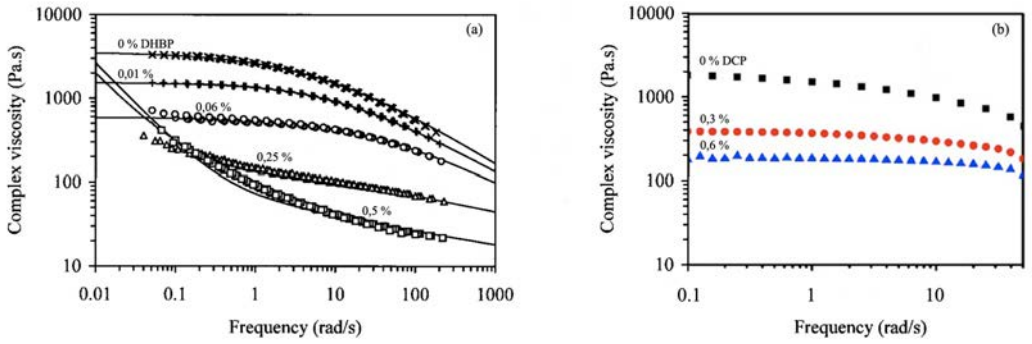


Figure I-15 Courbes de viscosité complexe (a) d'un copolymère bloc PP-co-PE pour différents taux de DHBP, Berzin, Vergnes et al., 2001[2] et (b) d'un copolymère statistique PP-co-éthylène pour différents taux de DCP. Fan, Feng et al., 2013[34]

Pour le copolymère statistique à faible fraction d'éthylène, on n'observe pas non plus de réticulation mais plutôt une forte chute de viscosité (Figure I-15 (b)) qui est parfois accompagnée d'une franche modification de cristallinité. Fan, Feng et al.[34] proposent que les radicaux attaquent préférentiellement l'hydrogène du carbone tertiaire voisin

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

de l'unité éthylène, conduisant à une scission de la molécule. Les unités d'éthylène se retrouvent donc principalement en fin de chaîne. Cela augmente la régularité des enchaînements d'unités propylène et entraîne une évolution des propriétés cristallines.
Dans le cas de copolymères statistiques PP-co-éthylène avec des taux d'éthylène plus importants, il est possible d'assister à une réticulation ou à des branchements. En effet, la probabilité qu'un radical au niveau d'une unité éthylène soit à proximité d'une autre unité éthylène est plus grande et on peut assister à la création de liaisons covalentes entre les molécules (Figure I-14).
Ainsi, on peut conclure que c'est le rapport éthylène/propylène et le type d'enchaînement des unités éthylène et propylène du copolymère qui va déterminer si l'extrusion réactive avec des peroxydes diminue ou augmente la viscosité du produit[21].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3. Modification des propriétés au choc de formulations à base de polypropylène par addition d'élastomères thermoplastiques

Nous venons de voir qu'il est très courant de palier à la faible résilience du polypropylène homopolymère en le polymérisant avec de l'éthylène. Toutefois, cette technique ne permet pas d'atteindre la résilience nécessaire à une application dans l'automobile. Une des stratégies consiste à ajouter au PP un élastomère thermoplastique (TPE) qui possède une température de transition vitreuse largement inférieure à 0 °C.

3.1. Propriétés et utilisation des élastomères thermoplastiques

3.1.1. Définition d'un élastomère thermoplastique

La caractéristique d'un élastomère est qu'il peut être étiré jusqu'à au moins deux fois sa taille initiale et retrouver sa forme une fois la contrainte relâchée. Beaucoup d'élastomères sont en fait des réseaux tridimensionnels issus de la réticulation de molécules linéaires ou branchées (vulcanisation). L'élastomère thermoplastique, lui, n'est pas réticulé. Les TPE sont des copolymères à blocs ou multi-blocs d'au minimum deux polymères[35] non miscibles. Les copolymères qui constituent les TPE peuvent avoir différentes formes telles que représentées sur la Figure I-16 avec « AAAA » les segments rigides semi cristallins et « BBBB » les segments souples caoutchouteux.

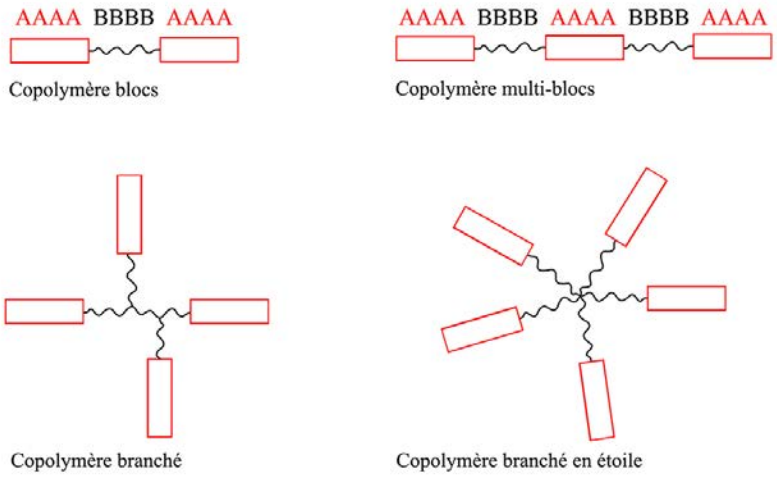


Figure I-16 Représentation schématique des copolymères aux propriétés élastomères (en rouge les segments de polymère rigide et en noir les segments de polymère souple.

Le caractère tridimensionnel des élastomères réticulés (ou vulcanisés) est assuré par des liaisons chimiques, des ponts covalents entre les chaînes que l'on appelle des nœuds de réticulation. A l'inverse, le caractère tridimensionnel des élastomères thermoplastiques provient de l'existence de zones « dures » cristallines. Elles proviennent des segments semi cristallins du copolymère qui sont suffisamment proches pour

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

s'arranger entre eux et cristalliser. On assiste alors à la création d'îlots semi cristallins qui lient entre eux les parties amorphes où sont enchevêtrés les segments souples à l'état caoutchoutique (T > Tg). La cristallisation mettant en jeu des interactions physiques réversibles, il suffit de chauffer le matériau au dessus de la température de fusion des zones rigides pour pouvoir les transformer facilement par extrusion et injection. On peut citer parmi les TPE les plus courants l'EPR (Ethylène Propylène Rubber), le SBS (Styrène Butylène Styrène) ou les TPU (polyuréthanes TP).

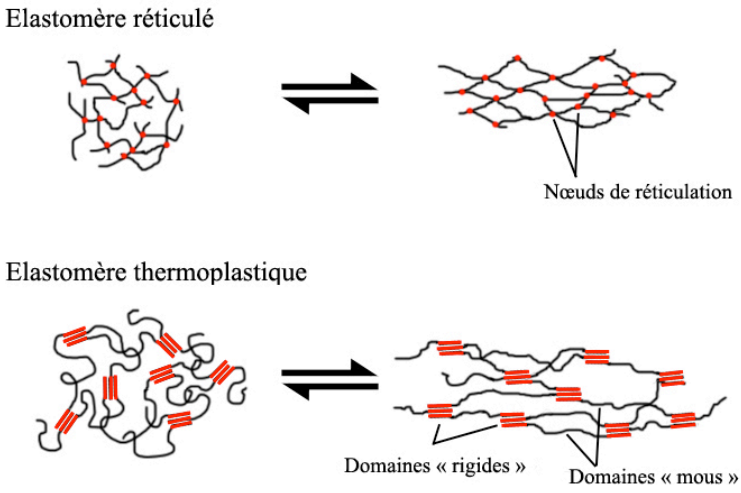


Figure I-17 Schématisation du caractère élastique d'un élastomère réticulé et d'un TPE

Les propriétés des élastomères thermoplastiques sont intimement liées à la nature même de ce type de matériau. Tandis que la déformabilité est assurée par les segments mous amorphes, la cohésion générale est assurée par les segments rigides semi cristallins. Pour un élastomère de polyester, on voit sur la Figure I-18 que les propriétés mécaniques finales sont fonction de la proportion de segments rigides. Le module de traction (module d'Young) et la contrainte maximale augmentent avec la fraction de blocs rigides.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

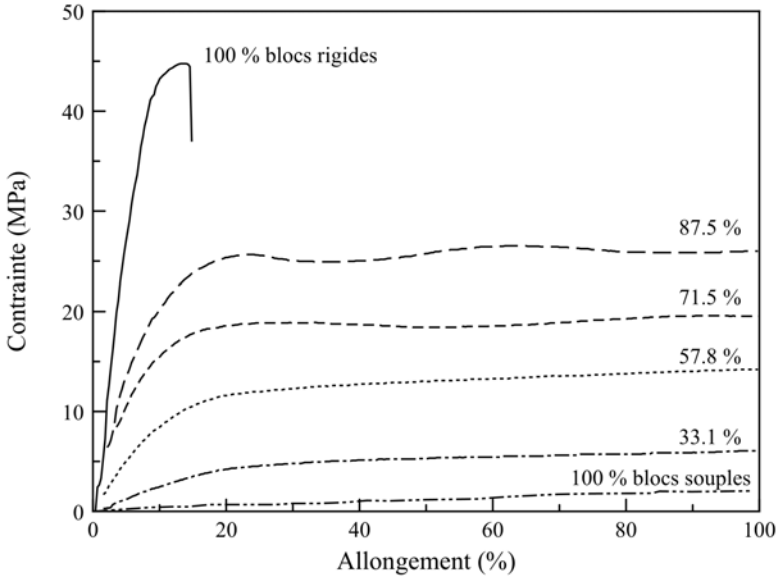


Figure I-18 Contrainte de traction en fonction de l'allongement pour un élastomère de polyester avec différentes fractions de segments rigides. Cella, 1973[36]

3.1.2. Utilisation des TPE comme agents de compatibilisation

L'utilisation de copolymères blocs pour compatibiliser des mélanges de polymères immiscible est largement répandue. Par exemple, le copolymère bloc d'éthylène-co-propylène (EPR) est très fréquemment employé dans le cadre du mélange physique binaire de polypropylène et de polyéthylène. Bien que leur immiscibilité soit encore débattue, la chute des propriétés comme l'allongement à la rupture ou le choc est très marquée lorsque ces deux résines sont mélangées. La Figure I-19 montre clairement l'intérêt de l'EPR dans ce type de systèmes où on voit que la perte d'allongement à la rupture induite par la présence de PEHD est nettement moins marquée en présence d'EPR. Le mode d'action de l'EPR dans ce système PP/PEHD peut être étendu à d'autres systèmes immiscibles comme les mélanges binaires de PP/polystyrène (PS)[37] ou PS/EPR[38]. Le mode d'action du copolymère bloc comme agent de compatibilisation est schématisé dans la Figure I-20.

Les segments AAAA du copolymère A-co-B sont miscibles avec la phase majoritaire de type A et, inversement, les segments BBBB sont miscibles avec la phase dispersée de type B. De fait, le copolymère va se situer à l'interface entre les deux phases et diminuer la tension interfaciale et même permettre un lien physique. Le matériau est alors bien plus homogène et cela se traduit d'un point de vue mécanique mais aussi rhéologique. Bien entendu, l'efficacité d'un copolymère dépend fortement de la nature du copolymère (statistique, à bloc…), de sa composition donnée par le ratio A/B, de la longueur des blocs et de la viscosité des constituants.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

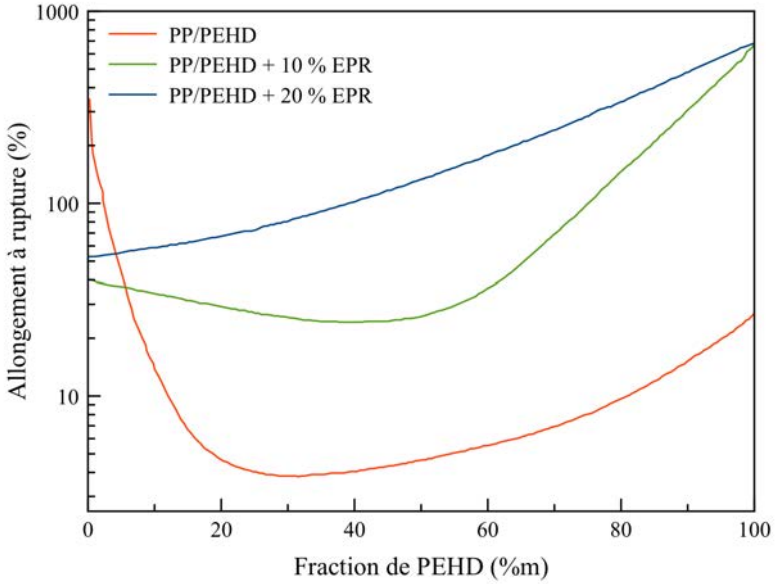


Figure I-19 Evolution de l'allongement à la rupture du mélange binaire PP/HDPE et des mélanges ternaires avec 10 et 20 %m de copolymère bloc éthylène-co-propylène. Nolley, Barlow et al., 1982[39]

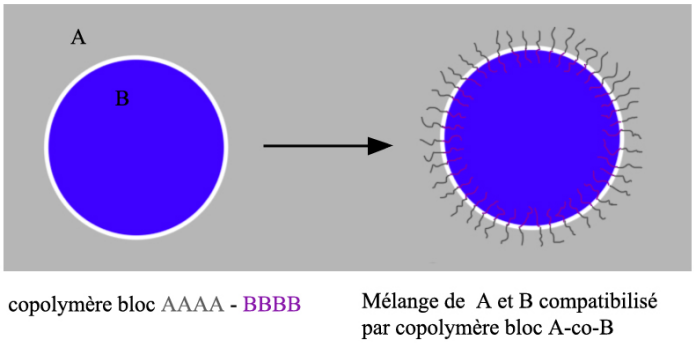


Figure I-20 Vue schématique de la compatibilisation de deux polymères immiscibles par un copolymère bloc

3.2. Mélanges PP/EPR pour les propriétés à l'impact

3.2.1. Morphologie des mélanges PP/EPR

3.2.1.a. *Immiscibilité thermodynamique du PP et de l'EPR*

Malgré leurs similitudes chimiques, le PP homopolymère et le copolymère éthylène-propylène ne sont pas tout à fait miscibles (il le sont cependant en dessous de 11 %m d'EPR) si bien qu'à l'état fondu, le mélange de ces polymères présente deux phases. L'équation I-14 relie l'énergie libre de mélange (ΔG_m) avec l'enthalpie de mélange (ΔH_m), l'entropie de mélange (ΔS_m) et la température en Kelvin (T).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad \text{(I-14)}$$

Pour que deux polymères soient miscibles il est nécessaire que leur énergie libre de mélange ΔG_m soit négative[40]. L'entropie de mélange ΔS_m est liée à la quantité d'arrangements moléculaires possibles pour chacun des constituants. Elle est d'autant plus faible que les molécules sont grandes. L'enthalpie de mélange ΔH_m correspond à la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre les composants sont répulsives, alors il faut fournir de l'énergie au système pour les mélanger. A l'inverse, si des affinités chimiques ou physiques existent, alors elle peut être négative. Dans le cas des polymères, ΔS_m est positif mais proche de zéro. Ainsi, pour que nos deux polymères soient miscibles, il faut que l'enthalpie de mélange ΔH_m soit négative. Quand ce n'est pas le cas, la phase minoritaire prend l'aspect d'une sphère, la disposition qui, pour un même volume, présente la plus faible surface. Comme illustré dans la Figure I-21, la morphologie d'un mélange binaire de PP homopolymère et d'EPR peut évoluer en fonction de la proportion de chaque polymère. La taille des particules d'EPR augmente avec le taux d'introduction jusqu'au moment où les deux phases cohabitent dans une morphologie co-continue. Puis, avec des taux d'EPR encore plus élevés il y a un changement de phase minoritaire, on assiste alors à la formation de particules de PP dans une matrice d'EPR.

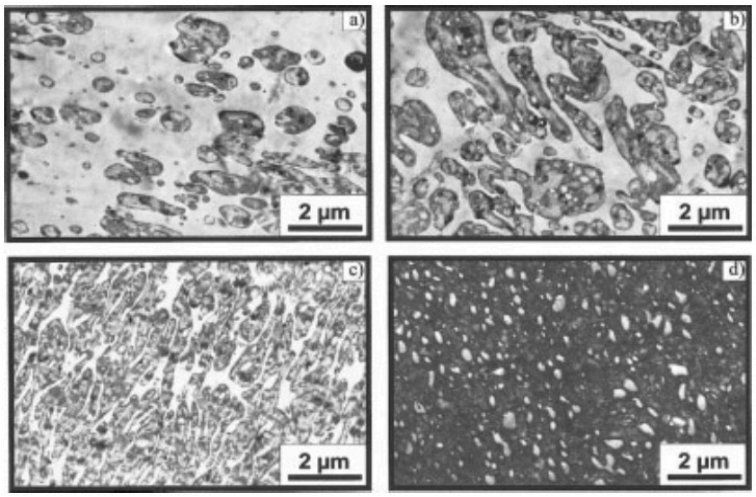


Figure I-21 Images de microscopie électronique en transmission d'un mélange PP/EPR à (a) 70/30 %m, (b) 50/50, (c) 30/70 et (d) 15/85. Kotter, Grellmann et al., 2006[41]

3.2.1.b. *Rupture des gouttes*

Un mélange hétérogène de polymères immiscibles présente deux phases se présentant souvent sous forme de sphères. L'application d'une contrainte de cisaillement au système (comme pendant l'extrusion ou l'injection) va avoir pour effet de déformer et dans certains cas bien particuliers, de scinder les sphères en deux plus petites. La rupture des gouttes schématisée dans la Figure I-22 a été étudiée très tôt par Taylor[42,43] pour des fluides Newtoniens dans des champs de cisaillement simple. Il a mis en relation le diamètre minimal possible d'une goutte avec la viscosité de chacune des phases, la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et la tension interfaciale. Cette relation est définie par l'équation I-15 où λ est le rapport de viscosité de la phase dispersée sur la matrice (l'équation I-16) et σ la tension interfaciale.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

$$D = \frac{4\sigma(\lambda + 1)}{\dot{\gamma} \cdot \eta_m \left(\frac{19}{4}\lambda + 4\right)} \quad \text{(I-15)}$$

$$\lambda = \frac{\eta^*_{particules}}{\eta^*_{matrice}} \quad \text{(I-16)}$$

Cette théorie de Taylor ne prévoit pas de possibilité de rupture de goutte pour des ratios de viscosité $\lambda > 2.5$, toutefois certains auteurs[44,45] ont pu la constater jusqu'à $\lambda = 4$ pour des mélanges polyéthylène / polyamide. L'influence du rapport de viscosité sur la morphologie des mélanges a été largement étudiée pour divers systèmes immiscibles[46,47]. Au delà de ce rapport $\lambda = 4$, les sphères sont en rotation continue et peuvent être assimilées à des particules solides[48].

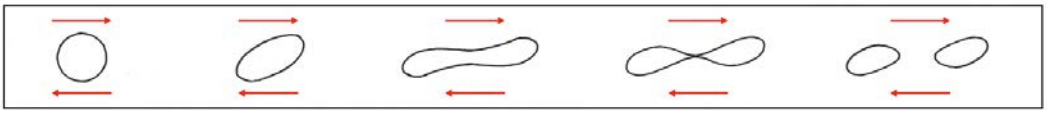


Figure I-22 Schématisation de la rupture d'une goutte de polymère dans un autre polymère, soumis à un champ de cisaillement

3.2.1.c. *Coalescence des gouttes*

Ainsi, la taille minimale des particules est définie par le rapport des viscosités et par l'intensité du cisaillement auquel le mélange est soumis. Toutefois, au delà de quelques pourcents de phase dispersée, les gouttes sont à proximité les unes des autres. Il arrive ainsi que les gouttes fusionnent, elles coalescent. La coalescence peut se découper en 4 étapes (Figure I-23) :

- Les deux gouttes se rapprochent
- Les gouttes sont déformées et la phase continue est expulsée de l'interface
- Rupture du film interfacial
- Union des gouttes



Figure I-23 Schématisation de la coalescence de deux gouttes de polymère

On peut distinguer deux conditions à l'origine de la coalescence. Le rapprochement des gouttes peut être l'effet d'un champ de cisaillement. C'est une coalescence dynamique, celle qui existe lors de la mise en œuvre des matériaux. Il peut aussi être le fait d'interactions de type Van der Waals, d'un mouvement Brownien ou encore de gravité. C'est une coalescence de type statique. Dans notre cas, les procédés de mise en œuvre utilisés (extrusion et moulage par injection) ne laissent que peu de place à la coalescence statique. La matière est soumise à un champ de cisaillement quasiment tout le temps où elle se trouve à l'état fondu. Les phénomènes de rupture et de coalescence ont été modélisés et peuvent être prédits.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

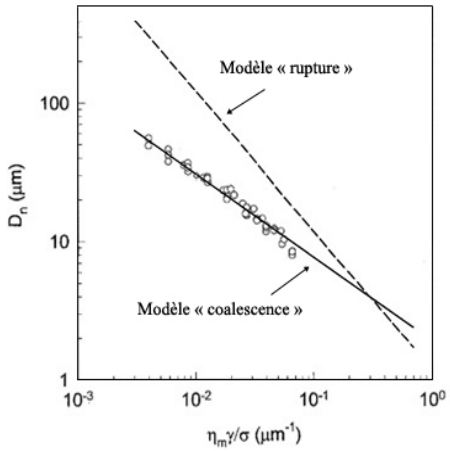


Figure I-24 Corrélation de mesures expérimentales de taille de gouttes avec le modèle de coalescence. Grizzuti et Bifulco, 1997[49]

Ainsi, Grizzuti et Bifulco[49] (Figure I-24) ont pu constater expérimentalement que la taille finale des gouttes (en concentration suffisante) soumises à un champ de cisaillement était déterminée par le phénomène de coalescence plus que par la rupture.

En résumé, la morphologie finale du mélange résulte donc d'un équilibre entre la rupture des gouttes puis finalement leur coalescence. Cet équilibre est majoritairement déterminé par le rapport des viscosités, les conditions de mise en œuvre (vitesse de cisaillement), la tension interfaciale et la concentration en phase dispersée puisque la proximité de deux gouttes favorise leur coalescence.

Nous verrons par la suite que la taille des particules d'EPR dans la matrice PP a une influence prépondérante sur les propriétés mécaniques et notamment à l'impact.

3.2.2. Mécanismes d'absorption de chocs des mélanges hétérogènes PP/EPR

Le PP possède une température de transition vitreuse entre 0 et 20 °C ce qui fait qu'il a un comportement plutôt « fragile » pour bon nombre de ses applications. L'ajout au PP d'un élastomère de type copolymère d'éthylène – propylène permet d'augmenter fortement la quantité d'énergie nécessaire à la rupture du matériau. Plusieurs mécanismes interviennent et cohabitent lors de la rupture suite à un choc (Figure I-25) :

1. Fissuration de la matrice « fragile », propagation de la fissure
2. Déformation plastique de la matrice[31,50]
3. Fissuration multiple au départ des particules d'EPR[51,52]
4. Cavitation à l'interface entre les particules d'EPR et la matrice PP[53]
5. Déformation plastique de l'interface, fibrillation[54,55]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

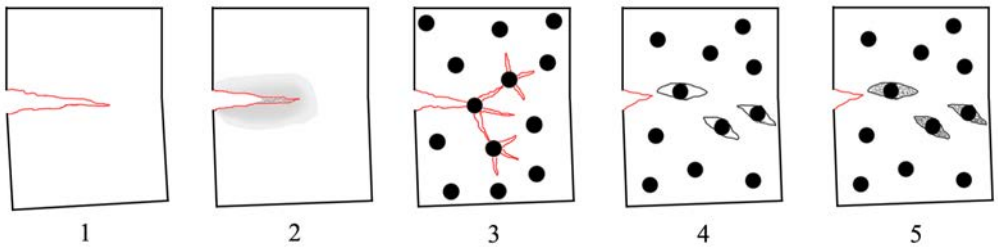


Figure I-25 Représentation schématique des différents mécanismes de rupture

De nombreux paramètres conditionnent les propriétés au choc en favorisant certains des comportements décrits ci-dessus. La connaissance du copolymère et des conditions de mise en œuvre est primordiale pour obtenir les propriétés à l'impact souhaitées.

3.2.3. Facteurs influençant les propriétés au choc des mélanges PP/EPR

3.2.3.a. *Influence de la masse molaire de la matrice PP*

Van Der Wal, Mulder et al.[50] ainsi que Grein, Bernreitner et al.[31] ont montré qu'une matrice PP de forte masse molaire est bénéfique pour l'absorption de l'énergie à l'impact. Plus la taille des chaînes de la matrice PP est importante, plus la densité des liaisons au sein et entre les lamelles cristallines augmente. Cela a pour effet d'augmenter la cohésion intra et inter cristalline et ainsi de favoriser la déformation plastique du matériau autour de la fissure initiale (type n°2 dans la Figure I-25) plutôt que de la laisser se propager.

3.2.3.b. *Influence de la taille des particules dispersées*

Les propriétés au choc du mélange PP/EPR sont majoritairement gouvernées par les particules de phase dispersée. Elles jouent entre autres le rôle d'initiateurs de craquelures mais aussi de site d'arrêt de celles ci. De plus, elles conditionnent la cavitation au sein du matériau et absorbent une partie de l'énergie élastique du choc avant de la transmettre à la matrice. La taille des particules d'élastomère est donc un paramètre fondamental pour les propriétés au choc des systèmes PP/EPR.
En général, le PP renforcé par des particules de petit diamètre est plus résistant à l'impact que celui renforcé par des particules de grand diamètre. Jang, Uhlmann et al.[53] ont observé l'existence d'un diamètre critique de 0,5 µm à partir duquel la rupture par propagation de craquelures se produit aux dépends d'une déformation ductile de la matrice. Ce changement de mode de rupture s'accompagne d'une chute de la quantité d'énergie absorbée et fragilise le matériau.

3.2.3.c. *Influence du type d'EPR*

Tan, Li et al.[56] ont étudié deux EPR très similaires d'un point de vue chimique mais présentant un comportement au choc radicalement différent. Leurs masses

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

moléculaires ainsi que leur rapport éthylène/propylène sont identiques. Des analyses par résonnance magnétique nucléaire (RMN) et de distillations fractionnées suivies de DSC ont montré que les EPR présentaient des différences de structure. Celui qui montrait le meilleur comportement au choc possédait une fraction nettement plus importante de segments de type « blocs » d'éthylène et de propylène. Le second EPR était majoritairement constitué de copolymère statistique.

La longueur des blocs de propylène du copolymère bloc éthylène-propylène est donc un paramètre crucial. Ce sont ces blocs de propylène qui vont s'enchevêtrer avec les molécules de PP de la matrice et ainsi créer l'interphase entre la phase dispersée d'élastomère et la phase continue de PP. La cohésion de l'interface est d'autant plus importante que la profondeur et la densité d'enchevêtrement est importante.

De plus, si les segments de propylène du copolymère sont suffisamment grands, il seront à même de co-cristalliser avec le PP de la matrice. Cet effet a été observé par Zhang, Shangguan et al.[57] et est illustré dans la Figure I-26 où l'on voit que le pic de cristallisation des blocs de propylène du copolymère disparaît complètement une fois ce dernier mélangé avec 10 % en masse de PP homopolymère. Le décalage de quelques degrés vers les basses températures du pic de cristallisation du PP observé pour le mélange est caractéristique d'une co-cristallisation.

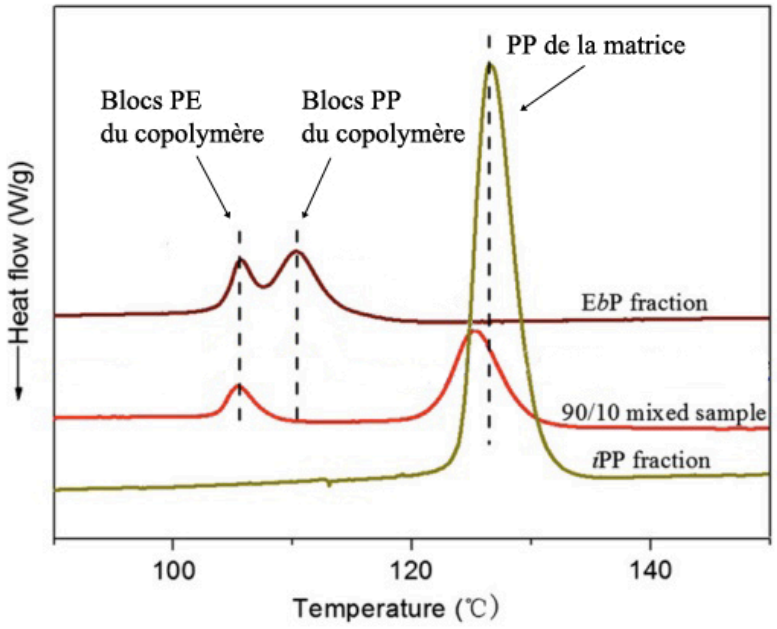


Figure I-26 Courbes de DSC d'un PP homopolymère, d'un copolymère à bloc d'éthylène et de propylène et de leur mélange. Zhang, Shangguan et al., 2010[57]

Pour résumer, un copolymère statistique d'éthylène-propylène en phase dispersée dans du PP renforce les propriétés au choc du matériau par des phénomènes de cavitation et de dispersion des contraintes. Toutefois, la faiblesse de l'interface entre les particules d'EPR et la matrice limite la dissipation d'énergie. La présence de blocs de propylène dans le copolymère entraine la création d'une interphase et donc une excellente adhésion entre la phase dispersée et la matrice. Devant une sollicitation au choc, cette adhésion va favoriser l'absorption d'énergie par déformation plastique de l'interface[55] et limiter fortement la propagation d'une fissure (type n°5 dans la Figure I-25).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Par ailleurs, Fan, Zhang et al.[58] explique que la présence de copolymère statistique d'éthylène-propylène suffit pour l'obtention de bonnes propriétés à l'impact à température ambiante. Par contre, aux basses températures ($T < Tg_{PP}$), il est préférable que l'EPR possède une partie de copolymère bloc ou segmentée d'éthylène-propylène pour bénéficier de l'effet compatibilisant des blocs EEEE-PPPP.

3.2.3.d. *Influence du rapport Ethylène/Propylène de l'EPR*

Dans le cas d'un copolymère E-P bloc :

Kim et Michler[54,55] ont étudié le comportement au choc d'un mélange PP/EPR bloc et ont observé puis schématisé l'effet du taux d'éthylène dans le copolymère. Comme représenté sur la Figure I-27, pour 6 %mol d'éthylène, l'éthylène s'organise au sein d'un nodule de polyéthylène semi cristallin et est enrobé d'une écorce d'éthylène-propylène caoutchoutique tandis que pour 21 %mol d'éthylène, on observe la création de plusieurs nodules de PE au sein d'une seule et même enveloppe d'éthylène-propylène caoutchoutique. Ces différences de morphologies ont leur importance puisque lorsqu'une contrainte est appliquée suffisamment rapidement, comme suite à un impact, on assiste à la création d'un vide entre le cœur de PE et l'écorce d'éthylène-propylène caoutchoutique. C'est la cavitation. La multiplication des cœurs de PE induit une multiplication des points de cavitation et donc une meilleure absorption d'énergie.

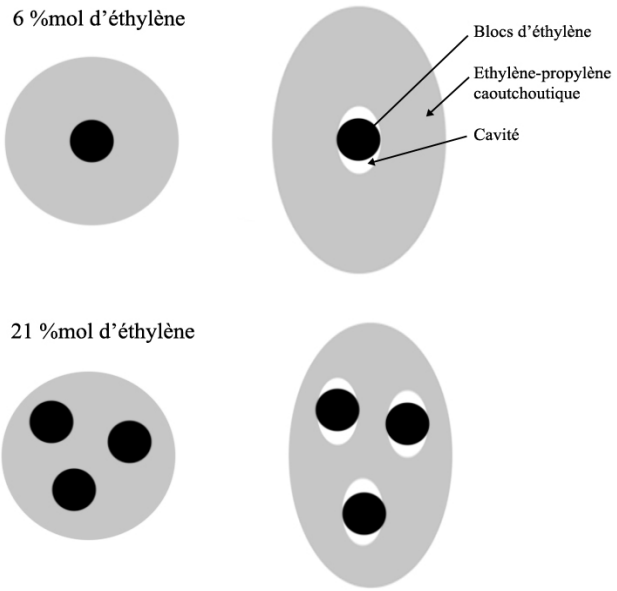


Figure I-27 Illustration de la cavitation simple et multiple au sein d'une particule de copolymère à bloc d'éthylène-propylène pour deux fractions d'éthylène. D'après Kim et Michler, 1998[54]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Dans le cas d'un copolymère E-P statistique :

En raison de leur constitution fortement irrégulière, les copolymères statistiques d'éthylène-propylène dont le ratio molaire E/P est proche de 1 peuvent difficilement cristalliser. C'est seulement en s'écartant de cet équilibre, lorsqu'un des deux constituant devient suffisamment majoritaire qu'il est possible de voir apparaître une certaine cristallinité de ce constituant[59].
Nitta, Shin et al.[60] ont montré que la fraction de propylène dans un copolymère statistique d'éthylène-propylène entrainait d'importantes différences de miscibilité avec une matrice de PP. Par exemple, ils mettent en évidence qu'à partir de 84 %mol de propylène (ratio E/P = 0,2) dans le copolymère, la vitesse de croissance des sphérolites de la matrice PP est fortement réduite. C'est le témoignage d'une perturbation de la cristallisation du PP, où les segments riches en propylène du copolymère sont intégrés aux lamelles cristallines de la matrice PP. En deçà de ce ratio E/P = 0,2 et quelle que soit la quantité de copolymère introduite, la cristallisation de la matrice PP n'est pas perturbée. Ceci implique donc que les domaines de copolymère et de PP homopolymère étaient déjà séparés à l'état fondu, signe d'une grande immiscibilité.

Pour des EPR composés majoritairement d'éthylène (E/P > 1), Kim observe que la taille des particules n'est pas influencée par l'évolution de la proportion d'éthylène/propylène. Un exemple de ses observations est présenté sur la Figure I-28, où on ne distingue pas d'évolution significative de la taille des gouttelettes. Il constate tout de même que la résistance à l'impact du matériau est améliorée d'environ 30 % en augmentant la proportion de propylène dans le copolymère de 27 à 43 %m. Ceci s'explique par l'amélioration de l'interface matrice/particule, favorisée par l'affinité entre les enchaînements propylène du copolymère et la matrice PP.

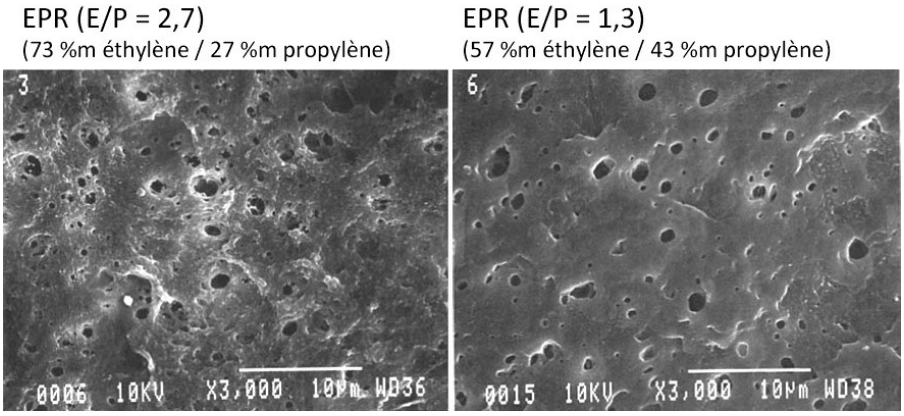


Figure I-28 Clichés MEB de mélanges PP/EPR pour deux EPR au ratio E/P différent et au rapport de viscosité identique. D'après Kim et Do, 1993[61]

Plus généralement, dans les copolymères parfaitement statistiques, le ratio E/P va surtout influer sur la température de transition vitreuse et par conséquent sur la déformabilité des particules dispersées. C'est un des paramètres majeurs qu'il convient de maîtriser puisqu'il va déterminer la gamme de température d'utilisation du matériau final.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.3.e. *Influence du rapport de viscosité PP/EPR*

Nous avons vu précédemment que la taille des particules dispersées conditionne les propriétés au choc du mélange PP/EPR et que la taille des particules d'EPR résulte d'un équilibre entre leur rupture et leur coalescence lorsque le matériau fondu est soumis à un champ de cisaillement. Or, c'est en grande partie le rapport de viscosité entre les deux phases (λ), (équation I-15, paragraphe 3.2.1) qui régit la taille minimale que peuvent atteindre les gouttes d'EPR, et ce, plus encore que l'affinité entre les deux phases[62]. Très tôt, Karam et Bellinger[63] ont étudié l'effet du rapport de viscosité sur la rupture de gouttes de liquides immiscibles soumis à un champ de cisaillement. Comme illustré dans la Figure I-29, il existe une taille minimale que peut prendre la phase dispersée. La forme en « U » de la courbe suggère l'existence de deux gammes de rapport de viscosité où la rupture n'est plus possible. Par ailleurs, on distingue aussi très nettement l'influence de la tension de surface. Il est d'autant plus simple pour la goutte d'être entrainée et déformée par la matrice qui s'écoule autour d'elle que l'affinité entre les phases est importante. Finalement, Wu[47] conclut que l'obtention de la taille minimale de particule est favorisée pour un rapport λ proche de 1 pour de nombreux systèmes immiscibles comme le mélange PP/PE.

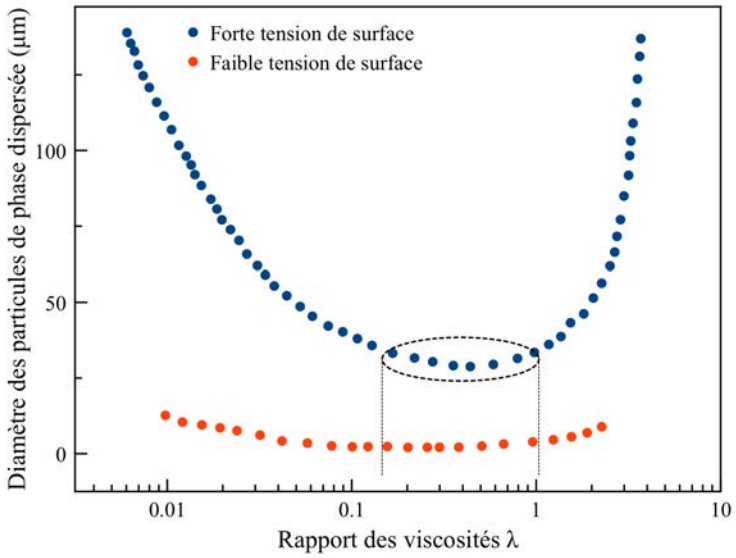


Figure I-29 Illustration de la dépendance du diamètre des particules de phase dispersée en fonction du rapport des viscosités pour deux systèmes aux tensions de surface différents. D'après Karam, 1968[63]

La Figure I-30 donne une idée assez précise de l'évolution de la morphologie en fonction du rapport de viscosité λ pour le mélange PP/EPR 80/20[61]. Il apparaît très clairement que l'augmentation de la viscosité de l'EPR donne lieu à des nodules dispersés d'EPR de plus grand diamètre. Inexorablement, l'augmentation de la taille des gouttes d'EPR s'accompagne de l'augmentation de la distance inter-particulaire. Plusieurs auteurs[51,59,64,65] ont montré que la distance inter-particulaire est un paramètre important qui conditionne le comportement au choc d'un matériau. Plus elle est grande, moins le matériau aura de facilité à se déformer de manière ductile. De plus, on sait que la surface de contact entre la matrice et les particules est d'autant plus

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

faible que les particules sont grosses. Inévitablement, l'énergie dissipée par la cavitation de l'interface évolue inversement à la taille des particules.

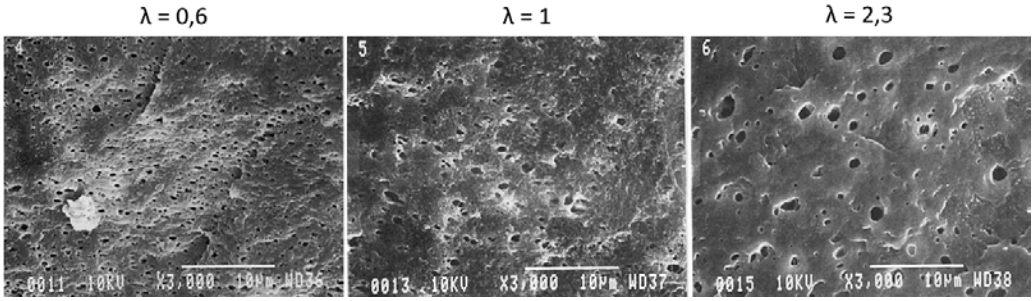


Figure I-30 Clichés MEB de mélanges PP/EPR aux rapports de viscosité différents. D'après Kim et Do, 1993[61]

3.2.3.f. *Influence du procédé d'extrusion*

Tout comme le rapport de viscosité, le procédé d'extrusion joue un rôle important sur la morphologie (taille des nodules). Les champs de cisaillement très élevés induits par le passage de la matière dans les éléments de vis favorisent la rupture des particules et ont tendance à affiner la morphologie. Puis, en sortie d'extrudeuse, la disparition des forces de cisaillement est suivie assez rapidement par le refroidissement de la matière et sa cristallisation. La morphologie est alors figée. L'équation I-15 présentée dans le paragraphe 3.2.1 permet d'évaluer l'effet du cisaillement sur la morphologie mais les études disponibles[45,66–68] ne permettent pas d'établir de manière certaine un lien direct entre les conditions d'extrusion (vitesse de rotation, éléments de vis et température) et la taille des particules de la phase dispersée. Néanmoins, le modèle de Serpe[45] peut permettre d'estimer le diamètre de la phase dispersée (D) à partir de l'équation I-17 :

$$D = \frac{\sigma}{\dot{\gamma} \cdot \eta_b} \cdot \frac{\left(\frac{\eta_d}{\eta_m}\right)^k}{\left(1 - 4(\varphi_d \cdot \varphi_m)\right)^{0,8}} \qquad \text{(I-17)}$$

Avec σ la tension interfaciale, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, η_b, η_m et η_d les viscosités du mélange, de la phase continue et de la phase dispersée respectivement. φ_d représente la fraction massique de phase dispersée et finalement k valant 0,84 si $\eta_d > \eta_m$ et -0,84 si $\eta_d < \eta_m$. Bassani et Pessan[68] ont même constaté qu'il n'y a pas de différence significative de la taille des particules de SEBS (copolymère à blocs de styrène/éthylène-butylène/styrène) dans une matrice PP entre une extrusion à 100 et une extrusion à 250 tours par minute. Il conviendrait selon lui de se placer à des vitesses plus élevées pour en observer l'effet. Toutefois, les progrès des moyens d'extrusion permettent aujourd'hui d'atteindre des vitesses supérieures à 1000 tours par minute, de quoi obtenir de nouveaux éléments de réponse.

Cependant, les polyoléfines sont sensibles aux hauts cisaillements et aux hautes températures. Ainsi, une sollicitation thermomécanique trop importante pourrait avoir des effets néfastes en terme de viscosité et de propriétés mécaniques en donnant lieu à de la beta scission (PP et EPR) et à de la réticulation (PE et EPR)[25,26,69].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.4. Impact de l'addition d'EPR sur la rhéologie à l'état fondu

Les propriétés rhéologiques à l'état fondu d'un mélange de PP et de copolymère d'éthylène-propylène peuvent être très diverses. Elles dépendent de plusieurs paramètres comme :

- les propriétés rhéologiques de chacune des deux phases (relatives aux masses moléculaires)
- l'affinité phase dispersée/matrice (miscibilité)
- le type de copolymère (bloc ou statistique)

La loi de mélange en viscosité présentée dans l'équation I-9, paragraphe 2.1.4 qui s'appliquait parfaitement pour les polymères miscibles ne s'applique plus dans le cas de mélanges de polymères immiscibles comme le PP/EPR. En effet, l'enchevêtrement des molécules entre elles est propre à chaque phase (PP ou EPR). Il n'est pas possible de considérer le matériau « composite » comme un matériau homogène et cette loi ne s'applique plus. De nombreuses études ont montré que le comportement rhéologique des mélanges immiscibles présentait une déviation négative, parfois importante, vis à vis d'une simple loi de mélanges, définie par l'équation I-18.

$$log(\eta) = \varphi_A \cdot log(\eta_A) + \varphi_B \cdot log(\eta_B) \quad \text{(I-18)}$$

Avec η, η_A et η_B les viscosités du mélange, du constituant A et du constituant B respectivement. φ_A et φ_B représentent les fractions massique de chaque constituant. Cette déviation négative se traduit par une viscosité expérimentale bien plus faible que celle prédite par la loi de mélanges. Zhao et Macosko[70] ont compilé les systèmes de polymères présentant une telle déviation. On trouve parmi eux les couples PEHD/PS, PMMA/PS, PEHD/PP, PP/PS, PC/PS et évidemment le PP/EPR. La raison de cette viscosité anormalement faible est due à la nature hétérogène de ces mélanges et à leur incompatibilité. Lorsqu'une déformation en cisaillement est appliquée, on assiste à des glissements aux parois (de l'outillage de mesure) et surtout à l'interface entre les domaines[71]. A l'inverse, si l'interface est forte, alors les propriétés rhéologiques seront plus proches de celle prédite par l'équation I-18. C'est le cas, par exemple, avec un copolymère EPR qui possède un taux de propylène élevé. Comme nous avons vu précédemment, l'enchevêtrement des séquences de propylène avec les macromolécules de la matrice de PP entraine la création d'une interphase robuste qui permet la continuité des efforts de cisaillement entre les phases. Il en résulte alors une viscosité plus élevée telle que représentée sur la Figure I-31, caractéristique d'un mélange aux propriétés homogènes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

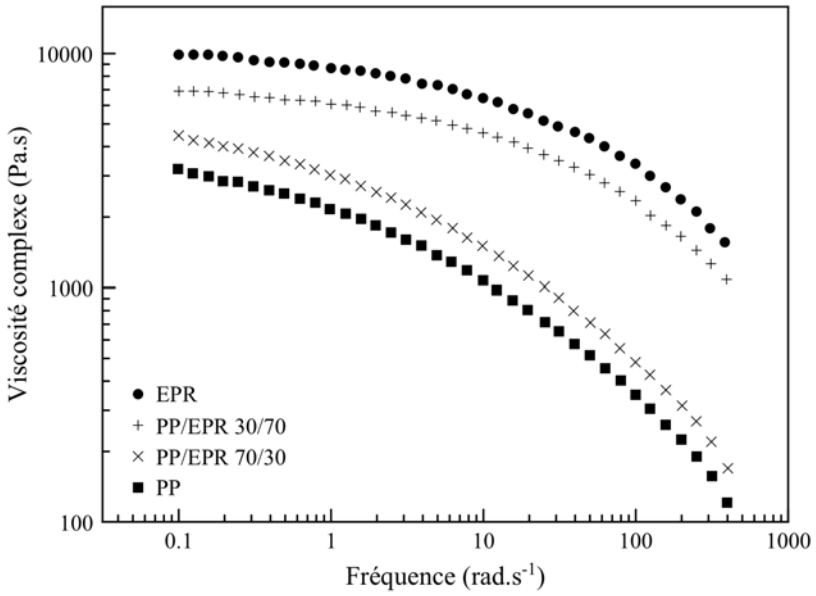


Figure I-31 Courbes de viscosité d'un PP homopolymère, d'un EPR statistique (59 % propylène) et de leurs mélanges. D'après Yazdani-Pedram, Quijada et al., 2003[71]

3.2.5. Impact sur la viscoélasticité à l'état solide

Après la mise en œuvre du mélange de polymère fondu, par exemple en injection, la chute de température permet la cristallisation des phases cristallines de la matrice PP. Il en est de même pour les parties cristallines de la phase dispersée (si elle en contient). Cette transition de phase se traduit par une franche rigidification du système. Le matériau devient « solide ». A ce moment, les propriétés rhéologiques sont bien différentes de celles observées à l'état fondu, avec une augmentation très importante du module élastique. La Figure I-32 montre l'impact de l'addition d'une phase dispersée d'EPR sur les propriétés rhéologiques en fonction de la température. La présence d'EPR dans le système donne lieu à l'apparition d'un second pic de tangente δ situé aux alentours de -50 °C. Il s'agit de la relaxation α propre à l'EPR contenu dans la phase dispersée. Comme cela a été mentionné au paragraphe 2.1.2, cette relaxation α peut être reliée à quelques degrés près à la transition vitreuse observée par calorimétrie. La présence de deux pics de transition α est synonyme d'un mélange biphasé. De plus, on peut constater que l'ajout d'EPR entraine un décalage du pic de T_α du PP d'environ 10 °C vers les basses températures. Ceci est le témoignage d'un certain nombre d'interactions entre la matrice PP et la phase dispersée qui, dans ce cas particulier, peut être expliqué par une miscibilité partielle des segments amorphes des deux composants[72]. Notons qu'une miscibilité totale des deux phases aurait entrainé la fusion des deux pics au sein d'un seul, situé à une température intermédiaire. Comme nous avons vu précédemment, plusieurs paramètres d'ordre moléculaires (type de copolymère, rapport éthylène/propylène) peuvent influer sur la miscibilité PP/EPR. Celle-ci peut ainsi être évaluée par l'étude du facteur d'amortissement, tangente δ.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

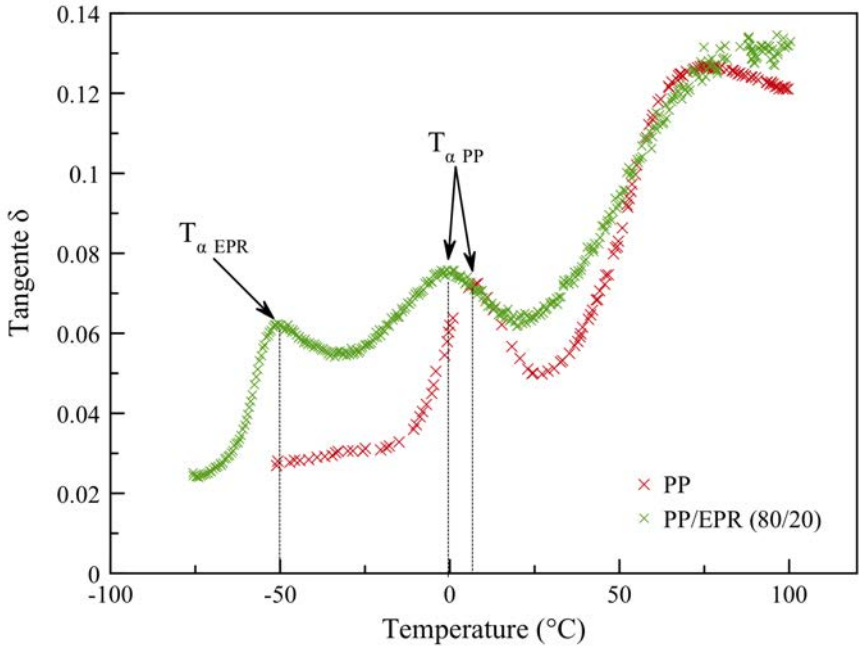


Figure I-32 Courbe type d'analyse mécanique dynamique en flexion pour une éprouvette de PP/EPR statistique injectée, mesurée à 10 % de déformation et 6,28 rad.s^{-1}

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4. Conclusion de l'étude bibliographique

Dans un contexte d'économie des ressources et de l'énergie, les préconisations pour le secteur automobile en terme de recyclage et d'allègement des structures ont favorisé l'essor des résines thermoplastiques. Cependant, bien que les plastiques de type polypropylène soient utilisés de longue date, les exigences envers les matériaux évoluent en même temps que la technicité des modèles. Aussi, de gros efforts ont été réalisés pour pouvoir proposer des matériaux possédant les propriétés souhaitées.

Dans un premier temps, on retrouve parmi ces propriétés la fluidité. C'est ce qui détermine majoritairement la quantité d'énergie nécessaire à la mise en forme du produit ainsi que le temps de cycle. En effet, un PP fluide s'écoule beaucoup plus facilement dans le moule et demande nettement moins de pression pendant l'injection, d'où une consommation électrique optimisée. Toutefois, la viscosité d'un polymère est fortement dépendante de la taille des molécules le constituant. Lorsque le polymère est à l'état fondu, les macromolécules s'enchevêtrent sous forme d'une pelote. Ainsi, de longues chaînes donnent lieu à un enchevêtrement complexe qu'il est plus difficile de démêler. Donc le contrôle de la fluidité d'un polymère se fait à l'échelle moléculaire. Une technique très largement employée pour contrôler la taille des molécules de PP est l'extrusion réactive assistée d'un peroxyde. Cette molécule réactive est capable de couper les chaînes de PP par un phénomène de **β**-scission. Cependant, l'utilisation de peroxydes a des aspects négatifs car elle dégrade aussi les propriétés mécaniques, parfois de manière très importante. De plus, l'utilisation des peroxydes en présence de polyéthylène n'est pas recommandée. En effet, à l'inverse du PP, la molécule de PE va plutôt avoir tendance à réticuler. Les chaînes de PE se branchent entre elles par des liaisons covalentes « fortes » et on assiste alors à un épaississement de la matière, allant parfois même jusqu'à la formation d'un réseau tridimensionnel. De fait, le caractère thermoplastique est perdu ainsi que toute possibilité de recyclage. Il convient donc d'élaborer une stratégie de maitrise de la fluidité des formulations à base de PP ne nuisant pas à leurs propriétés mécaniques et à leur recyclabilité. C'est l'étude des propriétés rhéologiques, que ce soit à l'état fondu ou à l'état solide, qui permet de qualifier, quantifier et anticiper les changements d'ordre moléculaire influant sur la viscosité.

Dans un second temps, la faible résilience à l'impact du polypropylène homopolymère constitue un des facteurs limitant le plus son utilisation dans bon nombre d'applications. Ainsi, diverses stratégies ont été très rapidement développées pour palier à ce problème.
La copolymérisation du polypropylène avec une faible fraction d'éthylène est une première étape dans l'amélioration des propriétés au choc du PP. De part son moindre encombrement stérique, l'éthylène apporte un peu de souplesse aux chaînes polymère et est aussi capable d'en perturber la cristallinité. Les inclusions d'éthylène sont réparties de manière aléatoire dans la chaîne PP et elles ne peuvent pas se regrouper pour constituer une phase séparée. Ainsi, le matériau possède une morphologie de type homogène présentant une seule phase, une seule température de fusion et une seule transition vitreuse. Bien que sensiblement améliorée, la résistance à l'impact de ce type de matériaux n'est toutefois pas suffisante pour leur permettre une application dans le secteur automobile où le cahier des charges exige une résistance presque dix fois plus élevée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Ces exigences ont pu être satisfaites grâce à l'introduction de particules d'élastomère. Le plus couramment employé est un copolymère d'éthylène-propylène (EPR). La morphologie de ces systèmes est de type hétérogène, avec généralement des particules d'élastomère dans une matrice continue de polypropylène. L'élastomère d'EPR se caractérise par une température de transition vitreuse très basse le rendant souple et une forte résilience jusqu'à environ -50 °C. Toutefois, il existe une très large gamme d'EPR avec des propriétés physiques et mécaniques très différentes.

Les mécanismes de rupture à l'impact et d'absorption d'énergie sont multiples, complexes et sont bien souvent interdépendants. Par chance, de nombreuses études ont apporté les clés pour leur compréhension et il est aujourd'hui possible de mettre en relation les propriétés des composants pris séparément et les propriétés une fois ceux ci mélangés.

Par exemple, une matrice PP de faible viscosité, donc aux chaînes plus courtes présentant une moindre densité d'enchevêtrement a pour effet de faciliter la propagation de fissures. A l'inverse, une matrice PP de haute viscosité est plus robuste.

La simple présence des particules d'EPR dispersées induit une franche augmentation de l'énergie absorbée par le matériau. Elle permet la cavitation au niveau de l'interface entre la matrice et les particules d'EPR. De plus, il est possible d'augmenter davantage la quantité d'énergie absorbée en rendant cette cavitation un peu plus énergivore. Par exemple, l'utilisation d'un EPR possédant une fraction de propylène suffisamment élevée va permettre la diffusion des segments riches en propylène de l'EPR dans la matrice. L'interface, non seulement cavite mais aussi se déforme de manière ductile. C'est ce phénomène que nous allons chercher à favoriser.

Comme nous venons de voir, la fluidification du PP passe la plupart du temps par l'utilisation de peroxydes qui agissent en diminuant la taille des molécules et donc leur densité d'enchevêtrement. Malheureusement, cela s'accompagne presque toujours d'une dégradation des propriétés mécaniques et notamment de la résilience à l'impact, si chère au secteur automobile. L'enjeu de ces travaux est donc de proposer une stratégie qui permette l'obtention d'un grade de PP de faible viscosité et montrant une haute résistance à l'impact.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

5. Référence bibliographiques

1. W. P. Cox, E. H. Merz, *J. Polym. Sci.* 1958, *28*, 619.
2. F. Berzin, B. Vergnes, L. Delamare, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, *80*, 1243.
3. P. Liu, *Appl. Clay Sci.* 2007, *38*, 64.
4. E. Mitsoulis, O. Delgadillo-Velazquez, S. G. Hatzikiriakos, *J. Nonnewton. Fluid Mech.* 2007, *145*, 102.
5. K. Yasuda, R. C. Armstrong, R. E. Cohen, *Rheol. Acta* 1981, *20*, 163.
6. G. Filippone, P. Netti, D. Acierno, *Thermo.Com*, at <http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_16600.pdf>.
7. F. Berzin, B. Vergnes, S. V. Canevarolo, A. V. Machado, J. A. Covas, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, *99*, 2082.
8. W. Minoshima, *Polym. Eng. Sci.* 1980, *20*, 1166.
9. K. Bernreitner, W. Neiβl, M. Gahleitner, *Polym. Test.* 1992, *11*, 89.
10. B. H. Bersted, J. D. Slee, *J. Appl. Polym. Sci.* 1977, *21*, 2631.
11. M. Gahleitner, *Prog. Polym. Sci.* 2001, *26*, 895.
12. R. B. Bird, P. Carreau, *Chem. Eng. Sci.* 1968, *23*, 427.
13. R. B. Bird, P. Carreau, *Chem. Eng. Sci.* 1968, *23*.
14. M. M. Cross, *Rheol. Acta* 1979, *18*, 609.
15. P. M. Wood-Adams, J. M. Dealy, *Macromolecules* 2000, *33*, 7481.
16. H. Azizi, I. Ghasemi, *Polym. Test.* 2004, *23*, 137.
17. J. Cao, Q.-F. Lü, *Polym. Test.* 2011, *30*, 899.
18. H. Azizi, I. Ghasemi, M. Karrabi, *Polym. Test.* 2008, *27*, 548.
19. S. W. Wang, W. Yang, Y. J. Xu, B. H. Xie, M. B. Yang, X. F. Peng, *Polym. Test.* 2008, *27*, 638.
20. D. Bertin, M. Leblanc, S. R. A Marque, D. Siri, *Polym. Degrad. Stab.* 2010, *95*, 782.
21. I. H. Do, L. K. Yoon, B. K. Kim, H. M. Jeong, *Eur. Polym. J.* 1996, *32*, 1387.
22. F. Luo, Y. Zhu, K. Wang, H. Deng, F. Chen, Q. Zhang, Q. Fu, *Polym. (United Kingdom)* 2012, *53*, 4861.
23. S. H. Ryu, C. G. Gogos, M. Xanthos, *Adv. Polym. Technol.* 1992, *11*, 121.
24. V. A. González-González, G. Neira-Velázquez, J. L. Angulo-Sánchez, *Polym. Degrad. Stab.* 1998, *60*, 33.
25. S. V. Canevarolo, *Polym. Degrad. Stab.* 2000, *70*, 71.
26. R. Navarro, L. Torre, J. M. Kenny, A. Jiménez, *Polym. Degrad. Stab.* 2003, *82*, 279.
27. H. Jin, J. Gonzalez-Gutierrez, P. Oblak, B. Zupančič, I. Emri, *Polym. Degrad. Stab.* 2012, *97*, 2262.
28. A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, X. Colin, *Polym. Degrad. Stab.* 2014, *100*, 10.
29. I. Krupa, A. Luyt, *Polym. Degrad. Stab.* 2001, *72*, 505.
30. A. O. Ibhadon, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, *69*, 2657.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

31. T. Ojeda, S. Liberman, R. Amorim, D. Samios, *J. Polym. Eng.* 1996, *16*.
32. C. Grein, K. Bernreitner, a. Hauer, M. Gahleitner, W. Neißl, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, *87*, 1702.
33. H. B. Chen, J. Karger-Kocsis, J. S. Wu, J. Varga, *Polymer .* 2002, *43*, 6505.
34. Z. Sun, F. Yu, Y. Qi, *Polymer .* 1991, *32*, 1059.
35. J. Fan, J. Feng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, *52*, 761.
36. R. J. Spontak, N. P. Patel, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2000, *5*, 333.
37. R. J. Cella, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1973, *42*, 727.
38. G. Radonjic, *Polymer .* 2000, 291.
39. B. K. Hong, W. H. Jo, *Polymer .* 2000, *41*, 2069.
40. E. Nolley, J. W. Barlow, D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.* 1980, *20*, 364.
41. D. R. Paul, J. W. Barlow, *Polymer .* 1984, *25*, 487.
42. I. Kotter, W. Grellmann, T. Koch, S. Seidler, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, *100*, 3364.
43. G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1932, *138*, 41.
44. G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1934, *146*, 501.
45. H. P. Grace†, *Chem. Eng. Commun.* 1982, *14*, 225.
46. G. Serpe, J. Jarrin, F. Dawans, *Polym. Eng. Sci.* 1990, *30*, 553.
47. B. D. Favis, J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.* 1987, *27*, 1591.
48. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.* 1987, *27*, 335.
49. M. H. Janssen, E. H. Meijer, *Polym. Eng. Sci.* 1995, *35*, 1766.
50. N. Grizzuti, O. Bifulco, *Rheol. Acta* 1997, *36*, 406.
51. A Van Der Wal, J. Mulder, J. Oderkerk, R. . Gaymans, *Polymer .* 1998, *39*, 6781.
52. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijer, *Polymer .* 1989, *30*, 71.
53. C. B. Bucknall, *Adv. Polym. Sci.* 1978, *27*, 121.
54. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Vander Sande, *Polym. Eng. Sci.* 1985, *25*, 643.
55. G.-M. Kim, G. Michler, *Polymer .* 1998, *39*, 5699.
56. G.-M. Kim, G. Michler, *Polymer .* 1998, *39*, 5689.
57. H. Tan, L. Li, Z. Chen, Y. Song, Q. Zheng, *Polymer .* 2005, *46*, 3522.
58. C. Zhang, Y. Shangguan, R. Chen, Y. Wu, F. Chen, Q. Zheng, G. Hu, *Polymer .* 2010, *51*, 4969.
59. Z. Fan, Y. Zhang, J. Xu, H. Wang, L. Feng, *Polymer .* 2001, *42*, 5559.
60. L. D'Orazio, R. Greco, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Ragosta, C. Silvesrte, *Polym. Eng. Sci.* 1982, *22*, 536.
61. K. H. Nitta, Y. W. Shin, H. Hashiguchi, S. Tanimoto, M. Terano, *Polymer .* 2005, *46*, 965.
62. B. K. Kim, H. Do, *Polymer .*, 439.
63. L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, F. Polato, *Polymer .* 1991, *32*, 1186.
64. H. J. Karam, J. C. Bellinger, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1968, *7*, 576.
65. S. Wu, *Polymer .* 1985, *26*, 1855.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

66. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijer, J. F. I. Housz, *Polymer .* 1987, *28*, 1489.
67. A. Bouaziz, M. Jaziri, F. Dalmas, V. Massardier, *Polym. Eng. Sci.* 2014, *54*, 2187.
68. A. Bouaziz, V. Massardier, M. Louizi, M. Jaziri, *Polym. Eng. Sci.* 2015, *47*, n/a.
69. A. Bassani, L. A. Pessan, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, *88*, 1081.
70. A. H. I. Mourad, *Mater. Des.* 2010, *31*, 918.
71. R. Zhao, C. W. Macosko, *J. Rheol.* 2002, *46*, 145.
72. M. Yazdani-Pedram, R. Quijada, M. A. López-Manchado, *Macromol. Mater. Eng.* 2003, *288*, 875.
73. A. Van Der Wal, A. J. J. Verheul, R. J. Gaymans, *Polymer .* 1999, *40*, 6057.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre II - Etude de mélanges de polypropylènes aux viscosités très différentes

1. Introduction de l'étude expérimentale

Dans ce chapitre expérimental, nous allons étudier deux méthodes de fluidification d'une matrice de polypropylène par extrusion réactive. Dans un premier temps, un PP visqueux sera fluidifié par une méthode classique, par l'ajout d'un peroxyde. Ensuite, le grade fluide ainsi obtenu sera mélangé à un PP plus visqueux et nous étudierons leur miscibilité d'un point de vue rhéologique, thermique et mécanique. Pour terminer, nous évaluerons une méthode originale de fluidification, sans peroxydes. Il s'agit d'utiliser un PP commercial qui contient des espèces chimiques réactives. Leur présence sera mise en évidence par rhéologie et par spectrométrie électronique. L'effet de cet additif sur la matrice PP sera caractérisé par rhéologie puis d'un point de vue thermique et mécanique.

Dans un souci de clarté, voici quelques précisions au sujet de l'appellation des matériaux utilisés ci-après. Pour les grades de polypropylènes homopolymères (PP_x), l'indice x fait référence à l'indice de fluidité à chaud (MFI) du matériau, mesuré à 230 °C et avec un poids de 2,16 kg. Les matériaux PP_2, PP_{12} et PP_{800} sont des PP commerciaux, homopolymères isotactiques. Le PP_{190} résulte d'une modification par nos soins du PP_{12}.

2. Obtention et caractérisation d'un PP fluide (PP_{190}) par addition de peroxyde

2.1. Fluidification par extrusion réactive

2.1.1. Etude préliminaire du peroxyde

Du fait de la très grande réactivité et du risque d'explosion des peroxydes purs proposés sous forme liquide ou de poudres, nous avons fait le choix d'employer un mélange maître commercial, la référence VMPP5x de Polytechs. Il s'agit d'une matrice de type polypropylène contenant environ 5 %m du peroxyde DHBP (2,5-diméthylhexane-2,5-di-tert-butyle se présentant sous forme de granulés. L'intérêt de ce type de mélange maître est qu'il peut être mélangé très facilement avec le polymère puisqu'il suffit de l'introduire directement dans la trémie d'alimentation de l'extrudeuse.

Nous avons réalisé une étude préliminaire du mélange maître de peroxyde (MMP) en l'introduisant dans un polypropylène homopolymère de haute viscosité, le PP_2. Ces mélanges ont été réalisés dans un mélangeur interne de type Haake. Il s'agit d'un appareil capable d'enregistrer le couple moteur nécessaire à la rotation des pales à une vitesse donnée. Les essais ont été menés à la température de consigne de 190 °C et à la vitesse de 50 tours / minute. La Figure II-1 montre les tracés du couple en

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

fonction du temps pour différents mélanges. On peut distinguer 4 étapes bien particulières sur ces courbes :

1. Introduction des granulés de PP_2 et fermeture de la chambre. La matière est à l'état solide, le couple est maximal.
2. Fusion progressive des granulés et stabilisation du couple.
3. Ouverture de la chambre, introduction du MMP, fermeture de la chambre. Légère perturbation du couple.
4. Action progressive du peroxyde, le couple chute rapidement.
5. Tout le peroxyde est consommé, le couple se stabilise.

Les radicaux issus de la décomposition des molécules de peroxydes induisent une importante dégradation des chaînes de PP, en particulier à travers le phénomène de β-scission. La taille des macromolécules de PP est ainsi fortement diminuée. Cela se traduit par une baisse de la viscosité du matériau et donc une diminution de la résistance au mouvement imposé par la rotation des pales. Evidemment, l'augmentation du taux d'introduction de peroxyde se traduit par une diminution du couple moteur plus importante. L'allure de l'évolution du couple après introduction du mélange maître de peroxydes est en accord avec la loi d'Arrhenius définissant le mode d'action des peroxydes, introduit au chapitre I.

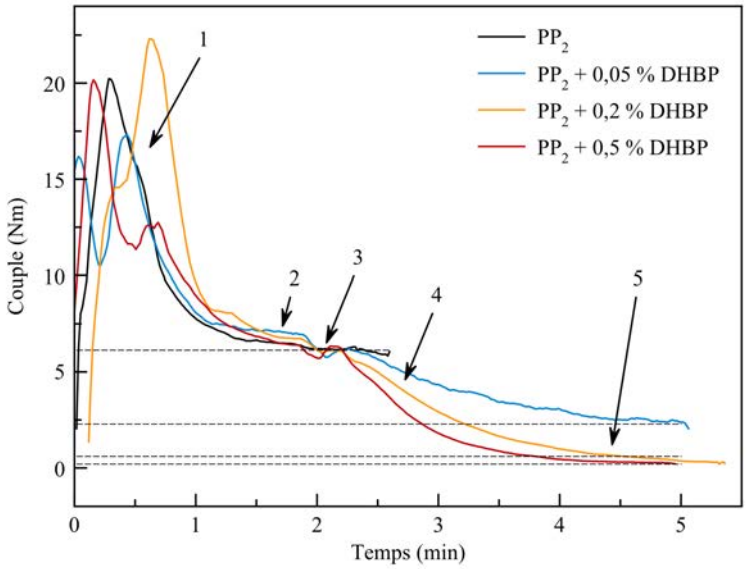


Figure II-1 Evolution du couple moteur en fonction du temps pour le PP2 additionné du mélange maître de peroxyde VMPP5x. Les taux représentés correspondent au pourcentage massique équivalent en DHBP.

2.1.2. Extrusion du mélange PP_{12} et mélange maître de peroxyde

L'extrusion du PP_{12} (PPH7060, Total Petrochemicals) avec 3,25 %m de mélange maître de peroxyde a été réalisée à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotative Clextral EV025. Les vis possèdent un rapport L/D de 48. Le profil de vis utilisé est schématisé dans la Figure II-2. Il s'agit d'un profil optimisé pour favoriser le malaxage et la dispersion de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

charges, notamment grâce à la présence de blocs de malaxage et de recirculation. Ces derniers possèdent un filet inversé (ou contre-filet) qui permet dans un premier temps d'augmenter le temps de séjour dans l'extrudeuse et dans un second temps de maintenir le polymère dans les éléments de malaxage. De plus il a été montré que la recirculation générée par cet élément peut former un amas de matière localisé en amont, créant une sorte de sceau qui confine l'atmosphère en aval limitant l'oxydation du polymère[1].

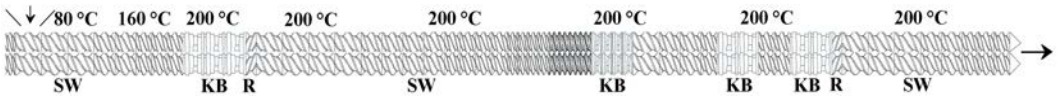


Figure II-2 Schématisation des vis montées sur l'extrudeuse bi-vis Clextral EV025 avec SW les éléments de convoyage, KB les éléments de malaxage et R les éléments de recirculation.

Tous les mélanges de cette étude ont été réalisés avec les mêmes réglages et sous atmosphère inerte avec circulation d'azote. Le profil de température utilisé est représenté sur la Figure II-2 avec les deux premiers colliers chauffants à 80 et 160 °C puis 200 °C pour les suivants. La vitesse de rotation des vis a été fixée à 300 tours.min^{-1} et le débit d'alimentation à 8 kg.h^{-1}. Les joncs de polymère fondu sont ensuite refroidis dans un bain d'eau à température ambiante puis coupés sous forme de granulés d'environ 3 x 2 x 2 mm.

2.2. Caractérisation de la fluidification par études rhéologiques et chromatographiques

2.2.1. Préparation des échantillons pour rhéologie en oscillatoire

Les échantillons pour l'étude rhéologique des mélanges ont été réalisés par pressage à chaud dans un moule entre deux plaques planes à l'aide d'une presse hydraulique. Les granulés sont disposés en excès dans un moule circulaire (D = 25 mm, e = 3 mm) puis placés entre les plateaux de la presse chauffante à 180 °C. Ensuite, les plateaux sont progressivement rapprochés à mesure que les granulés fondent puis, une fois en contact avec le moule, laissés durant 5 minutes. Le moule est finalement placé dans une presse froide à eau pour refroidissement. La pression de fermeture est appliquée sur le moule et le surplus de matière est capable de s'écouler vers l'extérieur. Ainsi, peu d'importance a été accordée à la valeur de la pression de fermeture.
Cependant, il a été difficile lors des premiers essais d'obtenir des échantillons dépourvus de bulles d'air. La solution a été de ne pas appliquer de pression dans la presse chauffante. Les plateaux chauffants sont simplement approchés au contact de la matière pour provoquer la fusion du polymère. Après 5 minutes, le système est placé dans la presse froide puis pressé jusqu'à son refroidissement. Cette technique fut la seule à donner satisfaction.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.2. Modification de la fluidité et des paramètres moléculaires

L'étude des courbes de viscosité présentées dans les Figure II-3 et Figure II-4 permet d'en savoir un peu plus sur la nature des changements induits par le peroxyde sur le PP_{12}. Dans un premier temps, nous avons réalisé les balayages en déformation de nos matériaux (Figure II-3). Nous pouvons considérer que le comportement du PP_{12} est linéaire jusqu'à une déformation d'environ 50 %. Bien qu'à un niveau initial nettement plus bas, l'évolution de G' pour le PP_{12} additionné de 0,16 %m de DHBP suggère aussi un domaine linéaire équivalent. La forte instabilité du module aux faibles déformations vient du manque de sensibilité du capteur de couple de l'appareillage. Ce phénomène est couramment observé pour des matières très fluides ou encore aux très faibles déformations/fréquences.

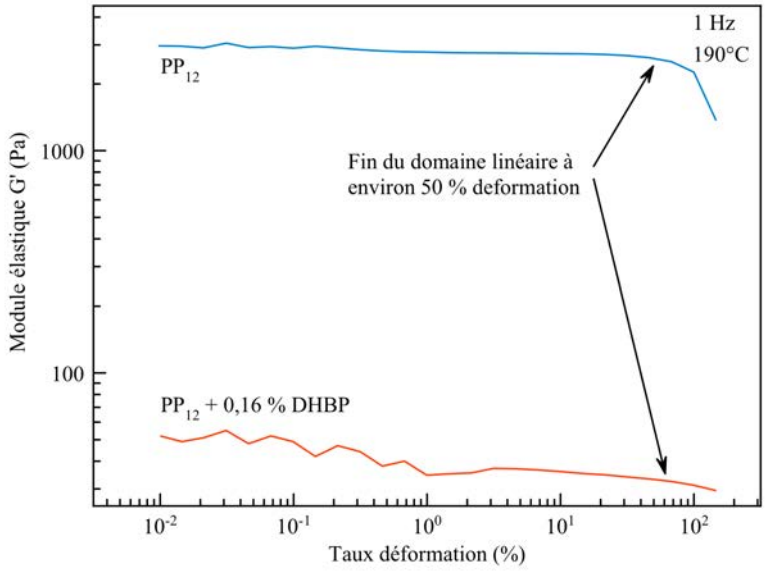


Figure II-3 Recherche du domaine linéaire à la fréquence de 1 Hz, T = 190 °C.

La Figure II-4 représente la viscosité complexe dans la gamme de fréquence allant de 0,1 à 100 rad.s^{-1} ainsi que la viscosité de cisaillement, obtenue par rhéologie capillaire. Tout d'abord, la continuité des courbes obtenues par les deux méthodes permet de montrer que la règle de Cox Merz est valide pour nos matériaux. Ensuite, il est clair que l'ajout de peroxyde réduit considérablement la viscosité du PP_{12} par coupure des macromolécules. On a déjà vu que, dans le cas d'homopolymères enchevêtrés, la hauteur du plateau newtonien aux faibles fréquences (ou cisaillements) est directement reliée à la masse molaire moyenne par l'équation II-1.

$$\eta_0 = K \cdot Mw^{\beta} \qquad \text{(II-1)}$$

Avec η_0 la viscosité Newtonienne au plateau, K un coefficient de proportionnalité, M_w la masse molaire moyenne et l'exposant β pouvant prendre une valeur entre 3,3 et 3,9. Nous avons appliqué le modèle de Carreau-Yasuda (CY)[2] défini par l'équation II-2 sur nos valeurs expérimentales par minimisation de la somme des moindres carrés (erreur RMS).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

$$\eta_{\dot{\gamma}} = \eta_0 \cdot \alpha_T [1 + (\alpha_T \lambda \dot{\gamma})^a]^{\left(\frac{n-1}{a}\right)} \quad \text{(II-2)}$$

Avec η_0 la viscosité newtonienne (Pa.s^{-1}), λ le temps de relaxation caractéristique du système (s), $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement et où *n* est l'indice de pseudoplasticité. Le taux de cisaillement peut être remplacé par la fréquence ω (s^{-1}) si la sollicitation est de type oscillatoire. *a* est un paramètre d'ajustement qui renseigne sur la polydispersité du polymère. Les paramètres de modélisation sont regroupés dans le Tableau II-1 et l'écart inférieur à 5 % entre le modèle et les valeurs expérimentales nous permet de l'exploiter.

Tableau II-1 Paramètres de modélisation avec Carreau-Yasuda. α_T vaut 1 car la température est constante.

Référence	η_0 [Pa.s]	λ [s]	α_T	a	n	Erreur RMS [%]
PP_{12}	2500	$8{,}7.10^{-2}$	1	0,57	0,26	4
PP_{12} + 0,16 DHBP	120	$2{,}5.10^{-3}$	1	0,75	0,23	2

Les paramètres du modèle de CY traduisent des propriétés d'échelle moléculaire. λ correspond au temps de relaxation caractéristique du mélange. Plus il est grand, plus la masse molaire moyenne est importante. Les chaînes de PP sont longues et prennent plus de temps à relaxer. Le paramètre « a » correspond à la transition entre le plateau newtonien et la pente du régime rhéofluidifiant. Il est relié à la dispersion des temps de relaxation caractéristiques du polymère et tend vers 1 à mesure que la polymolécularité (M_w/M_n) diminue. On remarque donc que la sollicitation thermomécanique due à l'extrusion et le peroxyde a tendance à réduire la polymolécularité du PP_{12}. En effet, les coupures de chaîne par les radicaux sont généralement ciblées sur les chaînes les plus longues. La probabilité qu'a un radical de rencontrer une chaîne de PP de grande taille est plus importante[3–6]. Ces conclusions sont tout à fait confirmées par les résultats de chromatographie d'exclusion stérique présentés dans la Figure II-5 où on peut voir que le pic du PP_{12} additionné de peroxyde est non seulement décalé vers les faibles masses mais aussi qu'il se resserre. L'intégration des pics nous renseigne même sur la valeur de la polymolécularité de nos matériaux. Le PP_{12} possède une large population de taille de molécules avec un rapport M_w/M_n de 11 pour seulement 5 une fois additivé de 0,16 %m de DHBP.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

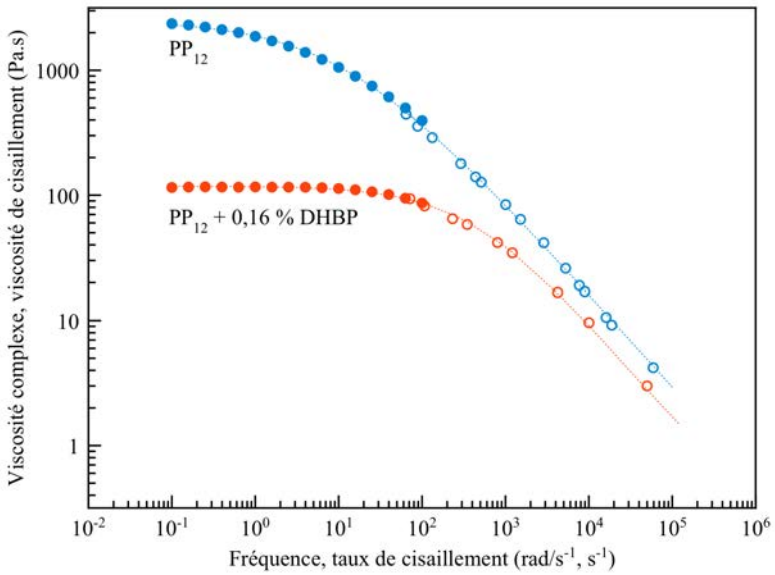


Figure II-4 Courbes de viscosité obtenues en régime oscillatoire (cercles plein) et en régime capillaire (cercles creux) (Loi de Cox Merz). Les courbes en pointillés représentent la modélisation par le modèle de Carreau Yasuda[2]. Résultats obtenus à 190 °C et avec une déformation de 10 % pour le régime oscillatoire.

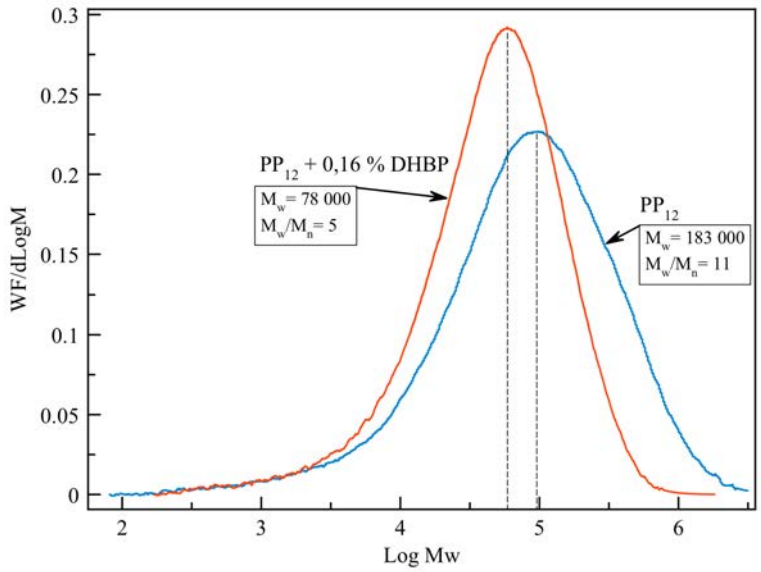


Figure II-5 Distribution des masses molaires mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, à 150 °C dans le trichlorobenzène (TCB)

L'addition de 0,16 %m de DHBP au PP_{12} a permis l'obtention d'un polypropylène très fluide. En accord avec les mesures rhéologiques, et comme on peut le voir sur la Figure II-6, l'indice de fluidité à chaud du matériau passe de 12 à 190 g.(10min^{-1}). L'obtention d'un matériau encore plus fluide était limitée. En effet, les tentatives d'extrusion avec davantage de peroxyde ont produit un matériau tellement fluide qu'il était impossible d'entraîner le jonc à travers le bain d'eau vers le granulateur. La solution aurait pu être d'utiliser un granulateur rotatif sous eau, placé directement en sortie de filière.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

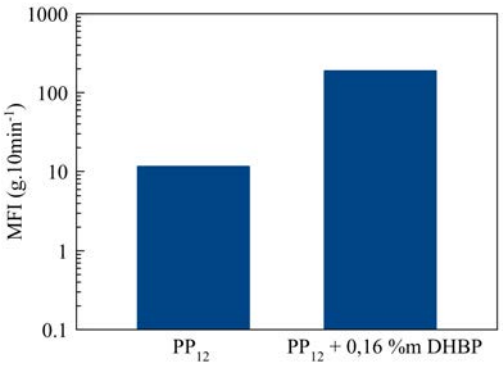


Figure II-6 Indice de fluidité à chaud du PP_{12} et du PP_{12} extrudé avec 3,25 %m de mélange maître de peroxyde (soit un équivalent de DHBP de 0,16 %m). 230 °C, 2,16 kg.

2.3. Modification des propriétés thermiques

De tels changements dans les paramètres moléculaires et la disparition des plus grandes molécules de PP s'accompagnent forcément d'une évolution des propriétés thermiques du polymère. Les thermogrammes obtenus par analyse calorimétrique différentielle sont présentés dans la Figure II-7. Bien qu'il n'y ait pas d'évolution de la température de cristallisation du PP_{12} avant et après ajout de peroxyde, on peut distinguer un léger rétrécissement du pic du côté des basses températures. En effet, le début de cristallisation reste inchangé. Ce rétrécissement s'explique par la disparition des plus grandes molécules qui ralentissent le phénomène de cristallisation de par leur moindre mobilité[7]. L'effet du peroxyde apparait très nettement au niveau du pic de fusion puisqu'on distingue ici aussi un décalage de plusieurs degrés de la Tf du PP. L'épaulement observé sur la courbe rouge traduit même la formation d'un deuxième pic endothermique caractéristique de la fusion de cristaux aux lamelles cristallines plus fines. Le même constat a été fait par Wang, Yang et al.[8] ainsi que par Fan et Feng[9] avec le peroxyde de dicumyle (DCP). La nature des cristaux présents reste cependant la même, c'est à dire de type monoclinique-α, les cristaux de type trigonaux-β apparaissant plutôt aux alentours de 145-150 °C[8,10,11].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

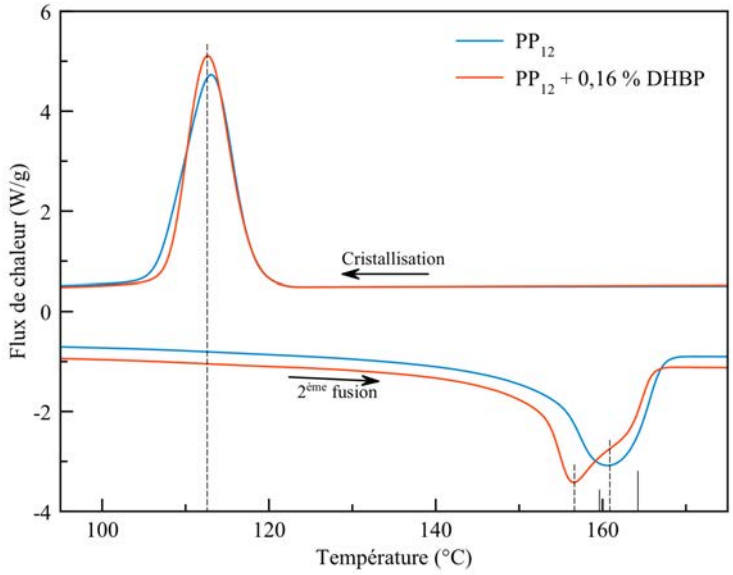


Figure II-7 Thermogrammes obtenus par DSC avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 20 °C.min^{-1}.

2.4. Modification des propriétés mécaniques en traction

La Figure II-8 illustre un exemple de comportement en traction uni-axiale du PP_{12} avant et après dégradation par le peroxyde.
Nous pouvons tout d'abord distinguer 6 étapes caractéristiques de la réponse en traction du polypropylène[10] :

1. Réponse élastique, le réseau de molécules enchevêtrées de la phase amorphe se déforme de manière réversible. On peut imaginer à ce stade chaque liaison (faible et forte) se déformer comme un ressort mais sans rompre.
2. La contrainte est maximale avant le début de l'écoulement, la déformation imposée est telle que la limite élastique du matériau est dépassée. Les cristallites reliés entre eux par les zones amorphes commencent à se déformer.
3. Striction de l'éprouvette, réduction de la section.
4. La déformation des cristallites atteint progressivement l'intégralité de l'éprouvette. Certaines cristallites se fragmentent.
5. Raidissement terminal, toute l'éprouvette est maintenant écoulée, les molécules des zones amorphes sont toutes orientées dans le sens de traction et relient des petits fragments de cristallites entre eux. Davantage de déformation axiale devient quasiment impossible.
6. Rupture de l'éprouvette.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

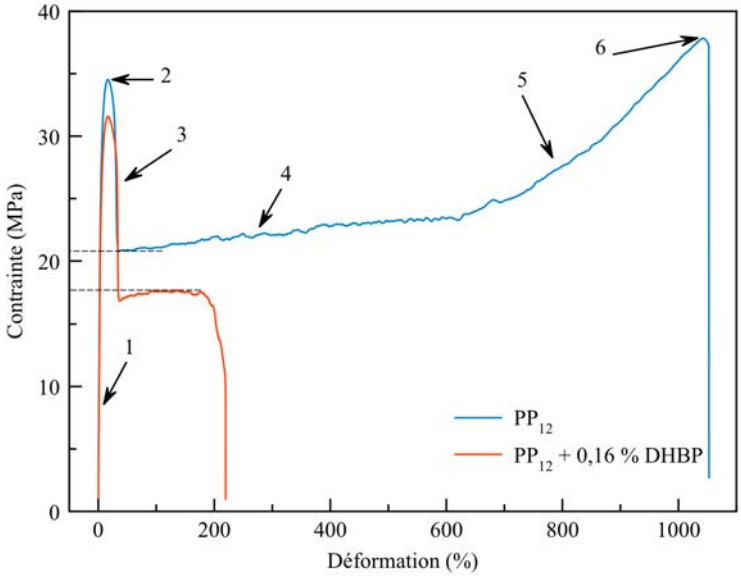


Figure II-8 Courbes de traction uniaxiale sur éprouvettes injectées. Vitesse de déformation de 50 mm.min^{-1}, à 25 °C.

L'allongement à la rupture est très fortement diminué lorsque 0,16 %m de peroxyde sont ajoutés. Cela traduit ici aussi d'une franche réduction de la taille des molécules. La contrainte au seuil d'écoulement (zone 2) est elle aussi impactée puisqu'elle est dépendante de la densité d'enchevêtrements dans les parties amorphes du matériau qui est d'autant plus faible que les molécules sont courtes. De la même manière, le niveau de contrainte pendant l'écoulement (zone 4) est sévèrement réduit après extrusion avec le peroxyde. L'épaisseur des lamelles cristallines est plus faible et les cristallites se fragmentent plus facilement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3. Mélange de PP conventionnel (PP_{12}) et de PP fluide (PP_{190})

3.1. Extrusion de mélanges PP_{12} + PP_{190}

Des mélanges de PP_{12} et de PP_{190} dont l'élaboration a été détaillée précédemment ont été réalisés à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotative Clextral EV025. Les réglages et les conditions d'extrusion ont été choisis de manière à être rigoureusement identiques pour tous les mélanges et sont les mêmes que précédemment. Les deux composants ont d'abord été mélangés sous forme de granulés puis placés dans la trémie d'alimentation de l'extrudeuse.

3.2. Propriétés rhéologiques, loi des mélanges

Les courbes de rhéologie en régime oscillatoire sont présentées dans la Figure II-9. Les symboles correspondent aux données expérimentales et les courbes en tirets sont calculées à partir de l'équation II-3 définie dans le chapitre I (section 2.1.4.b). Comme attendu, on s'aperçoit que les courbes de viscosité complexe sont d'autant plus basses que la proportion de PP_{190} est importante. De plus, on remarque que la viscosité complexe expérimentale se superpose très bien à celle prédite par notre loi de mélanges. Les erreurs relatives calculées sont comprises entre seulement 2 et 5 %.

$$\eta^*_{\omega\ mélange} = \left[\phi_A \cdot \left(\eta^*_{\omega_A}\right)^{\frac{1}{3,4}} + \phi_B \cdot \left(\eta^*_{\omega_B}\right)^{\frac{1}{3,4}}\right]^{3,4} \qquad \text{(II-3)}$$

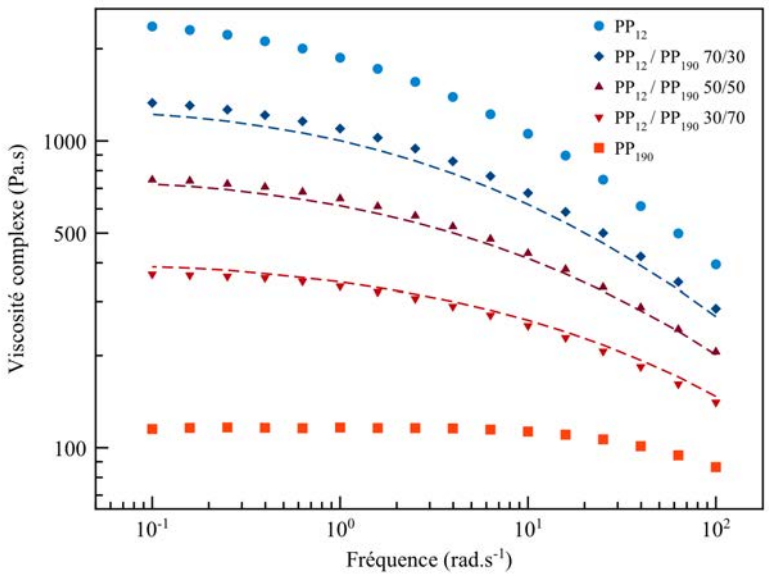


Figure II-9 Courbes de rhéologie en régime oscillatoire obtenues à 190 °C et une déformation de 10 %. Les courbes en tirets correspondent au comportement rhéologique prédit par la loi des mélanges en équation II-3.

Par ailleurs, nous avons utilisé le modèle de Carreau-Yasuda afin d'extrapoler la viscosité complexe à cisaillement nul de nos mélanges et ainsi tracer la Figure II-10 qui

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

regroupe les prédictions en accord avec différents modèles de mélanges en viscosité. Les différents modèles sont tous issus de l'équation II-4 où l'exposant n prend différentes valeurs[12]. Le modèle avec n = 1 correspond à une simple loi de mélange de liquides incompatibles. Celui avec n → 0 correspond au modèle linéaire logarithmique souvent préféré pour les mélanges de polymères. Le paramètre n est négatif pour des systèmes très hétérogènes où la phase la plus visqueuse glisse littéralement sur la phase la plus fluide. C'est le cas pour des systèmes lubrifiés ou des systèmes très incompatibles.
Naturellement, ici aussi ce sont les valeurs prédites par la loi des mélanges correspondant à l'équation II-3 (avec n = 1/3,4) qui sont vérifiées expérimentalement. De même, l'évolution de l'indice de fluidité à chaud est conforme avec celle prédite par la très répandue loi d'additivité logarithmique définie par l'équation II-5. Ce constat permet d'attester de la miscibilité du PP_{12} et du PP_{190}. PP_{190} qui, rappelons le, résulte du PP_{12} extrudé avec 0,16 %m de peroxyde DHBP.

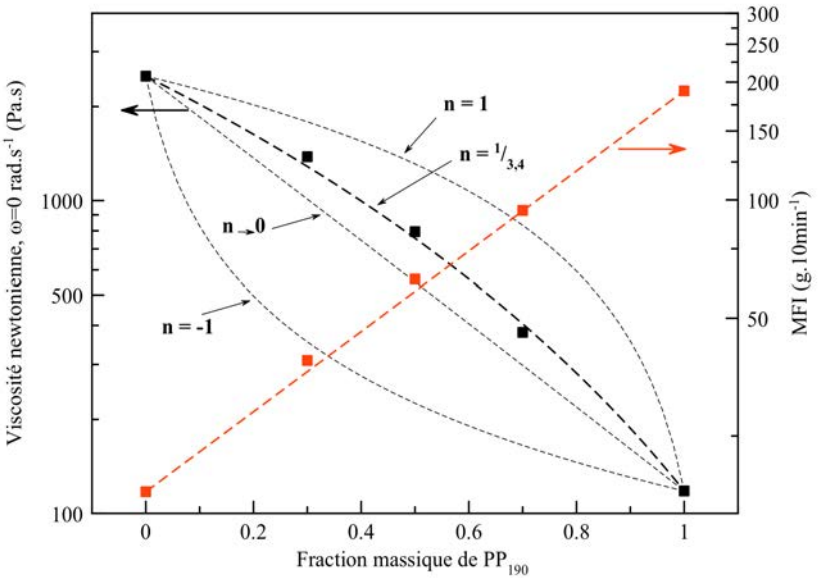


Figure II-10 Variation de la viscosité newtonienne en fonction du taux de PP_{190} (extrapolée avec Carreau-Yasuda) et du MFI (230 °C, 2,16 kg). Les courbes en tirets et pointillés correspondent aux valeurs prédites par l'équation II-4 avec différentes valeurs de n. T = 190 °C

$$\left(\eta^*_{0\,mélange}\right)^n = \phi_A \cdot (\eta^*_{0\,A})^n + \phi_B \cdot (\eta^*_{0\,B})^n \qquad \text{(II-4)}$$

$$MFI_{mélange} = (MFI_A)^{\phi_A} \cdot (MFI_B)^{\phi_B} \qquad \text{(II-5)}$$

3.3. Propriétés thermiques des mélanges

La Figure II-11 représente l'évolution du pic de 2ème fusion en fonction de la fraction massique de chaque composant. Seuls les pics de fusion sont montrés sur cette figure car aucun changement notable n'est observé sur l'allure du pic de cristallisation. Comme nous pouvions nous y attendre, les mélanges de PP_{12} et de PP_{190} ne donnent lieu qu'à un seul pic de fusion qui se déplace très légèrement vers les basses températures à mesure que la proportion de PP_{190} augmente. La forme caractéristique à deux composantes du pic de fusion du PP_{190} est assez difficilement décelable dans les mélanges. Cela est dû à la miscibilité des deux composants. Tout comme les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

propriétés rhéologiques, les propriétés thermiques mettent aussi en avant la miscibilité à l'échelle moléculaire du PP_{12} et du PP_{190}. Leur immiscibilité aurait conduit à la formation de deux pics de fusion, un premier à 156 °C, caractéristique du PP_{190} et un second à 161 °C, caractéristique du PP_{12}.

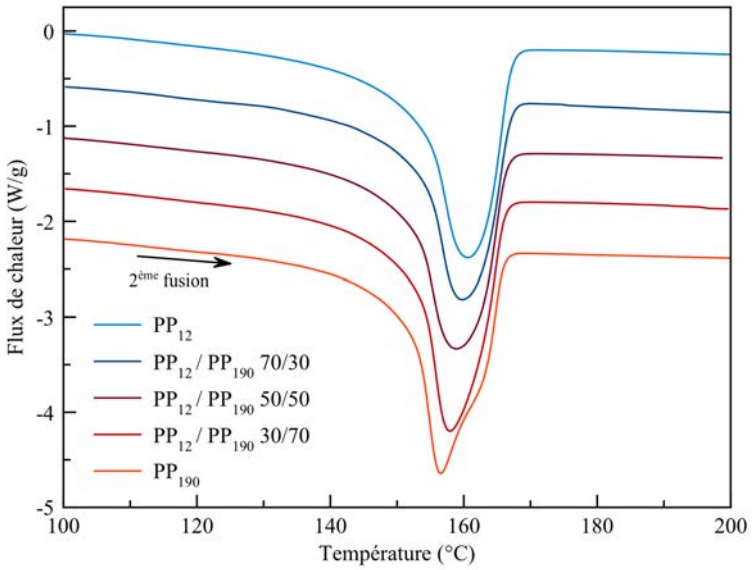


Figure II-11 Thermogrammes de 2ème fusion obtenus par DSC du PP_{12}, du PP_{190} et de leurs mélanges, avec une rampe de 20 °C.min^{-1}.

3.4. Propriétés mécaniques des mélanges

Les propriétés en traction des matériaux issus du mélange de PP_{12} et de PP_{190} sont présentées dans la Figure II-12 ci dessous. Les évolutions du module d'Young, de l'allongement à la rupture et de la contrainte au seuil d'écoulement (zone 2 sur la Figure II-8) sont caractéristiques des mélanges miscibles de polymères puisqu' ils suivent une règle relativement linéaire.

Il en est de même pour l'évolution des propriétés à l'impact illustrées par la Figure II-13. Un niveau de résilience au choc Charpy à température ambiante aussi faible est caractéristique du polypropylène homopolymère non optimisé pour le choc. La rupture se fait de manière fragile par propagation d'une fissure.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

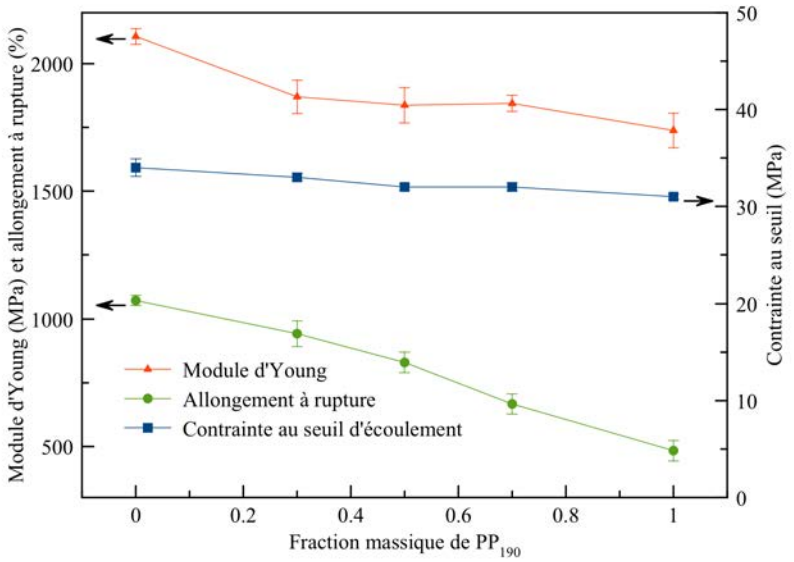


Figure II-12 Variation des propriétés en traction en fonction de la proportion de PP_{190}. Essais réalisés à 23 °C sur des éprouvettes injectées. La vitesse de traction est réglée à 50 $mm.min^{-1}$ pour l'allongement et la contrainte au seuil et à 2 $mm.min^{-1}$ pour le module d'Young.

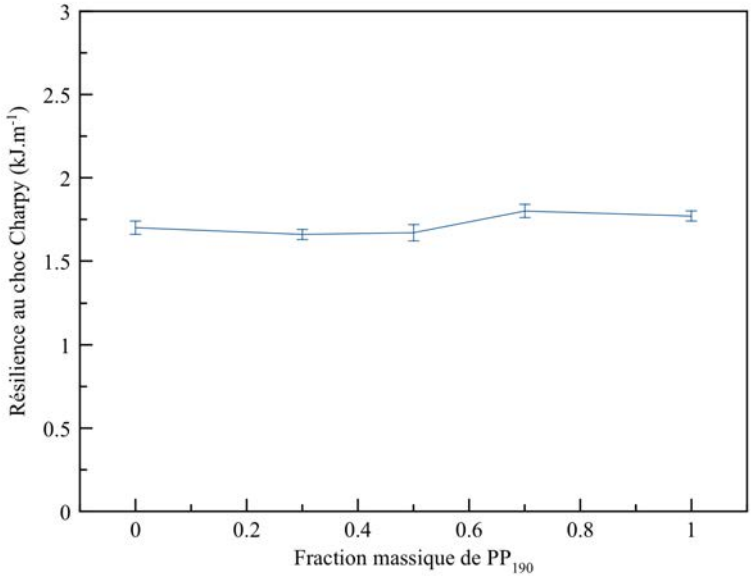


Figure II-13 Variation de la résilience au choc Charpy en fonction de la proportion de PP_{190}. Essais réalisé à 23 °C sur des barreaux injectés, entaillés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4. Mélange de PP_{12} et de PP ultra fluide (PP_{800})

4.1. Caractéristiques du PP_{800}

4.1.1. Un polypropylène particulier

Le PP_{800} (HL508FB, Borealis) utilisé dans cette étude est un polypropylène d'un grade destiné à l'extrusion de fils pour des applications principalement textiles[13]. Le procédé de mise en œuvre de ces matériaux requiert une très grande fluidité. De plus, nous avons constaté que cette matière possède une caractéristique bien particulière : la présence de radicaux libres la rend réactive. C'est ce point qui est développé ci dessous et que nous allons exploiter pour contrôler la fluidité d'un PP homopolymère et plus tard d'un PP choc de grade automobile.

4.1.2. Mise en évidence de la présence de radicaux par RPE

Nous avons cherché à mettre en évidence la présence d'espèces réactives au sein du PP_{800}. Pour cela, nous avons utilisé la RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) qui est une technique de spectroscopie hertzienne comme la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et qui repose sur l'effet Zeeman. Un radical se caractérise par la présence d'un électron libre. Celui-ci possède un moment cinétique intrinsèque appelé « spin » qui, d'après les lois de la mécanique quantique peut prendre deux valeurs S = +/- ½. Ce moment cinétique est associé à un moment magnétique μ et l'électron se comporte tel un dipôle magnétique. Lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique intense H, les niveaux d'énergie de spin se séparent en deux (E1 et E2). Le spin de l'électron est orienté soit dans le même sens, soit en sens opposé au champ H. Puis, sous l'action d'un second champ magnétique perpendiculaire au premier, un photon d'énergie υ+ est absorbé, permettant à l'électron de retrouver son énergie initiale. La courbe d'absorption ainsi obtenue (aussi appelée spectre RPE), représente l'énergie absorbée par la matière en fonction du champ magnétique H appliqué. Selon son environnement électronique, le spin de l'électron peut interagir avec ses proches voisins et on parle de structure hyperfine. Ces interactions ont pour principale conséquence la démultiplication du signal absorbé, et peuvent renseigner sur la structure chimique du radical. La technique de RPE adaptée aux polyoléfines ne bénéficie que d'assez peu de littérature mais les études disponibles présentent des résultats très prometteurs[14–18]. Par exemple, Fel[17] a observé par RPE l'évolution au cours du temps et à différentes températures de la concentration en espèces radicalaires dans des polyoléfines traitées par irradiation γ. Bien qu'il existe des modèles de simulation permettant d'attribuer les signaux aux différentes familles de radicaux, la forte réactivité présente au sein de nos systèmes a rendu leur attribution plutôt délicate. Pour une question de limitation technique, les mesures ont été réalisées dans une gamme de température allant de 25 °C à 160 °C. Toutefois, les mesures effectuées à des températures inférieures à 110 °C n'ont pas montré de signaux et elles ne sont donc pas présentées dans ce rapport. Afin d'avoir un cliché aussi instantané que possible de notre échantillon et malgré une évolution très rapide de l'activité

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

radicalaire, nous avons choisi de balayer très rapidement la gamme de champ. De cette manière, l'acquisition d'un spectre prenait environ 20 secondes. Cependant, le désavantage majeur de cette technique est une faible résolution et un rapport signal sur bruit assez décevant. Pour situer un point de comparaison, la Figure II-14 (a) fait référence au PP_{12} pour lequel nous ne décelons pas le moindre signal caractéristique de radicaux. Si on observe maintenant les spectres du PP_{800} sur la Figure II-14 (b) on distingue très clairement une activité à partir de 115 °C avec un signal fort autour de 3250 Gauss. A 125 °C, nous détectons un nouveau signal mais bien différent de celui à 115 °C et il ne s'agit probablement pas du même type de radicaux. Notons qu'à partir de 130 °C, aucune activité n'est détectée. Il semble donc qu'il existe une gamme de température entre 110 et 130 °C à l'intérieur de laquelle les radicaux apparaissent, réagissent et se transfèrent aux molécules environnantes puis disparaissent. L'activité que nous observons semble être initiée par la hausse de température intervenant au moment de l'expérience. Pour confirmer cela, nous avons extrudé le PP_{800} à 200 °C et sous atmosphère inerte d'azote afin qu'il soit exposé à des températures élevées. Nous avons ensuite effectué les analyses RPE des échantillons de PP_{800} extrudé, dont les spectres sont présentés sur la Figure II-14 (c). Contrairement au PP_{800} vierge, nous n'observons alors aucun signal qui puisse être attribué à des radicaux. La sollicitation thermomécanique induite par le passage en extrudeuse du PP_{800} a donc permis la formation des radicaux, leur réaction et finalement leur désactivation.

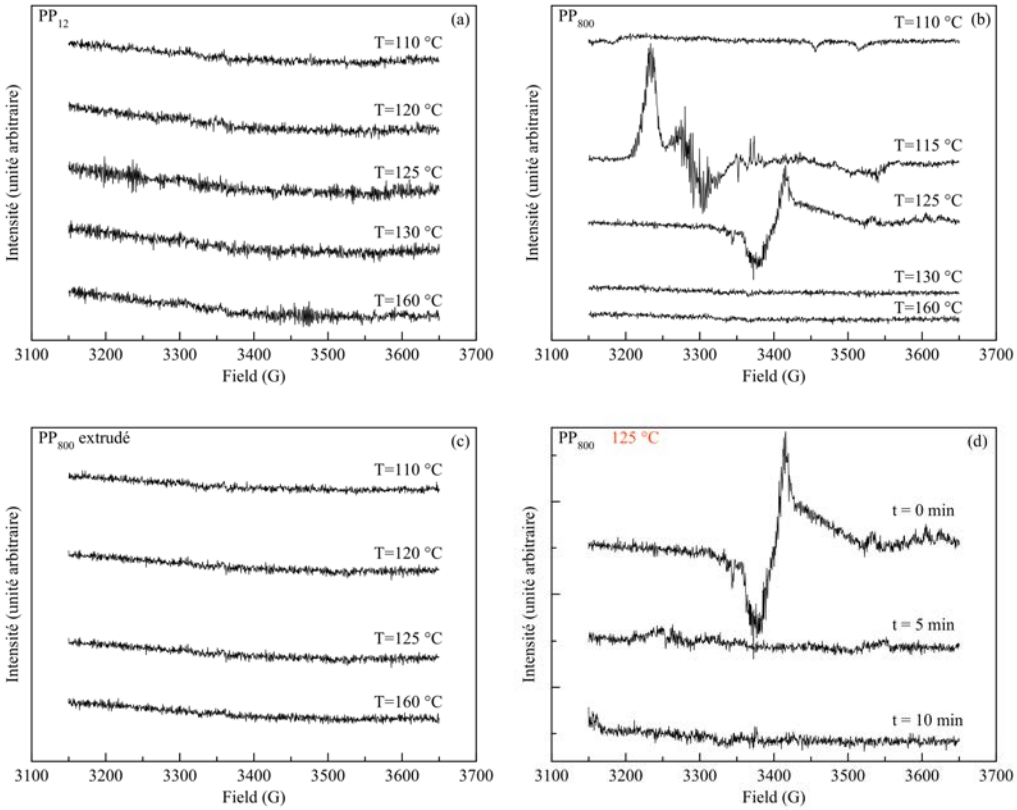


Figure II-14 Spectres de résonnance paramagnétique électronique à différentes températures pour (a) le PP_{12}, (b) le PP_{800}, (c) le PP_{800} après extrusion. (d) Spectres du PP_{800} à 125 °C à différents instants.

La Figure II-14 (d) représente les spectres RPE d'un seul et même échantillon de PP_{800} vierge à la température de 125 °C à différents instants : à 0 minutes, c'est à dire dès que la température de consigne est atteinte, à 5 minutes puis à 10 minutes. Le signal

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

apparaît très clairement à 0 minutes mais a quasiment totalement disparu après 5 minutes. On peut toutefois distinguer deux pics symétriques de faible intensité à 3250 et 3550 G. Ensuite, après 10 minutes d'exposition à 125 °C, tous les radicaux ont fini par disparaitre. Bien que l'attribution des pics reste très difficile étant donné la faible résolution de nos spectres et la faible quantité de littérature sur le sujet, nous pouvons toutefois émettre quelques hypothèses sur la nature des radicaux observés. Nous pensons que le signal observé dans la Figure II-14 (d) à t = 0 minutes correspond à l'état triplet de deux oxy-radicaux s'influençant mutuellement. Cela serait possible suite au clivage homolytique d'un peroxyde « ROOR » tandis que le matériau est toujours à l'état solide (Tf_{PP} > 125 °C). Nous savons en effet que le PP_{800} est un polypropylène homopolymère de faible masse molaire obtenu par craquage assisté de peroxydes d'un PP de plus grande masse[13]. Il est alors possible que des molécules de peroxyde résiduelles soient toujours présentes dans la matière et qu'elles soient activées une fois leur température de décomposition atteinte. La gamme de molécules de peroxyde disponible est très grande et leurs températures de décomposition se situent pour la plupart aux alentours de 100 °C.

4.1.3. Mise en évidence de la présence de radicaux par rhéologie

Nous avons donc constaté la présence de radicaux très instables dans le PP_{800} à l'aide de la technique de RPE. Or dans l'étude bibliographique présentée au chapitre I nous insistions sur le fait que les molécules de polypropylène subissaient des coupures de chaîne par β-scission au contact de radicaux libres. Ainsi, nous avons réalisé des mélanges à 75/25 en masse avec d'une part, du PP_{12} et du PP_{800} vierge et d'autre part, du PP_{12} et du PP_{800} que nous avons préalablement extrudés. Ces deux mélanges ont été analysés par rhéologie en régime oscillatoire et les courbes de viscosité correspondant sont présentées dans la Figure II-15.

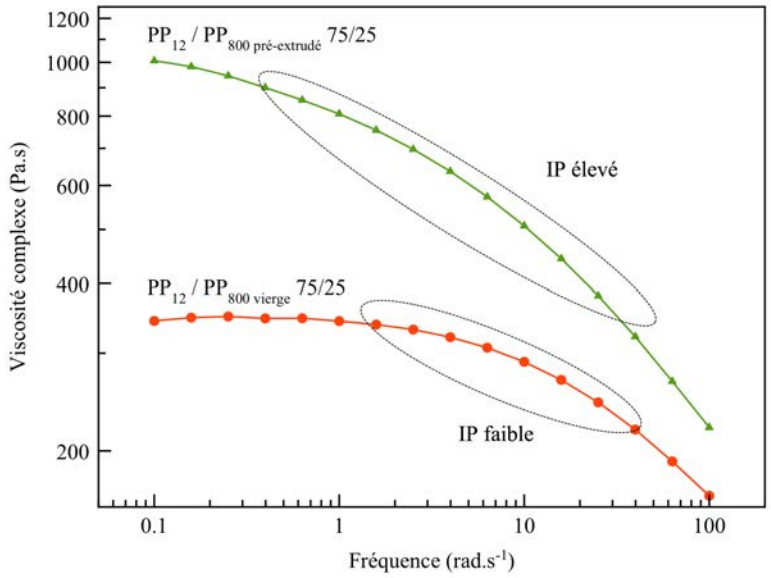


Figure II-15 Courbes de rhéologie en régime oscillatoire pour des mélanges de PP_{12} avec 25 %m de PP_{800} vierge et préalablement extrudé. T = 190 °C et γ = 10 %

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

On constate que la viscosité complexe résultant du mélange de PP_{12} et de PP_{800} est plus importante quand le PP_{800} est d'abord extrudé de son côté. Comme il a été montré par RPE ci dessus, le cycle thermomécanique induit par l'extrusion permet la consommation des radicaux présents dans le PP_{800} et de fait, ces derniers ne sont plus là pour attaquer les grandes molécules de PP_{12}. De plus, la différence d'allure des courbes présentées ci dessous confirme l'hypothèse d'une β-scission des molécules de PP_{12} induite par les radicaux générés au sein du PP_{800}. En effet, la zone de transition entre le plateau newtonien aux faibles cisaillements et le régime rhéofluidifiant est plus large et moins franche pour le mélange avec le $PP_{800\ pré\text{-}extrudé}$. Ceci est significatif d'une distribution de masses moléculaires dans le matériau plus importante. Cela confirme le fait que le PP_{12} conserve sa population de molécules de grande taille lorsque le PP_{800} est préalablement extrudé.
Les nomenclatures $PP_{800\ vierge}$ et $PP_{800\ pré\text{-}extrudé}$ ont été utilisées dans ce paragraphe pour faciliter la compréhension. La suite de l'étude ne mentionne que le PP_{800}, faisant référence à la matière vierge, ni modifiée, ni extrudée.

4.2. Propriétés thermiques des mélanges de PP_{12} / PP_{800}

Principe de la dsc modulée :
A la différence d'une DSC classique, la DSC à modulation de température impose une rampe en température qui oscille de quelques dixièmes de degrés autour d'une valeur moyenne. Cette technique permet de dissocier les changements de flux de chaleur liés à la température de ceux liés à la vitesse de chauffe. Par exemple, on l'emploie pour distinguer des phénomènes de recristallisation au sein d'un pic de fusion mais aussi pour obtenir une mesure fiable de la capacité calorifique. Une analyse de MDSC donne 3 courbes : une courbe principale qui correspond à celle d'une DSC classique, la composante dite « inversible » qui est obtenue grâce à la modulation de température et finalement la composante dite « non-inversible » qui est issue de la soustraction de la composante inversible à la courbe principale. On retrouve généralement dans la composante inversible les événements endothermiques qui sont liés à la métastabilité des morphologies cristallines de la plupart des polymères. Il n'y a aucun événement exothermique pouvant apparaître dans cette composante. Les pics de cristallisations apparaissent toujours dans la composante non-réversible.

Dans un premier temps, les analyses DSC classiques du PP_{800} ont révélé la présence de deux pics endothermiques lors de la 2nde montée en température. Afin d'identifier leur nature, nous avons réalisé une analyse DSC avec modulation de la température (MDSC). Les thermogrammes de MDSC du PP_{800} sont présentés sur la Figure II-16. La courbe « Total », qui correspond à une DSC conventionnelle, montre deux pics endothermiques à respectivement 157 et 167 °C. Par contre, on peut distinguer sur la courbe « non-inversible» la présence d'un exotherme puis d'un endotherme à respectivement 160 et 167 °C. En accord avec les observations de Karger[19], il est possible d'affirmer que le pic exothermique à 160 °C est la signature d'une recristallisation en cristaux de type α. Celle ci est permise par la fusion des premiers cristaux de type β qui commence dès 120 °C. La fusion des cristaux α ainsi formés forme ensuite le pic endothermique situé à 167 °C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

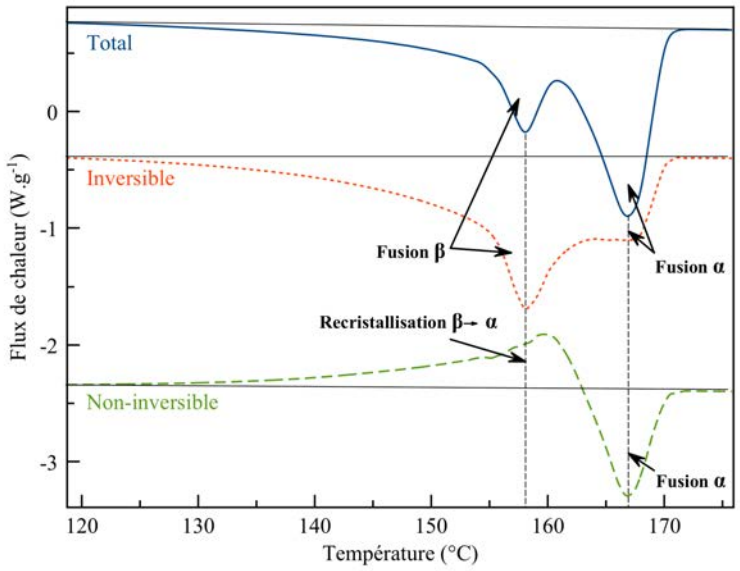


Figure II-16 Thermogrammes de la 2nde fusion du PP_{800} obtenus par DSC modulée. La vitesse moyenne de chauffe est de 2 °C.min^{-1} avec une oscillation de 0,318 °C et une période de 60 s, conformément aux recommandations de Thermal Analysis.

Les propriétés thermiques des mélanges de PP_{12} et de PP_{800} ont été analysées par DSC et les thermogrammes obtenus sont présentés dans la Figure II-17. Pour faciliter la lecture, nous ne présentons que les pics de fusion issus de la seconde montée en température ainsi que les pics de cristallisation du PP_{12}, du PP_{800} et des mélanges à 2, 10 et 25 %m de PP_{800}.
Comme observé précédemment, on remarque sur la Figure II-17 (a) que le pic de fusion du PP_{800} pur est toujours de type bimodal. En effet, il se compose de deux pics bien définis situés à respectivement 159 et 167 °C. Cependant, nous pouvons remarquer que le rapport d'aire entre ces deux pics (β et α) est bien différent de celui observé sur la Figure II-16. Ceci s'explique par la différence de vitesses de chauffe. La vitesse de 5 °C.min^{-1} pour la Figure II-17 ne laisse pas le temps à autant de phase β de recristalliser en α. Ce comportement est en accord avec Varga[20] qui relate une grande dépendance du taux de conversion β → α vis-à-vis des procédés de transformation et de l'histoire thermique de systèmes PP similaires.

De son côté, le PP_{12} pur ne possède qu'un seul pic de fusion, situé à 162 °C. On remarque que les mélanges ne possèdent pas cette bi modalité, même avec 25 %m de PP_{800}. Cela témoigne ici aussi de la miscibilité entre les deux matériaux puisque la présence de PP_{12} inhibe presque totalement le phénomène de recristallisation des cristaux β vers une phase α. Il semble aussi que le comportement thermique des mélanges soit majoritairement dominé par le PP_{12}.

La Figure II-17 (b) représente les pics de cristallisation où nous pouvons voir plusieurs différences. D'abord, on constate que le PP_{800} cristallise à 117 °C, soit 3 degrés plus tard que le PP_{12}. Ensuite, on remarque que les températures de cristallisation des mélanges sont plus élevées que celles du PP_{12} et du PP_{800} pris séparément. Ce phénomène plutôt remarquable peut trouver deux explications :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

1 – La dégradation par β-scission du PP induite par les radicaux présents dans le PP_{800} perturbe fortement la cristallinité du mélange en supprimant les plus grandes molécules tout en donnant naissance à une population de moindre masse. Toutefois, l'épaisseur des lamelles cristallines s'en trouverait réduite et donnerait lieu à des cristaux moins stables ; or nous n'observons pas de décalage suffisamment marqué du pic de fusion.

2 – Le PP_{800} a un effet nucléant qui permet une anticipation du début de cristallisation, même avec seulement 2 %m de PP_{800}. Beck[21,22] et Ledbetter[21] ont mis en évidence que l'introduction d'un agent nucléant dans le polypropylène a pour effet de déplacer la température de cristallisation jusqu'à 15 °C vers les hautes températures. De plus, ils constatent aussi une augmentation de la densité du matériau qui s'explique par davantage d'arrangement moléculaire. Ceci est la traduction d'un taux de cristallinité plus important, phénomène que nous observons aussi dans la Figure II-18, pour nos mélanges.

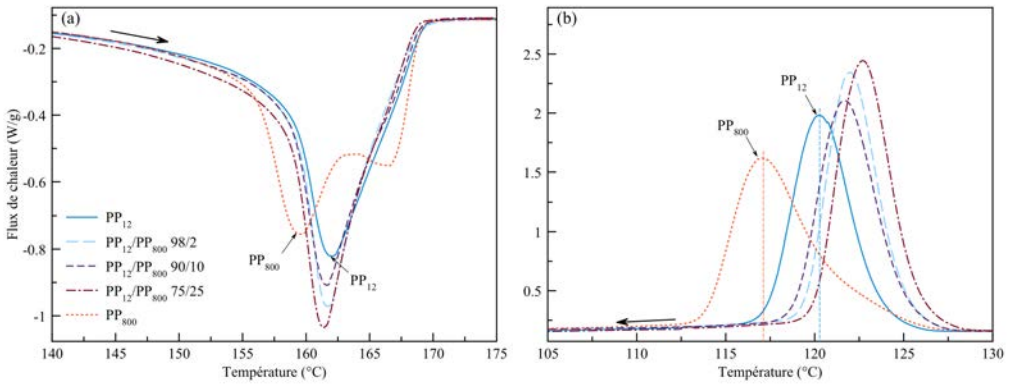


Figure II-17 Thermogrammes de (a) 2ème fusion et (b) cristallisation, obtenus par DSC du PP_{12}, du PP_{800} et de leurs mélanges, avec une rampe de 5 °C.min^{-1}.

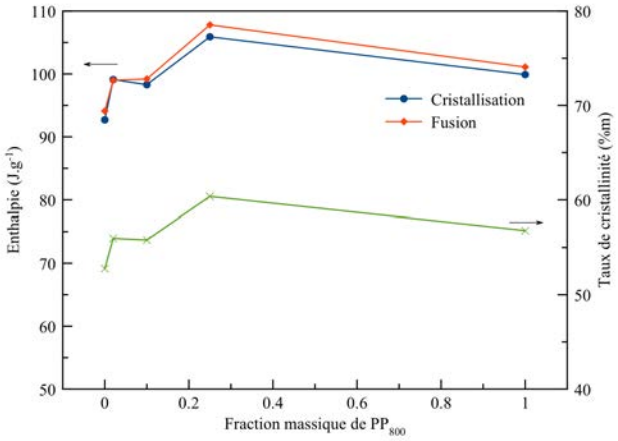


Figure II-18 Enthalpies de cristallisation et de fusion en fonction de la fraction massique de PP_{800} dans le mélange, calculées par intégration des pics exo et endothermiques obtenus par DSC. Le taux de cristallinité est calculé avec $\Delta H_{PP\ 100\%\ cristallin}$ = 209 J.g^{-1}[23].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4.3. Caractérisation de la fluidification par l'expérimentation et les modèles rhéologiques

La Figure II-19 décrit le comportement rhéologique du PP_{12}, du PP_{800} et de leurs mélanges à 2, 10 et 25 %m. On constate une diminution de la viscosité complexe quand on introduit le PP_{800} dans le PP_{12}. Cet effet « fluidifiant », que l'on peut quantifier par la différence entre $\eta_{0\ PP12}$ et $\eta_{0\ mesuré}$ que nous appellerons $\Delta\eta_{0\ total}$, est composé de deux contributions :

- $\Delta\eta_{0\ physique}$ qui correspond à la fluidification liée à la simple introduction d'un composant de faible masse molaire et qui s'exprime par l'équation II-6

$$\Delta\eta^*_{0\,physique} = \eta^*_{0\,PP_{12}} - \left(\left(1 - \phi_{PP_{800}}\right) \cdot \left(\eta^*_{0\,PP_{12}}\right)^{\frac{1}{3,4}} + \phi_{PP_{800}} \cdot \left(\eta^*_{0\,PP_{800}}\right)^{\frac{1}{3,4}} \right)^{3,4}$$

- $\Delta\eta_{0\ \beta\text{-scission}}$ qui correspond à la fluidification liée à la dégradation des macromolécules de PP par les radicaux libres issus du PP_{800}. Cette composante correspond à l'écart que nous pouvons observer sur la Figure II-19 entre les points expérimentaux et les courbes en pointillés, simulées par l'équation II-3. $\Delta\eta_{0\ \beta\text{-scission}}$ peut se calculer avec l'équation II-7.

$$\Delta\eta^*_{0\,\beta-scission} = \Delta\eta^*_{0\,total} - \Delta\eta^*_{0\,physique} \qquad \text{(II-7)}$$

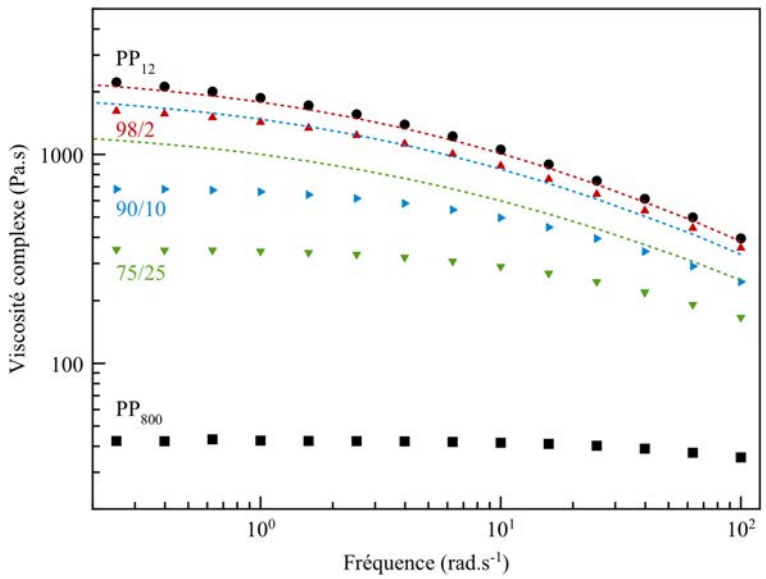


Figure II-19 Courbes de rhéologie en régime oscillatoire, T = 190 °C et γ = 10 %. Les courbes en tirets correspondent au comportement rhéologique prédit par la loi des mélanges en équation II-3.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Ensuite, en utilisant l'équation II-1, il est possible de connaître l'évolution de la masse molaire du mélange en fonction de la proportion de PP_{800}. Nous obtenons ainsi la Figure II-20 (a) où nous avons pu isoler l'effet de la β-scission.

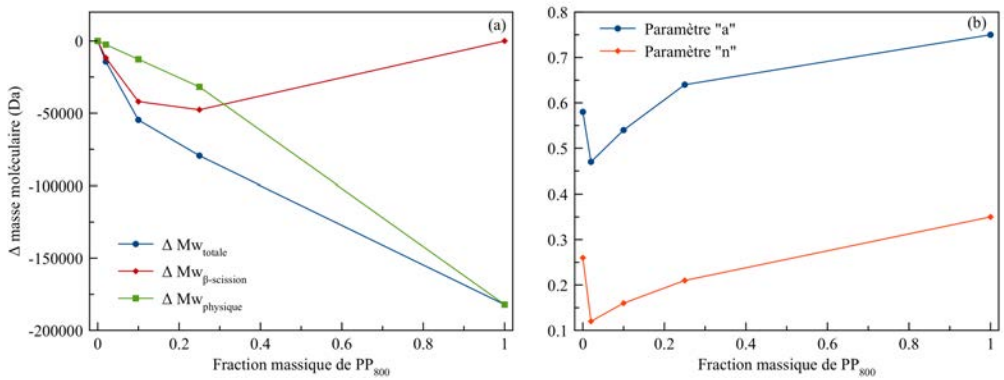


Figure II-20 (a) Quantification de l'évolution de la masse molaire du mélange en fonction de la proportion de PP_{800}. Décomposition en deux composantes. (b) Evolution des paramètres « a » et « n » obtenus depuis la modélisation de Carreau-Yasuda.

On remarque alors que pour tout taux d'introduction testé dans cette étude, l'effet de la β-scission est majoritaire devant celui de la simple dilution par des petites molécules. Toutefois, il semble que l'effet de la β-scission s'estompe au delà de 10 %m de PP_{800}. Cela peut s'expliquer par la raréfaction des plus grandes molécules issues du PP_{12} à mesure que sa proportion dans le mélange diminue. En effet, plus la molécule est grande, plus le fait de la scinder en deux est visible en terme de viscosité (et qui traduit donc le Δ de masse molaire). Si on regarde à présent les valeurs des paramètres de la modélisation de Carreau-Yasuda présentées dans le Tableau II-2 dans la Figure II-20 (b), on constate que « a » et « n » (qui caractérisent respectivement la transition entre les régimes newtonien et rhéofluidifiant et l'indice pseudoplastique) évoluent de manière anormale. Cela s'explique aussi par la dégradation induite par le PP_{800} qui dans un premier temps, pour quelques pourcents, modifie très fortement la distribution de masse molaire du système. Ensuite, l'effet de dilution des propriétés reprend l'avantage à mesure que le pourcentage de PP_{800} augmente.

Il peut être important de préciser qu'une étude des mélanges de PP12 et de PP800 a été réalisée au rhéomètre capillaire avec des filières de diamètres différents. Cette étude qui n'est pas présentée dans ce rapport n'a pas mis en évidence de phénomènes de glissement à la paroi. Ainsi, les écarts observés sur la Figure II-19 entre les courbes prédites et les courbes expérimentales ne peuvent pas être expliqué par ce phénomène.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau II-2 Propriétés rhéologiques des mélanges de PP_{12} et de PP_{800}.

			Paramètres de Carreau-Yasuda						
Référence	MFI_{exp}[a] [g.(10min)$^{-1}$]	MFI_{sim}[b]	$\eta_{0\,exp}$[c] [Pa.s]	λ[c] [s]	a[c]	n[c]	$\eta_{0\,sim}$[d] [Pa.s]	$M_{w\,exp}$[e] [Da]	$M_{w\,sim}$[f] [Da]
PP_{12}	12	-	2500	0,089	0,58	0,26	-	182 k	-
PP_{12}/PP_{800} 98/2	28	13	1900	0,0232	0,47	0,12	2400	168 k	180 k
PP_{12}/PP_{800} 90/10	48	18	750	0,012	0,54	0,16	1950	127 k	170 k
PP_{12}/PP_{800} 75/25	74	34	360	0,0076	0,64	0,21	1300	103 k	150 k
PP_{800}	800	-	40	0,0019	0,75	0,35	-	55 k	-

[a] Déterminé expérimentalement à 230 °C avec une masse de 2,16 kg

[b] Calculé depuis l'équation II-5

[c] Modélisé avec C-Y depuis les mesures de rhéologie en oscillatoire à T = 190 °C et γ = 10 %

[d] Calculé depuis l'équation II-3

[e] Calculé depuis l'équation II-1, avec $K = 3{,}25.10^{-15}$ et $\eta_{0\,exp}$

[f] Calculé depuis l' équation II-1, avec $K = 3{,}25.10^{-15}$ et $\eta_{0\,sim}$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des mélanges de PP_{12} et de PP_{800} sont présentées dans la Figure II-21. Tandis que l'allongement à la rupture et la résilience au choc sont très rapidement affectés par l'introduction de PP_{800}, le module d'Young réagit de manière différente. On peut constater qu'il augmente très légèrement pour les 10 premiers pourcents avant de rechuter vers 1700 MPa avec 25 %m de PP_{800}. Cette différence de comportement s'explique par le fait que le module et l'allongement ne sont pas déterminés par les mêmes paramètres. Le module élastique (Young) se mesure aux très faibles déformations, dans le domaine élastique et il traduit la densité d'enchevêtrement dans la phase amorphe ainsi que la cristallinité. A l'inverse, l'allongement à la rupture est une propriété se mesurant aux grandes déformations, dans le domaine plastique et est le reflet de l'organisation du matériau à différentes échelles (moléculaire, homogénéité du matériau, adhésion des différentes phases). Dans notre cas, la disparition des plus grandes molécules de PP par β-scission permet davantage de mobilité moléculaire. Ainsi, la cristallisation est facilitée et c'est ce qui permet à une plus grande fraction massique de s'organiser en cristaux. C'est ce phénomène, aussi constaté avec les mesures calorimétriques (cf partie 4.2) qui explique la hausse du module d'Young dans un premier temps. Cette même augmentation de cristallinité apporte encore plus de rigidité au polymère semi cristallin et a pour effet d'abaisser l'allongement à la rupture et la résilience au choc du matériau dès seulement 2 %m de PP_{800}.

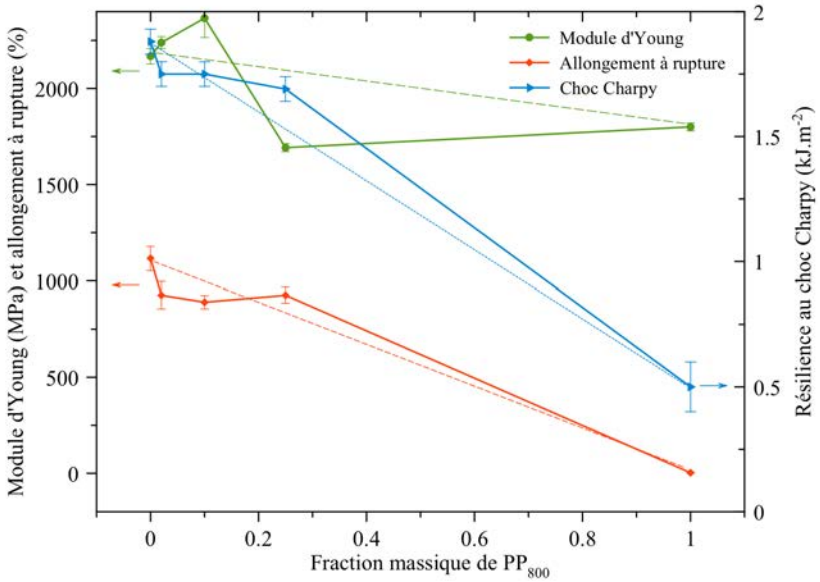


Figure II-21 Propriétés mécaniques en traction et résilience au choc Charpy à 23 °C. En tirets, l'évolution des propriétés d'après une simple loi des mélanges $Propriétés_{(ab)} = \Phi_a.P_a + \Phi_b.P_b$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

5. Conclusion

Cette partie de notre étude a consisté à mettre au point une stratégie de fluidification d'un polypropylène de viscosité moyenne (η_0 = 2500 Pa.s, MFI = 12 g.(10min)$^{-1}$) dénommé PP_{12}.

Nous avons, dans un premier temps, élaboré un PP de faible viscosité (η_0 = 120 Pa.s, MFI = 190 g.(10min)$^{-1}$) à partir du PP_{12} en le mélangeant avec une petite quantité de peroxyde. Le mélange a été effectué à l'aide d'une extrudeuse bi vis co-rotative et a par la suite été caractérisé d'un point de vue rhéologique, calorimétrique et mécanique. L'étude rhéologique et la modélisation par le modèle de Carreau-Yasuda a révélé que l'action du peroxyde était préférentiellement ciblée sur les macromolécules de forte masse, entrainant de fait une réduction du pic de distribution de masse molaire (MWD). Ce constat est appuyé par les résultats de chromatographie d'exclusion stérique, indiquant très clairement la disparition des plus grandes molécules. Ce mode de dégradation du PP est bien connu sous le nom de **β**-scission et est très largement documenté.

Dans un second temps, nous avons souhaité évaluer la capacité de ces deux matériaux aux fluidités bien différentes (PP_{12} et PP_{190}) à se mélanger. Les mesures calorimétriques ont permis de confirmer la nature homogène du mélange. Nous avons aussi pu tester différentes lois de prédiction de la viscosité. Comme attendu, c'est la loi de mélange adaptée aux mélanges miscibles de polymères en régime enchevêtré, faisant apparaître la masse molaire moyenne à la puissance 3,4, qui a montré les meilleurs résultats. Cela nous a permis de valider cet outil pour la suite de notre étude.

Ensuite, nous avons étudié le mélange du PP_{12} avec un PP extrêmement fluide (η_0 = 40 Pa.s, MFI = 800 g.(10min)$^{-1}$) dénommé PP_{800}. Il s'agit d'un PP homopolymère assez particulier. En effet, une étude de résonance paramagnétique électronique (RPE) a mis en évidence la présence d'espèces réactives de type radicalaire. Ces radicaux ne sont pas présents à température ambiante mais apparaissent autour de 120 °C environ et sont instables. Leur durée de vie est de l'ordre de quelques minutes voire quelques secondes pour des températures plus importantes.

Evidemment, la présence de ces espèces radicalaires dans le PP_{800} fait du mélange de PP_{12} et de PP_{800} un mélange réactif. Il a été constaté que seulement 2 %m de PP_{800} suffit pour réduire considérablement la viscosité du PP_{12}. Le MFI passe alors de 12 à 28 g.(10min)$^{-1}$. L'utilisation de la loi de mélange en viscosité qui a été vérifiée précédemment a permis de séparer d'un côté la fluidification due à la simple dilution des grandes molécules du PP_{12} par de plus courtes et d'un autre côté la fluidification apportée par la dégradation induite par les espèces réactives présentes dans le PP_{800}. On observe une grande modification des propriétés mécaniques, en partie expliquée par des changements de cristallinité induits par la disparition des plus grandes molécules, favorisant ainsi la mobilité moléculaire.

Cette étude nous a permis de comprendre et de modéliser la fluidification du polypropylène à travers l'usage d'un peroxyde par extrusion réactive, puis à travers un effet de dilution et pour terminer à travers une combinaison des deux. Cependant, les propriétés à l'impact de nos mélanges de polypropylène sont bien trop faibles pour être compatibles avec un usage dans l'industrie automobile et il convient à présent d'appliquer cette stratégie de fluidification à un PP de grade automobile de type mélange PP/EPR. C'est le sujet du troisième chapitre.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

6. Références Bibliographiques

1. S. V. Canevarolo, A. C. Babetto, *Adv. Polym. Technol.* 2002, *21*, 243.
2. K. Yasuda, R. C. Armstrong, R. E. Cohen, *Rheol. Acta* 1981, *20*, 163.
3. S. V. Canevarolo, *Polym. Degrad. Stab.* 2000, *70*, 71.
4. P. D. Iedema, C. Willems, G. Van Vliet, W. Bunge, S. M. P. Mutsers, H. C. J. Hoefsloot, *Chem. Eng. Sci.* 2001, *56*, 3659.
5. F. Berzin, B. Vergnes, S. V. Canevarolo, A. V. Machado, J. A. Covas, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, *99*, 2082.
6. P. D. Iedema, K. Remerie, M. van der Ham, E. Biemond, J. Tacx, *Chem. Eng. Sci.* 2011, *66*, 5474.
7. B. R. Sheng, B. Li, B. H. Xie, W. Yang, J. M. Feng, M. B. Yang, *Polym. Degrad. Stab.* 2008, *93*, 225.
8. S. W. Wang, W. Yang, Y. J. Xu, B. H. Xie, M. B. Yang, X. F. Peng, *Polym. Test.* 2008, *27*, 638.
9. J. Fan, J. Feng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, *52*, 761.
10. M. Aboulfaraj, C. G. Sell, B. Ulrich, A. Dahoun, *Polymer .* 1995, *36*, 731.
11. K. Montagova Berkova, *"Processing, structure and properties of composites based on natural fillers and stereoregular polyolefins: environmentally benign concept."* Thèse Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, 2013.
12. N. Grizzuti, G. Buonocore, G. Iorio, *J. Rheol.* 2000, *44*, 149.
13. A Tynys, P. Gilles, J. Fiebig, *Patent* 2011, at <http://www.google.com/patents/US20130210304>.
14. Q. Yu, S. Zhu, *Polymer .* 1999, *40*, 2961.
15. T. Yamazaki, T. Seguchi, *Polymer .* 2000, *38*, 3092.
16. D. J. Carlsson, S. Chmela, J. Lacoste, *Macromolecules* 1990, *23*, 4934.
17. E. Fel, *"Mise en œuvre de mélanges de polyoléfines compatibilisées par ajout de copolymères ou à l'aide d'irradiation gamma. Caractérisation d'espèces réactives par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)",* Thèse Université de Lyon, INSA de Lyon, 2014.
18. R. Sonnier, V. Massardier, L. Clerc, J. M. Lopez-Cuesta, A. Bergeret, *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, *115*, 1710.
19. J. Karger-Kocsis, *J. Therm. Anal.* 1998, *51*, 237.
20. J. Varga, *J. Macromol. Sci. Part B* 2002, *41*, 1121.
21. H. Beck, H. Ledbetter, *J. Appl. Polym. Sci.* 1965, *9*, 2131.
22. H. N. Beck, *J. Appl. Polym. Sci.* 1967, *11*, 673.
23. S. Wook Lim, K. Hee Lee, C. Hyung Lee, *Polymer .* 1999, *40*, 2837.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre III – Contrôle de la fluidité d'un PP choc par addition de PP_{800}

1. Introduction en français

Le polypropylène est un des polymères thermoplastiques les plus utilisés et a été très largement étudié depuis plusieurs décennies. Ses atouts sont une grande facilité de mise en œuvre, un faible coût et des applications multiples. Cependant, le PP se caractérise par une fragilité et une faible résilience au choc et de nombreuses améliorations ont été apportées à ce sujet. Il s'agit souvent de lui ajouter une fraction d'élastomère thermoplastique de polyoléfine (POE) comme l'EPR ou l'EPDM[1–4] qui possèdent une température de transition vitreuse très basse. D'un côté, l'ajout des POE dans le PP améliore très largement la résistance à l'impact et à la propagation de fissure mais il en résulte une augmentation de la viscosité qui peut poser problème lors de la mise en œuvre[3]. Néanmoins, dans le contexte actuel de réduction des coûts, de gain de poids et d'économie d'énergie, le secteur de l'automobile s'oriente plutôt vers l'emploi de résines thermoplastiques de haute fluidité. Evidemment, les propriétés au choc ne peuvent pas êtres sacrifiées ce qui donne lieu à un compromis entre faible viscosité et résilience à l'impact. Il y a plusieurs manières de modifier le comportement rhéologique du polypropylène. Par exemple, la dégradation thermo-mécanique et l'oxydation induite par le passage en extrudeuse peut avoir pour effet de réduire considérablement la viscosité du PP[5,6]. L'extrusion réactive assistée de peroxydes est une technique très communément employée pour obtenir un PP de moindre viscosité. Une grande quantité d'études décrivent la cinétique de décomposition des peroxydes comme par exemple le peroxyde de dycumile (DCP)[7,8] ou encore le 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butyl-peroxy)hexane (DHBP)[9]. La décomposition thermique de la molécule de peroxyde entraine la création de deux radicaux libres, lesquels initient à leur tour la dégradation du polypropylène par l'abstraction d'un atome hydrogène de la chaîne alkyle du PP. Ce phénomène est appelé β-scission. Toutefois, tandis que les peroxydes améliorent la fluidité du PP, ils ont aussi tendance à dégrader les propriétés à l'impact. Berzin a étudié l'effet des peroxydes le long d'une extrudeuse bi-vis pour le PP homopolymère[10] comme pour des copolymères PP/PE[11] et donne les clés pour la compréhension et le contrôle de la rhéologie des polymères fondus.
Dans un premier temps, ce travail évalue la capacité qu'a un polypropylène de très haute fluidité contenant des espèces réactives de contrôler la rhéologie d'un système binaire PP/EPR (copolymère d'éthylène-propylène). Ensuite, différents élastomères thermoplastiques sont employés pour tenter de compenser la perte de résistance à l'impact et d'allongement à la rupture tout en gardant une faible viscosité.

Cette partie des travaux a donné lieu à la rédaction d'un article scientifique[35], en anglais. Il est publié dans la revue Polymer Engineering and Science aux éditions Wiley (DOI: 10.1002/pen.24267).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

ELABORATION OF LOW VISCOSITY AND HIGH IMPACT POLYPROPYLENE BLENDS THROUGH REACTIVE EXTRUSION

2. Introduction

During the last seven decades, polypropylene (PP) has been one of the most studied thermoplastics because of its great versatility, easy processing and relative low cost. Many enhancements have been carried out to compensate its high brittleness, essentially by blending it with thermoplastic polyolefin elastomers (POE) of very low glass transition temperature like EPR, EPDM[1–4]. The use of such materials into a PP matrix not only greatly increases the impact strength and crack propagation resistance but also acts as considerable thickener of the melt due to their very high viscosity[3]. Nevertheless, in the focus of weight and cost reductions, the automotive industry steps towards the use of high flow materials without sacrificing the impact properties. There are several ways to modify the rheological behavior of polypropylene; for example, the thermo-oxidative degradation[5,6] induced by extrusion process can have an important effect on the melt behavior. The reactive extrusion of polypropylene with peroxides is a very common technique to obtain a polymer with lower viscosity. A large amount of studies can be found in the literature for describing the decomposition kinetic of peroxides like dicumyl peroxide (DCP)[7,8] or 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy)hexane (DHBP)[9]. The thermal decomposition of peroxide molecules leads to the creation of two or more free radicals, which initiate the degradation process of polypropylene through hydrogen abstraction. This phenomenon called β-scission is well known in the oil refining and polymer science. However, while the peroxide builds up the fluidity of PP, it also tends to affect its impact strength in a very severe way. Berzin, Vergnes et al. have studied peroxide degradation reaction of both PP homopolymers[10] and PP based copolymers[11] all along a twin-screw extruder in order to give keys to control rheology of molten polymers. In a first time, the present work evaluates the ability of a very high flow polypropylene containing reactive species to control the rheology of a (PP/EPR) formulation. In a second time, several elastomers are employed to compensate the loss of impact strength and tensile strain of blends while keeping a high fluidity.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3. Experimental section

3.1. Materials

Two kinds of commercial homopolymer polypropylenes have been used in this study: the first one (PP_{12}) is the PPH7060 from Total Petrochemicals and the second one (PP_{800}) is the Borflow HL508FB from Borealis. They have melt flow indices respectively equal to 12 and 800 g.10min^{-1} (2.16 kg, 230 °C) and zero shear viscosity of 2500 and 40 Pa.s (190 °C, 1 %) respectively.

A high impact automotive grade ethylene modified polypropylene copolymer called (PP/EPRr) was used. It is a multiphase blend containing about 70 wt% of a polypropylene matrix (containing some ethylene segments) and 30 wt% of ethylene-propylene random copolymer (EPRr) (with 50 wt% ethylene). Its melt flow index is 10 g.10min^{-1} (2.16 kg, 230 °C) and its zero shear viscosity is 3000 Pa.s (190 °C, 1 %).

The different commercial thermoplastic elastomers further used in this study were two propylene-based random copolymers containing respectively 16 and 15 wt% of ethylene, Vistamaxx 6102 (PBC-1) and Vistamaxx 6202 (PBC-2) from Exxon Mobil, an ethylene octene copolymer (EOC), Engage 8842 from Dow Chemicals and an ethylene butene rubber (EBR), Engage 7457 from Dow Chemicals. Some of their properties are displayed in Table III-1.

Table III-1 Characteristics of the thermoplastic elastomers.

Material	Comonomer content [wt%]	Density [g.cm^{-3}]	MFI [g.10 min^{-1}] 2.16 kg, 230 °C
PBC-1 Vistamaxx 6102	16 (Ethylene)	0.862	1.5
PBC-2 Vistamaxx 6202	15 (Ethylene)	0.863	23
EOC Engage 8842	14 (Octene)	0.857	1
EBR Engage 7457	Not provided	0.864	3.6

3.2. Material processing

All the blending experiments were made in an EV025 laboratory co-rotating twin-screw extruder from Clextral. Its L/D ratio is 48. The screw profile, described in Figure III-1, exhibits a good mixing behavior, particularly thanks to the two reverse blocks that are located at right of the kneading blocks. This configuration increases the general residence time by generating a back current to the kneader, allowing an additional mixing of the polymer. Moreover, as any other restrictive elements, the left-handed elements generate a melt seal by locally increasing the filling of the screw. Hence, this extra volume of melt reduces the level of oxygen and then leads to a lower level of oxygen driven degradation[12]. The blends were processed at 300 rpm at a feeding rate of 8 kg h^{-1}. For each experiment, the temperature profile was set to 80 °C and 160 °C for the first two heating zones, then 200 °C all along the screw profile. The extrudates were cooled in a cold-water bath and then pelletized. Melt flow indices were measured according to ISO 1133 by using an Extrusion Plastomer apparatus from ATS FAAR at 230 °C with a load of 2.16 kg. Specimens for mechanical testing were obtained by

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

processing the pellets with a Battenfeld Plus 350 injection-molding machine. The barrel temperature was 200 °C, the injection pressure was set to 40 bars and a holding pressure of 30 bars was maintained for 4 seconds. The mold was water regulated at a temperature of 30 °C.

The blends of (PP/EPR) and PP_{800} with different contents of thermoplastic elastomers were made in a single extrusion process, using a Clextral EV025 twinscrew extruder. The ratio (PP/EPR) / PP_{800} was kept the same whatever the content of thermoplastic elastomer. According to the preliminary experiments developed in the further section, this ratio was fixed at (75)/25.

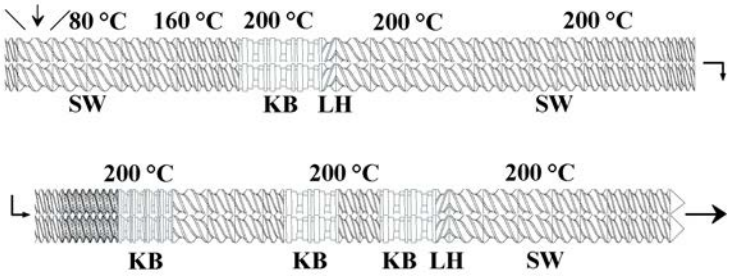


Figure III-1 Screw configuration of the Clextral EV025 twin-screw co-rotating extruder showing the set temperature, the conveying self wiping (SW), kneading (KB) and left handed (LH) blocks.

3.3. Methods

3.3.1. Electron Spin Resonance (ESR)

The spectra was recorded at temperatures in the range [100 to 160 °C] on a Bruker ESP 500E spectrometer using a standard rectangular (Bruker 4102ST) cavity. Microwave power of 10 to 20 mW and modulation amplitude of 1 Gauss was used. For each sample, spectra have been realized 0, 5 and 10 minutes after the set temperature has been reached. The signal quality is strongly dependent on the duration of the acquisition, hence slow field sweep test are often recommended. Nevertheless, the purpose of using ESR measurements in the present study was to literally catch radical species having short lifetimes. Hence, in order to obtain spectra that represent as much as possible an instantaneous photography of the sample's radical behavior, the spectrum acquisition duration was set to only 20 seconds. Consequently, the drawback of this technique is a low peak definition.

3.3.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC experiments were carried out under inert nitrogen atmosphere to determine thermal behaviors of our neat materials and blends with a Perkin Elmer Q20 apparatus. The samples, weighing approximately 5 mg, were first heated up to 190 °C in order to clear any thermal history, then cooled down to -80 °C at 10 °C min^{-1} and finally heated up a second time up to 190 °C at 10 °C min^{-1}. Every step was separated by 2 minutes isotherms.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3.3.3. Melt rheology

Dynamic rheological measurements in molten state were carried out using a strain controlled ARES rheometer from Rheometric Scientific. All the tests were done at the constant temperature of 190 °C, with a 25 mm parallel plate geometry and with a gap of about 1 mm. The samples have been found to be in the viscoelastic linear range (strain independent) at 10 % strain. The viscoelastic properties were then determined through frequency sweep tests, ranging from 0.1 to 100 rad s^{-1} at a constant strain rate of 10 % and under nitrogen atmosphere. Based on the work of Bersted[13], Malkin[14] or Bernreitner, Neibl et al.[15], the relationship between zero shear viscosity (when $\omega \rightarrow 0$ rad s^{-1}) and the molecular weight is accepted to be a power law proportionality (Equation III-1).

$$\eta_0 = K.M_w^{\beta} \quad \text{(III-1)}$$

As soon as the macromolecules are long enough to entangle each other (Mw > Mc), this relationship has been verified for linear homopolymers[16] and copolymers[17,18]. β exponent is generally varied between 3.3 and 3.9[11,15,19–21]. Now, if we assume a homogenous blend of compatible polymers, we can consider that every component is playing its role in the global entangled system according to the previously mentioned power law and we can write the equation III-2.

$$\eta_0^{1/\beta}{}_{blend} = \varphi_A \cdot \eta_0^{1/\beta}{}_A + \varphi_A \cdot \eta_0^{1/\beta}{}_B \quad \text{(III-2)}$$

Equation III-2 can be extended to the whole range of shear rates (or frequencies (ω)), giving equation III-3.

$$\eta^{*1/\beta}{}_{(\omega)\,blend} = \varphi_A \cdot \eta^{*1/\beta}{}_{(\omega)\,A} + \varphi_A \cdot \eta^{*1/\beta}{}_{(\omega)\,B} \quad \text{(III-3)}$$

This equation can be used to assess a good mixing of two components and their compatibility. As we have blended a PP homopolymer and a (PP/EPR) (matrix / droplet morphology), the value of β exponent was set to 3.4[15,20].

3.3.4. Mechanical tests

The tensile properties were determined at room temperature (22 °C) by using a MTS 2/M testing machine and a 10 kN load cell. According to the ISO 527 norm, the crosshead speed was set to 1 mm.min^{-1} for determining the Young's moduli and to 50 mm.min^{-1} for strain at break. The specimens were of 1BA type with dimensions in the straight section of the dog bone shape of 30 x 4 x 2 mm. The Charpy impact tests were performed on a CEAST 9050 from INSTRON with pendulums of 1 and 4 Joules at room temperature (22 °C). The specimen dimensions were 80 x 10 x 4 mm and the bars were notched 2 mm deep according to the ISO 179 norm. Charpy impact tests were performed at least 7 days after notching.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3.3.5. Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

The spectra of the dynamic mechanical relaxations were obtained with a Rheometrics RSA II in flexion mode. Experiments were carried out on the gauge section of injected tensile samples. Temperature dependency of elastic modulus, loss modulus and loss factor was determined at the frequency of 1 Hz using strain amplitude of 0.1 %. The temperature was varied from about -80 °C up to 100 °C with a heating rate of 3 °C.min^{-1}.

3.3.6. Scanning Electron Miscroscopy (SEM)

SEM pictures were made to evaluate the morphology of the blends. Samples were taken from the core of the injection molded bars. Specimens for image analysis were prepared by cutting with a microtome at -90 °C using a diamond knife. The surfaces were then sputter-coated with a thin gold layer and studied with a Philips XL 20 SEM. Image analyses were carried out using the ImageJ software.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4. Results & discussion

4.1. (PP/EPR) / high fluidity PP blends

4.1.1. Assessment of the presence of reactive species in PP_{800}

An electron spin resonance study has been carried out to assess the presence of radicals in PP_{800}. More conventional approach (melt rheological investigations) was carried out but the difficulty remained in the very short lifetime of the reactive species at high temperatures. On the other hand, ESR can be carried out either at solid or molten state. It consisted in a comparison between the PP_{12} and the PP_{800}. The measurements were carried out at 0, 300 and 600 seconds for different temperatures from 110 °C up to 200 °C. None of the spectrum of PP_{12} have shown significant signals, so we only displayed three measurements at T = 125 °C. Figure III-2 a and 2b display the spectrum obtained at T = 125 °C, it can be seen that PP_{800} exhibits a clear signal centered on 3400 Gauss for the first measurement at time 0 second while PP_{12} does not. After 5 minutes at T = 125 °C, the signal has flatten, as the radicals have combined and are no longer present, since we have no stable peak of monoradical centered at g~2. Although the assignment of peaks remains difficult due to the low amount of literature on the topic, we think that it could be a triplet state of two oxyradicals that are influencing each other. This would be possible with a peroxide homolytic cleavage while the material is still solid, avoiding the oxyradicals to move away from one another, probably in hydroxyl form. We believe that the peroxide molecules may come from previous radical reactions that have been stopped or voluntarily introduced in the material during its synthesis.

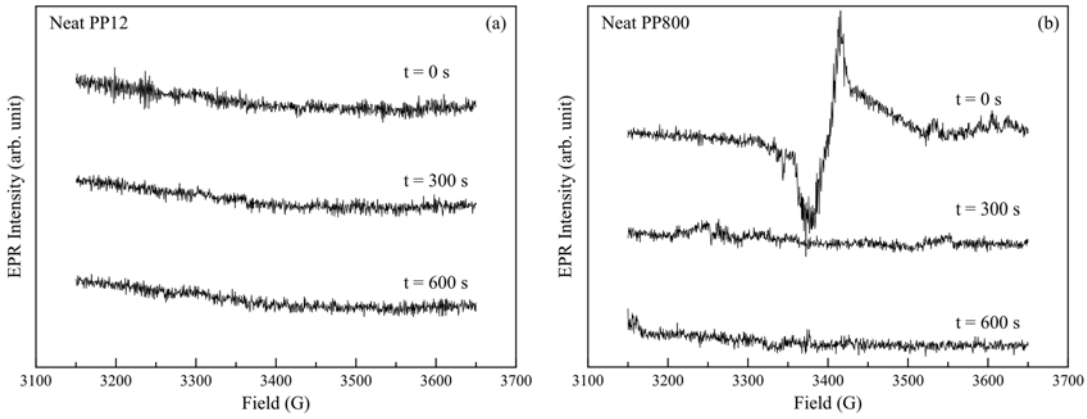


Figure III-2 ESR spectra of (a) neat PP_{12} and (b) neat PP_{800} at 0, 300 and 600 seconds after the temperature reaches 125 °C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4.1.2. Thermal properties

DSC has been carried out on blends of (PP/EPR) with high fluidity PP_{800} made by extrusion for different concentrations. Thermal behaviors of the blends are displayed in Figure III-3. Cooling curves show well defined exothermic peaks corresponding to the crystallization of the polypropylene phases of the blends. The peak is centered at T = 114 °C for PP_{800} and at T = 133 °C for neat (PP/EPR). While increasing the fraction of PP_{800}, we do not observe the rise of a second peak, but the crystallization peak at T = 133 °C seems to move toward the lower temperatures. This indicates that polymers are at least partially miscible. This is very clear for 25 and 30 wt% of PP_{800}. In agreement with the crystallization behavior, only one melting peak is observed for (PP/EPR)/PP_{800} blends. However, both neat and blended materials exhibit shouldered melting peaks indicating the presence of crystallites of various size and perfection levels. These melting peaks are centered between 155 and 165 °C and are assigned to monoclinic α-form crystals[22].

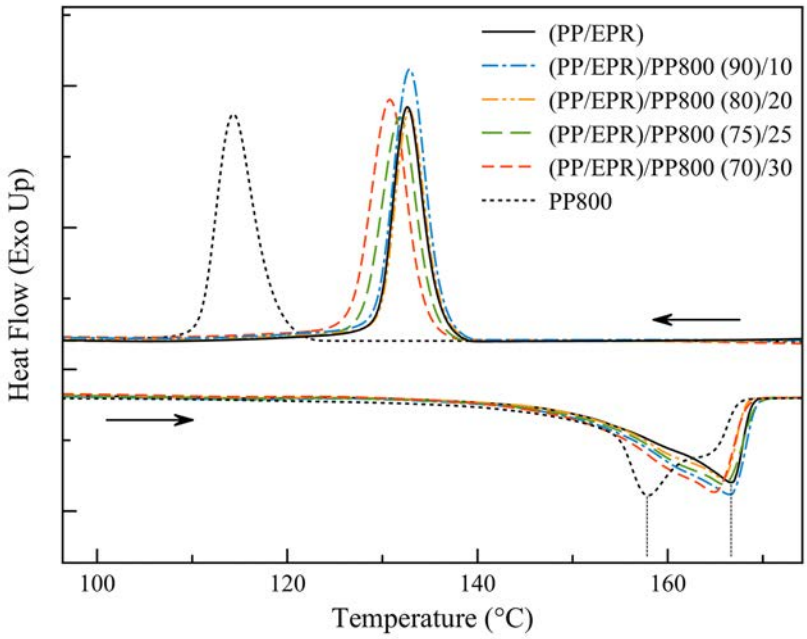


Figure III-3 DSC traces of neat (PP/EPR), neat PP800 and their blends at 10, 20, 25 and 30 wt% with ramp speeds of 10 °C.min^{-1}.

4.1.3. Rheological behavior

Viscoelastic curves of the neat and blended materials are displayed Figure III-4. For sake of clarity, only one blend is displayed. Curves of both neat (PP/EPR) and blend exhibit an increase of complex viscosity at low frequencies. This phenomenon is generally attributed to the relaxation of the dispersed droplet phase which corresponds to the EPR copolymer[22–24]. The very low viscosity of molten PP_{800} is clearly seen as its complex viscosity is found about one decade and a half lower than molten (PP/EPR). PP_{800} also exhibits a pseudo Newtonian behavior, as the complex viscosity remains pretty much independent of the angular frequency.

Using equation III-3 discussed in method section, we are able to simulate the complex viscosity of a physical blend of (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 with non-reactive PP_{800}. As expected, significant differences are observed between complex viscosities of

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

simulated physical blend and the actual experimental reactive blend. The experimental complex viscosity of the blend is significantly lower than the one predicted by the model. The radicals evidenced in PP_{800} lead to a β-scission induced degradation of surrounding PP macromolecules. Hence, the polypropylene macromolecules become shorter, leading to the overall low viscosity observed experimentally. As seen on curve with dotted lines (Figure III-4), a data fitting with the Carreau-Yasuda model allows us to determine the zero shear viscosity of the polypropylene matrix. Then, using equation III-2, we are able to plot η_0 = f(weight fraction of PP_{800}) (Figure III-5). Here, the reactiveness of blends containing PP_{800} is clearly expressed as the experimental zero shear viscosity is much lower than the one simulated for a physical blend that would be obtained with a non-reactive PP_{800}.

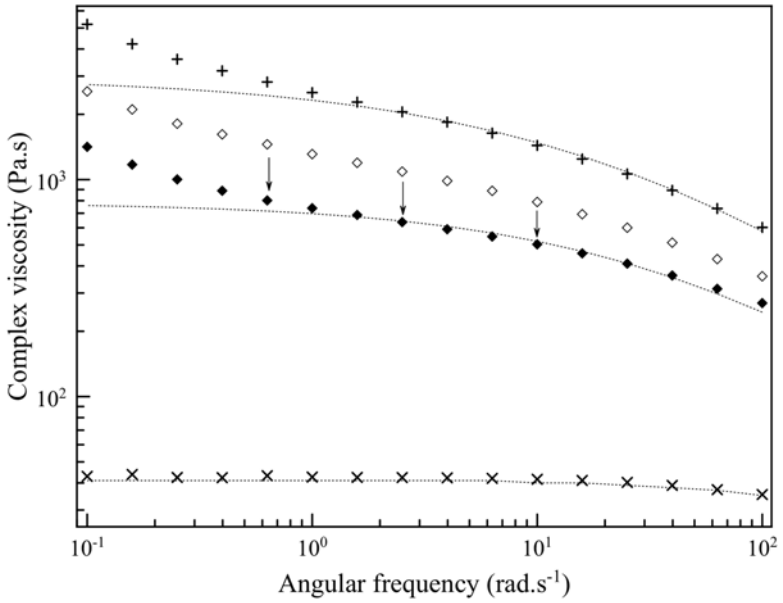


Figure III-4 Experimental complex viscosity function of the angular frequency for (+) (PP/EPR), (×) neat PP_{800}, (◆) reactive blend of (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 and (◇) simulated curve for physical blend of (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25, according to equation III-3 (with β = 3.4). Dotted lines are the fitted curves using Carreau-Yasuda model.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

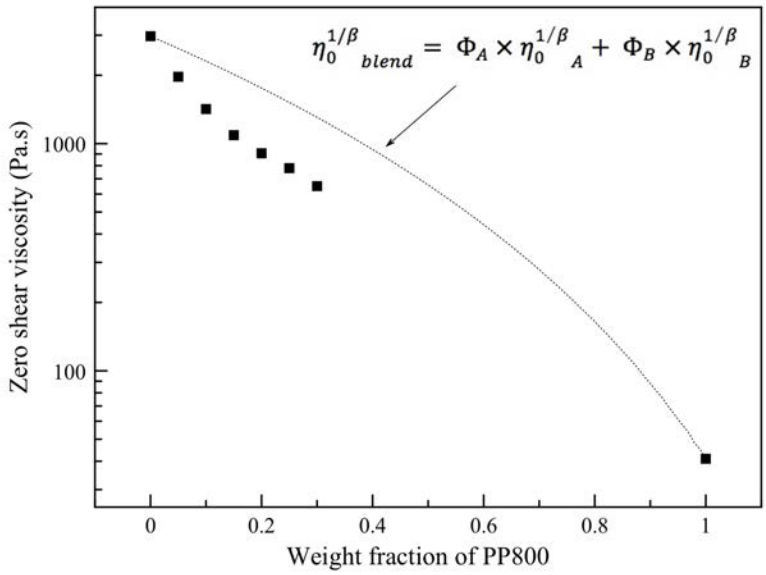


Figure III-5 Zero shear viscosity obtained with Carreau-Yasuda model for (■) experimental reactive blends of (PP/EPR)/PP_{800} and for physical blends of (PP/EPR)/PP_{800}, as simulated by equation III-2 (with $\beta = 3.4$).

4.1.4. Mechanical properties

Stress whitening, resulting from light diffraction when ductile deformation occurs, is known to be a good marker of toughness[25–30]. We clearly observed stress whitening on the impact fracture surfaces of neat (PP/EPR) and it significantly decreases with the fraction of PP_{800}. The Charpy impact energy and elongation at break results are displayed on Figure III-6. The addition of a low content of PP_{800} not only has a considerable decreasing effect on the breakage energy but also turns the blend from ductile to brittle and a threshold is seen for about 5 wt% of PP_{800}. The results of elongation at break exhibit the same threshold phenomenon and can assess a clear degradation of the polypropylene matrix.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

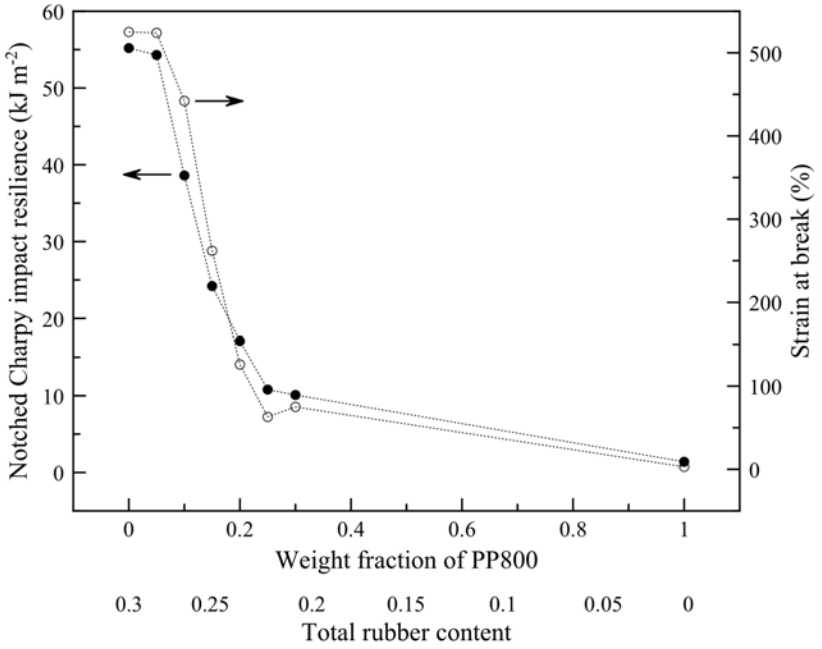


Figure III-6 Notched Charpy breakage energy for blends of (PP/EPR) with PP_{800}. Second y-axis is the strain at break for blends of (PP/EPR) with PP_{800}. Second x-axis is the equivalent rubber weight fraction in the resulting blend.

4.2. Improving impact properties of high fluidity (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 blend

The purpose of this part is to compare different copolymers in their ability to enhance the impact properties without lowering too much the overall fluidity of the material. Ideally, we want to obtain PP based blends with both high fluidity and impact resilience. Different amounts of each copolymer have been added to the (PP/EPR)/PP_{800} blend that presents high fluidity but poor resilience. For all of the experiments, a ratio of (75)/25 in weight percent between (PP/EPR) and PP_{800} has been kept constant.

4.2.1. Mechanical properties

Table III-2 displays the melt flow indices and mechanical properties of the blends. It can be seen from Figure III-7 that the elastomers tested display different efficiencies. It is very clear that the impact behavior of the system is much more enhanced with propylene-based copolymers (PBCs) than with ethylene-based copolymers (EOC and EBR). While impact energy of blends with 15 wt% EOC and EBR only reach respectively 31 and 25 $kJ.m^{-2}$ with partially brittle fracture, blends containing PBCs are toughened up to 51 $kJ.m^{-2}$, exhibiting a totally ductile fracture. In terms of tensile strain behavior, the same evolution can be seen. 10 wt% PBC-1 and 15 wt% PBC-2 are able to compensate the loss of properties attributed to PP_{800}. On the contrary, 15 wt% of EOC and EBR have a very limited effect. Moreover, Figure III-8 shows that the addition of PBC-1 leads to a spectacular increase in tensile strain at break in comparison to PBC-2. This difference could be attributed to the higher molecular weight of PBC-1 compared to PBC-2,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

favoring a deeper anchoring within the polypropylene matrix at the interphase. Figure III-9 displays the tensile Young's modulus of the blends function of the content of elastomer added. The almost linear decrease of Young's modulus was expected as our elastomers have very low modulus about one hundred times less than PP matrix[31]. No significant differences can be seen between blends with PBCs and ethylene-based copolymers. DSC, DMTA and particles measurements have been carried out to explain such differences in the efficiency of impact and tensile modifications.

Table III-2 MFI and mechanical properties of blends of (PP/EPR)/PP_{800} (fixed ratio of (75)/25) with different copolymers.

	Copolymer content [wt%]	MFI [g.10min^{-1}]	Charpy impact energy [kJ.m^{-2}] 22 °C	Young's modulus [MPa] 22 °C	Strain at break [%] 22 °C
(PP/EPR)/PP_{800} (75)/25	-	53	11 ± 0	1200 ± 30	60 ± 5
PBC-1	5	49	22 ± 1	1020 ± 30	320 ± 200
	7	51	25 ± 1	920 ± 20	430 ± 230
	10	47	49 ± 1	850 ± 30	560 ± 15
	15	41	51 ± 1	730 ± 20	660 ± 25
PBC-2	5	55	18 ± 1	990 ± 30	90 ± 15
	7	53	19 ± 0	890 ± 15	110 ± 5
	10	54	28 ± 2	880 ± 20	170 ± 25
	15	49	51 ± 1	670 ± 10	600 ± 25
EOC	5	53	17 ± 1	1030 ± 30	70 ± 15
	7	44	16 ± 1	980 ± 20	95 ± 15
	10	40	20 ± 2	970 ± 20	180 ± 15
	15	35	31 ± 1	830 ± 15	240 ± 100
EBR	5	47	14 ± 1	990 ± 15	70 ± 10
	7	43	14 ± 1	940 ± 20	125 ± 15
	10	38	20 ± 1	900 ± 15	100 ± 20
	15	33	25 ± 3	830 ± 15	115 ± 15

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

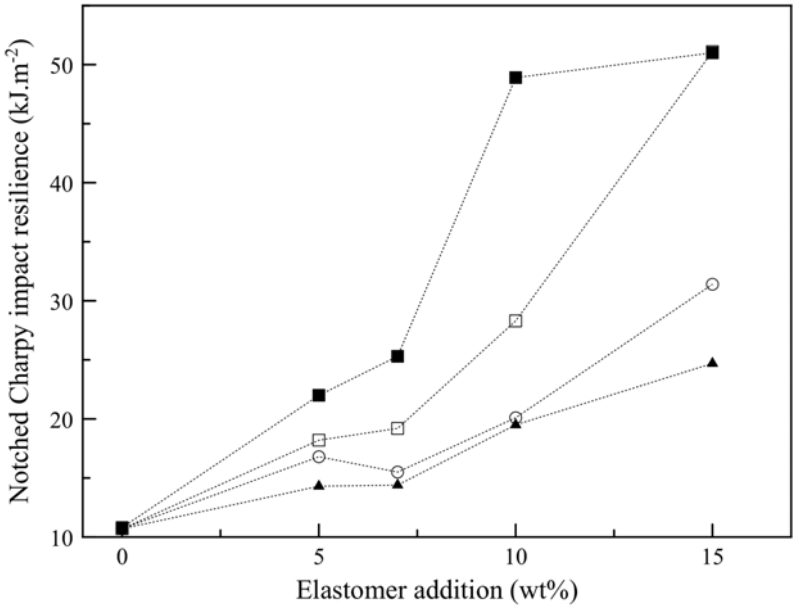


Figure III-7 Notched Charpy impact energy of (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 blends function of the content of (■) PBC-1, (□) PBC-2, (○) EOC and (▲) EBR.

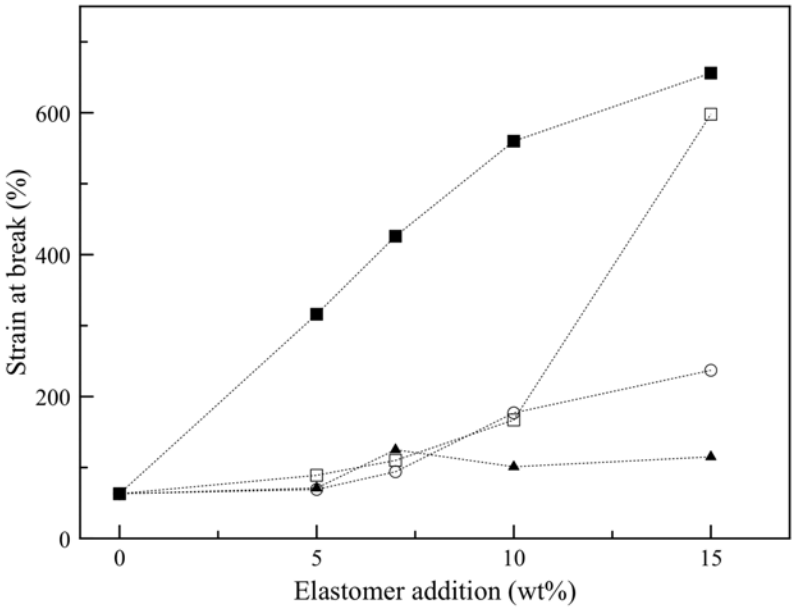


Figure III-8 Tensile strain at break of (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 blends function of the content of (■) PBC-1, (□) PBC-2, (○) EOC and (▲) EBR.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

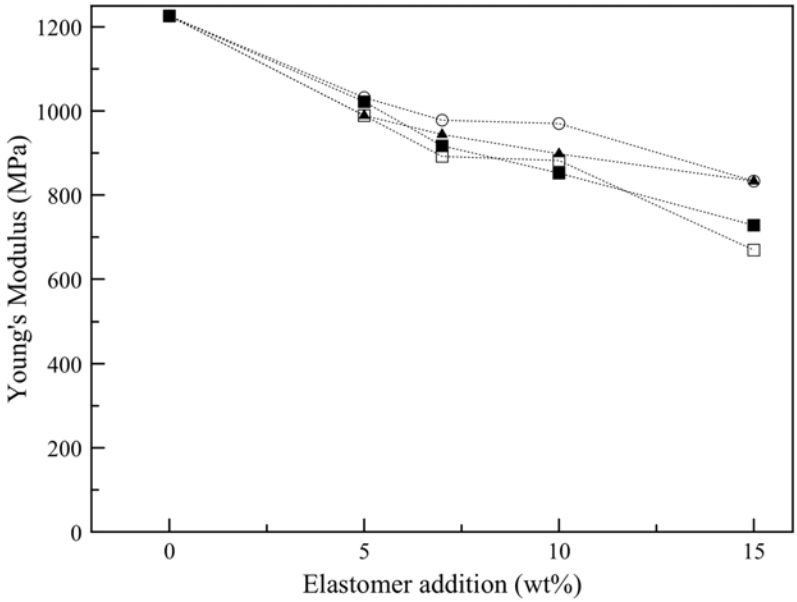


Figure III-9 Young's modulus of (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 blends function of the content of (■) PBC-1, (□) PBC-2, (○) EOC and (▲) EBR.

4.2.2. Thermal properties

DSC analyses of PBCs displayed Table III-3 reveals a small endothermic peak (Tm_2), centered at 106.5 °C, corresponding to the melting of propylene crystalline domains. As can be seen from Figure III-10, their crystallization do not appear during the cooling ramp but only during the heating ramp at about 12 °C, right after glass transition. This is probably a cold crystallization as the cooling ramp of 10 °C.min^{-1} is too fast to let the crystallization occur when cooling. The glass transition temperatures (Tg_2) of both neat PBC-1 and PBC-2 undergo a clear shift of about 8 °C towards the lower temperatures when 10 wt% of PBCs is added to (PP/EPR)/PP_{800} blend. This shift is explained by interactions between EPR phase that exhibits a lower glass transition temperature (Tg_1) at -48 °C and the PBC. Contrary to our expectations, the crystallization temperature (Tc) of PP phase does not show significant shift when PBCs are added. It would have been the effect of a co-crystallization between (PP/EPR) and PBCs. However, the melting peak (Tm_2) of PBC-1 and 2 that is observed for neat copolymers at 106.5 °C cannot be found when blended with (PP/EPR)/PP_{800}. That is giving faith to a co-crystallization behavior only located at the PP matrix/copolymer interface. Very recently, Lima, Oliveira et al.[32] observed a co-crystallization behavior between homopolymer PP and the same commercial PBC-2 where isotactic PP sequences from PBC were included in the surrounding PP crystals lattice.

When focusing on the EOC and EBR thermal properties, a different behavior is observed. A very large endothermic peak rapidly follows the glass transition, attesting the melting of a probable crystalline fraction. Contrarily to PBCs, no shift of the glass transition temperature (Tg_2) can be seen when either EOC or EBR are added to (PP/EPR)/PP_{800}, indicating very limited interactions with this latter.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Table III-3 Thermal properties of (PP/EPR)/PP_{800} (fixed ratio of (75)/25) with different copolymers. Heating and cooling rates are 10 °C.min^{-1}.

	Copolymer content [wt%]	Tg_1 [a] [°C]	Tg_2 [b] [°C]	Tm_1 [c] [°C]	Tm_2 [b] [°C]	Tm_3 [d] [°C]	Tc [d] [°C]
(PP/EPR)/PP_{800} (75)/25	NA	-48	-	114	-	165	132
PBC-1	100	-	-30	-	106.5	-	-
	10	-48	-37.5	113.5	-	166	131.5
PBC-2	100	-	-29	-	106.5	-	-
	10	-48	-37.5	113.5	-	165.5	131.5
EOC	100	-	-57	-	<70	-	-
	10	-48	-57	113.5	<70	166	132
EBR	100	-	-55	-	<70	-	-
	10	-48	-55	113.5	<70	165.5	132

[a] EPR from neat (PP/EPR)
[b] Additional elastomer
[c] Rich in ethylene PP from (PP/EPR)
[d] PP matrix from (PP/EPR)

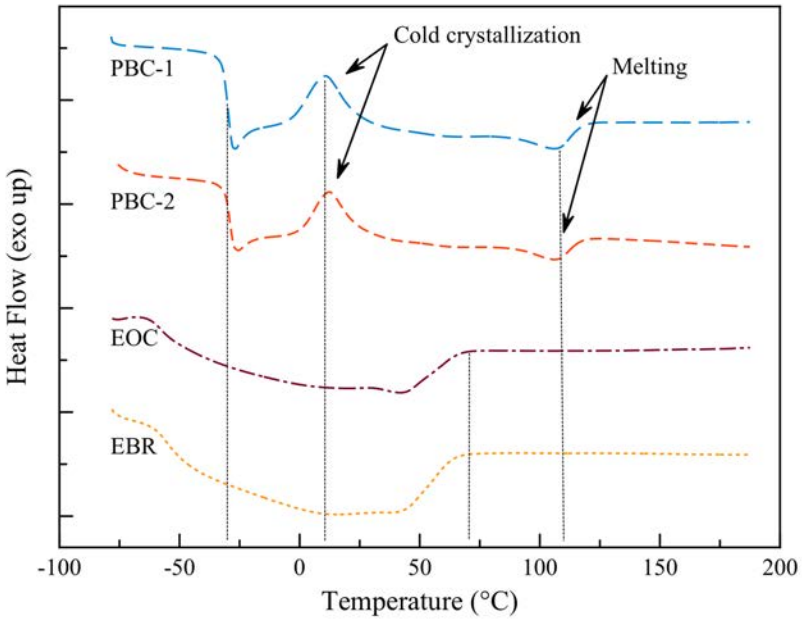


Figure III-10 Heating thermograms of neat elastomers, ramp of 10 °C.min^{-1}.

4.2.3. Dynamical mechanical properties

The loss factor curves displayed in Figure III-11 (a) and (b) exhibit some clear differences between the samples. On the curve for (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25, two main peaks can be seen. The first one ($T\alpha_1$) is centered at -50 °C and is assigned to the α–transition of the rubber fraction (EPR). The second peak ($T\alpha_2$) is located just below 0 °C and is assigned to the α–relaxation of the polypropylene fraction. The transition between those peaks is

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

clear and discrete indicating few interactions between both phases. This observation is consistent with steady mechanical results as we have previously seen that strain at break was considerably decreased with addition of PP_{800}.

Table III-4 Dynamic mechanical thermal properties of the neat and blended materials, determined by flexural DMTA at 1 Hz and 0.01 % strain with a heating rate of 3 °C min^{-1}.

	Copolymer content [wt%]	$T\alpha_{1\ peak}$ [°C]	$T\alpha_{2\ peak}$ [°C]	$T\alpha_{3\ peak}$ [°C]
	-	-51	0	-
PBC-1	100	-20	-	-
	10	-52	-4	-39
PBC-2	100	-19	-	-
	10	-53	-6	-17
EOC	100	-41	-	-
	10	-53	-1	-
EBR	100	-41	-	-
	10	-54	-1	-

Table III-4 displays the temperatures of peaks of loss factor for neat and blended materials. It is seen that $T\alpha_2$ undergoes a shift from 0 °C for (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 to -4 °C and -6 °C for the blends with respectively 10 wt% PBC-1 and PBC-2. This shift is often observed in the case of partially miscible polymers where molecular interactions occur. In our case, these interactions are certainly limited to the interface between PBC particles and polypropylene matrix. It should be noticed that none of the blends with EOC or EBR shows such a shift, probably a sign of lower level of interactions. Moreover, Figure III-11 (a) shows broader $T\alpha_1$ peak for blends with PBCs. Peaks deconvolution displayed in Figure III-11 (b) shows the presence of a third peak centered at around -20 °C corresponding to the α–transition of PBCs. In the case of the blend with 10 wt% of PBC-1, the $T\alpha_3$ peak can be found at a lower temperature of -39 °C. It might correspond to the α–relaxation of EPR/PBC-1 domains, resulting in their strong miscibility. If we now take a look at the curves for the blends with 10 wt% EOC and EBR, we are not able to detect their α–relaxation expected at -41 °C (see Table III-4 and Figure III-11(b)). Instead, we observe an important broadening of the loss factor peak at -52 °C with a negative shift of the onset temperature compared to (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25. EOC and EBR rubbers seem to be strongly miscible with EPR, creating interpenetrated particles and exhibiting an original thermal relaxation behavior. Unfortunately, contrarily to PBCs, EOC and EBR do not show particular interactions with surrounding PP matrix.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

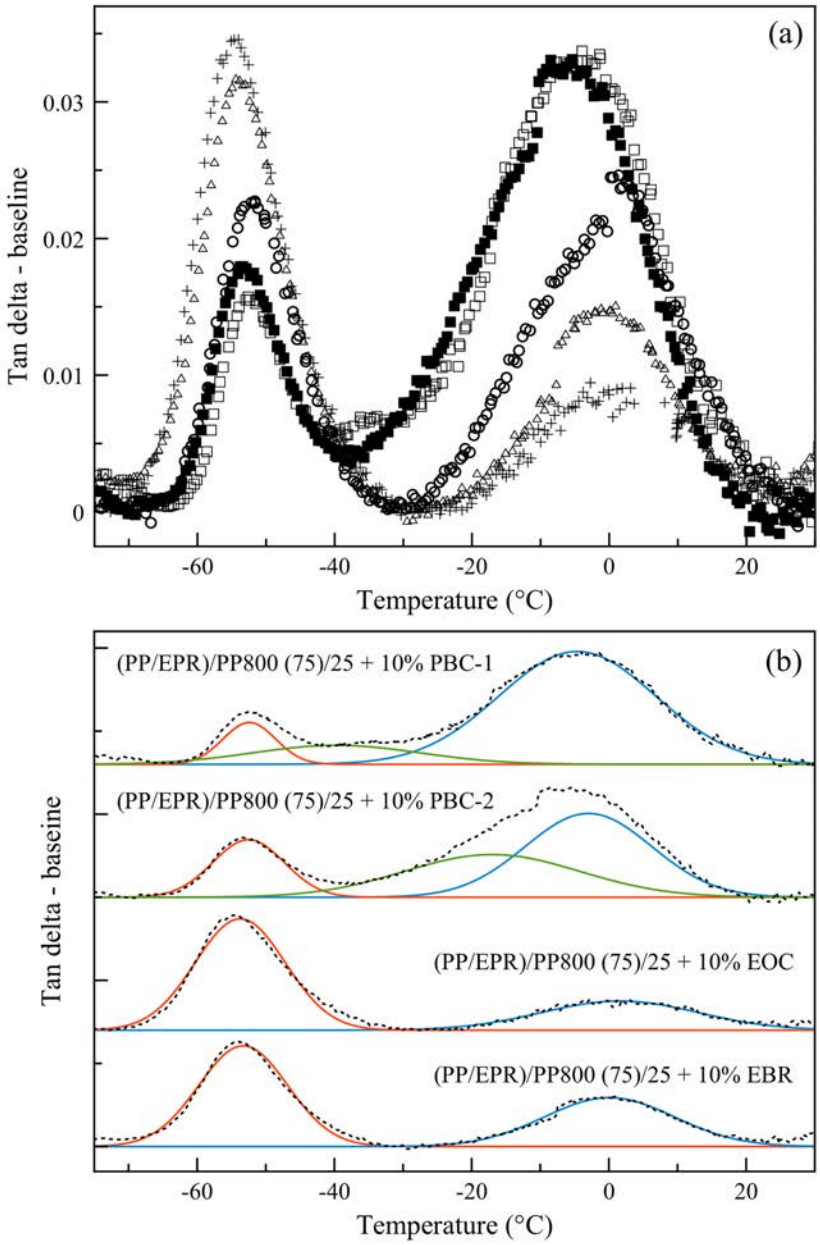


Figure III-11 (a) Loss factor function of the temperature for (O) (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 and after addition of 10 wt% of (□) PBC-1, (■) PBC-2, (+) EOC and (Δ) EBR. (b) Gaussian fitting curves, guessed with MagicPlot Pro Software.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4.2.4. Morphologies

SEM micrographs (Figure III-12) and image analyses give the average particles diameter that can be found in Table III-5 as well as the particle size distribution histogram (Figure III-13). The study of SEM images and Table III-5 reveal some clear differences of average size of extracted rubber particles. Figure III-13 shows that (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 has a population of particles in the range d = 1 - 1.55 µm that significantly decreases when 10 wt% of PBC-1 is added, leading to a much finer distribution. This is a confirmation of interactions between EPR and PBC-1, with a possible co-existence of both copolymers into a same particle. Blends with PBC-1 and PBC-2 exhibit finely dispersed and small particles with average weight diameter (Dw) of 0.60 µm while blends with EOC and EBR show much larger nodules with Dw of respectively 0.73 and 0.77 µm. The particularly good dispersion of PBCs particles into the PP matrix may be explained by their strong miscibility with (PP/EPR) components, evidenced by previously detailed thermal and dynamic mechanical experiments. In the same way, the coarse size distribution of EOC and EBR particles can be explained by their low compatibility with the PP matrix. As shown by several authors, the better toughness for a multiphase blend of incompatible polymers is achieved when rubber particles can cavitate. Cavitation is favored by rather small particles, ideally with Dw in the range of [0.2 – 0.4 µm]. Large particles will more likely act as stress concentrator and generate craze. A very low amount of big particles is enough to initiate crazing. In the case of partially miscible polymers, we can assist to a mutual diffusion of the polymer chains at the edge of the particles, creating a kind of "interphase" of interpenetrating molecules. Holz, Goizueta et al.[33] has observed it for LLDPE/EPDM blends and Radonjic, Gubeljak et al.[34] for (PP/EPR)/LDPE blends. The quality of that interphase strongly depends on the density of entanglements. During impact, the particles cavitate and the interphase also strains, leading to an important increase in the energy dissipation by molecular friction. Melt flow indices displayed in Table III-1 are consistent with a higher molar mass of PBC-1 compared to PBC-2. Thus, the enhanced mechanical properties of (PP/EPR)/PP_{800}/PBC-1 might be favored by a deep molecular anchoring and the interphase layer is strongly bonded to both matrix and nodules.

Table III-5 Number and weight average diameters of the extracted rubber particles.

	Copolymer content [wt%]	Dn [µm]		Dw [µm]		Dw/Dn
(PP/EPR)	-	0.50 0.01	±	0.56 0.01	±	1.12
(PP/EPR)/PP_{800} (75)/25	-	0.56 0.01	±	0.65 0.01	±	1.16
	10 PBC-1	0.53 0.01	±	0.60 0.02	±	1.13
	10 PBC-2	0.53 0.01	±	0.60 0.02	±	1.11
	10 EOC	0.59 0.02	±	0.73 0.05	±	1.24
	10 EBR	0.62 0.03	±	0.77 0.04	±	1.24

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

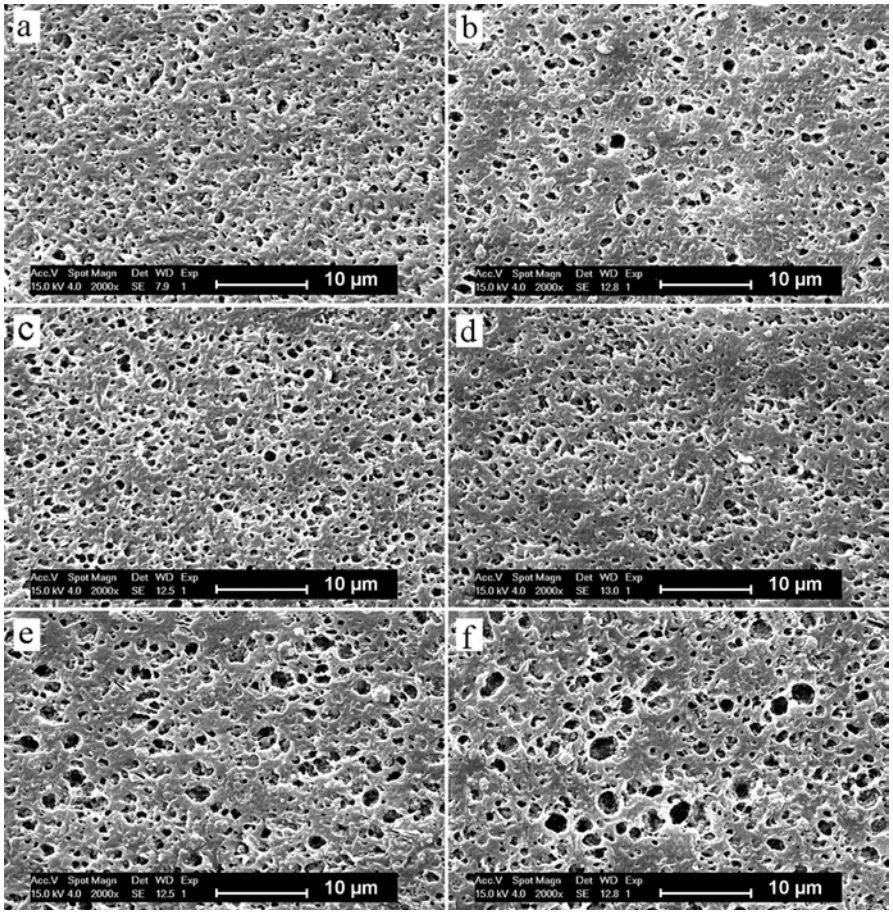


Figure III-12 SEM micrographs of (a) neat (PP/EPR), (b) (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25, (c) blends with addition of 10 wt% of PBC-1, (d) 10 wt% of PBC-2, (e) 10 wt% of EOC and (f) 10 wt% of EBR. Rubber phase has been removed with boiling heptane for 4 hours.

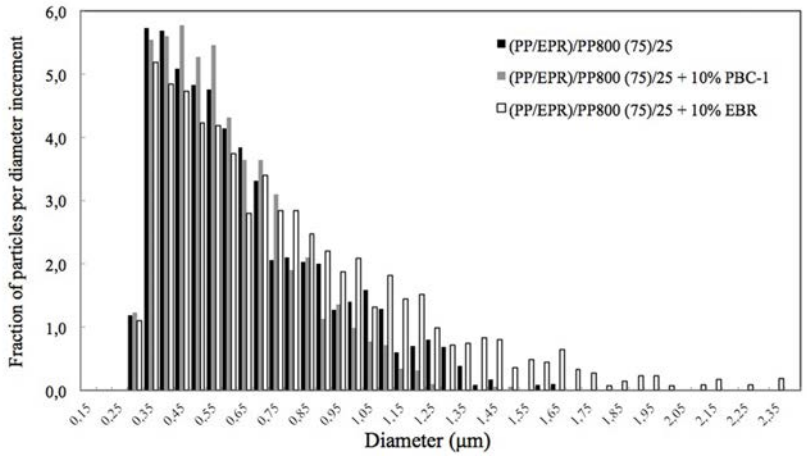


Figure III-13 Histogram of particles diameter distribution for (■) (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 and blends with (■) 10 wt% PBC-1 and (□) 10 wt% EBR.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

5. Conclusion

In the present study, we have investigated an original approach to obtain impact modified polypropylene blends with very high fluidity.

In a first time, an ESR study was carried out to prove the presence of reactive species into PP_{800} such as peroxides. Melt viscosity of a commercial reactor blend of (PP/EPR) has been significantly decreased by extrusion blending with PP_{800}. It has been found that the resulting complex viscosity of the reactive blends was much lower than simulated for a physical blend using a power law model. The hydrogen abstractors present in PP_{800} are thought to be responsible for the exceptional increase of fluidity by **β**-scission of the PP macromolecules. Although thermal analysis has revealed no particular immiscibility between PP phases, mechanical and impact experiments showed a drastic loss of properties when increasing PP_{800} ratio indicating a strong degradation of PP matrix.

In a second time, different thermoplastic elastomers were employed to compensate the aforementioned loss of mechanical and impact properties. Mechanical, thermal, dynamic mechanical and morphological investigations allowed explaining the differences in the effectiveness of PBCs, EOC and EBR. Propylene-rich ethylene-propylene copolymer of higher viscosity (PBC-1), hence higher molecular weight, has led the (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 blend to an impressive impact and tensile strain at break improvement with the creation of an interphase between the PP matrix and the dispersed particles. The depth of anchoring, favored by longer molecules, explains the efficiency of PBC-1 compared to PBC-2. The partial miscibility of PBCs with PP matrix leads to their fine dispersion observed in SEM pictures. On the contrary, the relative immiscibility of EOC and EBR with PP matrix has led to much larger particles with weak matrix/droplet interface and thus lower impact enhancement. Materials containing (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 and 10 %wt of PBC-1 shows significantly improved strain at break and impact behavior while keeping a very interesting melt flow index above 50 g.10min^{-1}.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

6. Conclusion en français

Dans ce troisième chapitre nous avons étudié une approche originale pour la fluidification d'un grade de polypropylène choc (PP/EPR). Dans un premier temps, des mesures de résonance paramagnétique électronique ont été réalisées afin de mettre en évidence la présence d'espèces réactives dans le PP_{800}. Ensuite, le PP_{800} a été mélangé à diverses concentrations avec le (PP/EPR) par extrusion. Il a été montré que la viscosité complexe des mélanges était effectivement plus faible que celle simulée pour un mélange physique. Cette hyper fluidification est attribuée à la dégradation des macromolécules de la matrice PP par un mécanisme de **β**-scission induit par les espèces réactives présentes dans le PP_{800}. Toutefois, bien que les analyses calorimétriques n'aient pas montré d'immiscibilité entre la phase PP du (PP/EPR) et le PP_{800} introduit, nous avons pu constater une chute très importante de propriétés mécaniques telles que l'allongement à la rupture et la résilience à l'impact. Cela s'explique par la forte dégradation de la matrice PP.

Dans un second temps, nous avons employé différents élastomères thermoplastiques afin de compenser la perte des propriétés mentionnées ci dessus. Des analyses mécaniques, calorimétriques, mécaniques dynamiques et morphologiques nous ont permis d'expliquer la différence d'efficacité des PBC, EOC et EBR. Le copolymère éthylène-propylène à forte teneur de propylène et de plus haute viscosité (PBC-1) est celui qui a montré la meilleure amélioration du choc et de l'allongement à la rupture du mélange (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25. Cette amélioration est possible grâce à la création d'une interphase entre la matrice PP et les particules d'EPR dispersées. La profondeur d'ancrage, qui est favorisée par les molécules de grande taille explique la différence de résultats entre PBC-1 et PBC-2. La miscibilité partielle des PBC avec la matrice PP entraine aussi leur excellente dispersion dans la matrice PP que nous avons pu observer sur les images MEB. Au contraire, la relative immiscibilité de l'EOC et de l'EBR avec le PP a généré la création de grosses particules avec une interface matrice/particules très faible ne permettant pas d'obtenir de bonnes propriétés au choc.

Pour conclure, l'addition de 10 %m de PBC-1 au mélange (PP/EPR)/PP_{800} (75)/25 a permis d'obtenir un excellent comportement au choc avec une rupture ductile et incomplète ainsi qu'un allongement à la rupture supérieur à celui du (PP/EPR) commercial d'origine. La fluidité de cette formulation reste exceptionnelle avec un MFI supérieur à 50 $g.10min^{-1}$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

7. Références bibliographiques

1. F. Mighri, M. A. Huneault, A. Ajji, G. H. Ko, F. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, *82*, 2113.
2. G. Grestenberger, G. D. Potter, C. Grein, *Express Polym. Lett.* 2014, *8*, 282.
3. I. H. Do, L. K. Yoon, B. K. Kim, H. M. Jeong, *Eur. Polym. J.* 1996, *32*, 1387.
4. C. Guo, L. Zhou, J. Lv, *Polym. Polym. Compos.* 2013, *21*, 449.
5. V. A. González-González, G. Neira-Velázquez, J. L. Angulo-Sánchez, *Polym. Degrad. Stab.* 1998, *60*, 33.
6. S. V. Canevarolo, *Polym. Degrad. Stab.* 2000, *70*, 71.
7. A. Msakni, P. Chaumont, P. Cassagnau, *Rheol. Acta* 2007, *46*, 933.
8. J. Liu, W. Yu, C. Zhao, C. Zhou, *Polymer .* 2007, *48*, 2882.
9. K. J. Kim, Y. S. Ok, B. K. Kim, *Eur. Polym. J.* 1992, *28*, 1487.
10. F. Berzin, B. Vergnes, S. V. Canevarolo, A. V. Machado, J. A. Covas, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, *99*, 2082.
11. F. Berzin, B. Vergnes, L. Delamare, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, *80*, 1243.
12. S. V. Canevarolo, A. C. Babetto, *Adv. Polym. Technol.* 2002, *21*, 243.
13. B. H. Bersted, J. D. Slee, *J. Appl. Polym. Sci.* 1977, *21*, 2631.
14. A. Y. Malkin, A. E. Teishev, *Polym. Eng. Sci.* 1991, *31*, 1590.
15. K. Bernreitner, W. Neiβl, M. Gahleitner, *Polym. Test.* 1992, *11*, 89.
16. L. Andreozzi, V. Castelvetro, M. Faetti, M. Giordano, F. Zulli, *Macromolecules* 2006, *39*, 1880.
17. E. Kim, E. J. Kramer, P. D. Garrett, R. A. Mendelson, W. C. Wu, *J. Mater. Sci.* 1995, *30*, 1709.
18. F. J. Stadler, H. Mu̎nstedt, *J. Rheol.* 2008, *52*, 697.
19. W. Minoshima, *Polym. Eng. Sci.* 1980, *20*, 1166.
20. K. Yasuda, R. C. Armstrong, R. E. Cohen, *Rheol. Acta* 1981, *20*, 163.
21. C. A. García-Franco, B. A. Harrington, D. J. Lohse, *Macromolecules* 2006, *39*, 2710.
22. M. Bousmina, *Rheol. Acta* 1999, *38*, 73.
23. C. Lacroix, M. Bousmina, P. J. Carreau, B. D. Favis, *Polymer .* 1996, *37*, 2939.
24. P. S. Calvão, M. Yee, N. R. Demarquette, *Polymer .* 2005, *46*, 2610.
25. A. Van Der Wal, R. Nijhof, R. J. Gaymans, *Polymer .* 1999, *40*, 6031.
26. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Vander Sande, *J. Appl. Polym. Sci.* 1985, *30*, 2485.
27. L. D'Orazio, R. Greco, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Ragosta, C. Silvesrte, *Polym. Eng. Sci.* 1982, *22*, 536.
28. C. Grein, K. Bernreitner, a. Hauer, M. Gahleitner, W. Neißl, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, *87*, 1702.
29. W. C. J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huétink, R. J. Gaymans, *Polymer .* 2002, *44*, 261.
30. C. Grein, *Adv. Polym. Sci.* 2005, *188*, 43.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

31. M. Gaztelumendi, J. Naza, A. Aro, *Polymer .* 2001, *42*, 9565.
32. P. S. Lima, J. M. Oliveira, V. A. F. Costa, *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, *132*, 42011.
33. N. Holz, G. Goizueta, N. Ciapati, *Polym. Eng. Sci.* 1993, *3*, 2765.
34. G. Radonjič, N. Gubeljak, *Macromol. Mater. Eng.* 2002, *287*, 122.
35. C. Jossé, V. Massardier, L. Khrouz, P. Cassagnau, F. Viot, *Polym. Eng. Sci.* 2016

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusion de la première partie

L'intérêt des manufacturiers du secteur automobile envers les formulations de PP de haute fluidité et hautes performances s'inscrit dans un contexte économique et écologique avec l'allégement des structures.

Nous avons vu dans l'étude bibliographique présentée au chapitre I, ainsi que dans le chapitre II, que l'augmentation de la fluidité du PP par le peroxyde s'accompagne presque nécessairement d'une perte des propriétés mécaniques. Ceci est lié à la réduction de la taille des macromolécules.

Une solution originale de fluidification a donc été étudiée dans le premier chapitre expérimental afin de limiter la dégradation des propriétés mécaniques. Il s'agit d'extruder le PP (η_0 = 2500 Pa.s) avec un polypropylène homopolymère de très haute fluidité (η_0 = 40 Pa.s) appelé PP_{800}. Ce PP_{800} très fluide a la caractéristique d'être réactif car il possède des espèces radicalaires dont la présence a été vérifiée par résonance paramagnétique électronique ainsi que par rhéologie. Le mélange de ces deux polypropylènes a permis l'obtention d'un matériau de faible viscosité. Le gain en terme de fluidité a été évalué par rhéologie et comparé à plusieurs modèles de mélanges. Cette comparaison nous a permis de constater et quantifier non seulement l'effet de dilution des macromolécules mais aussi la nature réactive du mélange extrudé.

Cette stratégie de fluidification a ensuite été appliquée dans le chapitre III à une formulation de PP choc utilisée dans le secteur automobile. Ce type de formulation se caractérise par une fluidité moyenne (η_0 = 3000 Pa.s), liée à la présence de particules d'élastomère, et par une importante résistance aux chocs.
Il a été constaté que l'extrusion réactive de cette matière avec le PP_{800} (très fluide et réactif) donnait lieu à un matériau aux propriétés rhéologiques très intéressantes. Cependant, au delà de 15 %m de PP_{800}, on remarque une chute vertigineuse des propriétés mécaniques et notamment de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture. L'introduction au mélange à 25 %m de PP_{800} de divers élastomères thermoplastiques a été réalisée pour palier à cette dégradation des propriétés. Parmi les copolymères d'éthylène-octène, d'éthylène-butène et d'éthylène-propylène, ce sont ces derniers qui ont montré la plus grande efficacité. L'étude des propriétés rhéologiques à l'état solide, thermiques et morphologiques a contribué à expliquer les raisons de ce renforcement mécanique. Ainsi, l'étude présentée dans ce chapitre III nous a permis d'établir une formulation de PP à faible viscosité (donc haute fluidité) avec un MFI supérieur à 50 g.10min-1 (190 °C, 2,16 kg) et possédant des propriétés mécaniques identiques et parfois même supérieures aux formulations commerciales.

Tous ces travaux ont été réalisés sur des matières vierges afin de mieux appréhender les phénomènes qui entrent en jeu, toutefois, leur finalité est d'être appliqués aux matières recyclées. L'implémentation de ces travaux pour la formulation de matières recyclées à haute fluidité et hautes performances est actuellement en cours avec l'entreprise Plastic Omnium.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

PARTIE 2 - ETUDE DES SURFACES POUR LA MISE EN PEINTURE DES POLYOLEFINES

Introduction à la seconde partie

L'utilisation des polymères thermoplastiques dans l'industrie automobile est en augmentation constante depuis les années 70. Ce n'est cependant qu'à partir des années 80 que les constructeurs ont commencé à peindre une partie des pièces en thermoplastique. Ainsi, en plus des exigences d'ordre mécanique et rhéologique, les formulations de polyoléfines ont du complaire à des exigences d'ordre esthétique. En tant qu'équipementier automobile de premier ordre spécialisé dans l'injection de pièces plastiques, Plastic Omnium consacre une part importante de son activité à leur mise en peinture. Récemment, avec l'objectif de formuler soi même et de mettre en œuvre à grande échelle des matières recyclées, il devient primordial pour Plastic Omnium de connaître les mécanismes permettant la bonne tenue de la peinture. Cela permettra à l'entreprise d'anticiper et de mieux appréhender les difficultés inhérentes à cette activité. La seconde partie de ce rapport concerne donc la mise en peinture des surfaces de polyoléfines telle qu'elle est réalisée à Plastic Omnium et ses problématiques. Elle se structure en trois chapitres.

D'abord, une étude bibliographique de la mise en peinture des polyoléfines dans l'automobile passe en revue les différents aspects du sujet, depuis l'approche physico-chimique de l'adhésion jusqu'aux techniques employées à l'échelle industrielle. Nous y présentons les enjeux et les difficultés qui peuvent être rencontrées, en particulier le manque d'affinité entre les surfaces de polyoléfines et les revêtements de peinture. La technique d'activation de surface par le flammage y est détaillée.

Ensuite, le premier chapitre expérimental consiste en une étude préliminaire de la méthode d'activation des surfaces par flammage. L'objectif de ce chapitre est de déterminer quels sont les paramètres pour nos équipements qui permettent d'obtenir le niveau maximal d'activation des surfaces de pièces injectées en PP choc.

Il est très fréquent que les matières plastiques destinées aux pièces automobile extérieures soient formulées avec une fraction de charges minérales, parfois en quantité assez importante, souvent au delà de 20 %m. Ces charges ont plusieurs rôles et notamment celui de limiter le retrait dimensionnel lors de la cristallisation du polymère. En revanche, la présence de ces particules induit de profondes modifications des propriétés du matériau. Nous verrons dans ce dernier chapitre, à travers l'étude d'une problématique industrielle constatée chez Plastic Omnium pour un PP choc chargé de 30 %m de talc, quelle est l'influence du talc sur la mise en peinture et la durabilité du revêtement. Pour cela, nous étudierons les relations qui existent entre les paramètres de mise en œuvre et différentes propriétés : rhéologiques, morphologiques, physiques et thermiques. Ensuite, nous explorerons une piste d'amélioration aux problèmes soulignés au début du chapitre et particulièrement celui de décohésion au sein de la matière lors des essais de caractérisation des revêtements. Parmi les diverses solutions envisagées, nous avons choisi d'étudier l'effet d'une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

compatibilisation charge/polymère à l'aide d'élastomères fonctionnalisés. Les propriétés mécaniques et rhéologiques résultantes seront bien évidemment mises en relation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre IV - Etude bibliographique sur la mise en peinture des polyoléfines dans l'automobile

1. Introduction

Les chapitres qui suivent traitent de la mise en peinture des pièces en polyoléfines injectées, à destination de l'automobile. Ce type d'applications requiert l'accomplissement d'un cahier des charges exigeant d'un point de vue mécanique, nous l'avons vu, mais aussi d'ordre esthétique. L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre traite donc des différentes étapes depuis l'injection de la pièce en polypropylène choc jusqu'aux essais de validation du nouveau revêtement. Nous y découvrirons les difficultés relatives à la mise en peinture des surfaces de polyoléfines et les différentes manières d'y remédier. La technique de flammage sera particulièrement développée car c'est celle que nous utiliserons dans la suite de notre étude. Les effets de ce traitement de surface seront étudiés d'un point de vue physique avec la mouillabilité, d'un point de vue chimique avec l'analyse des espèces chimiques apportées et finalement sur l'aspect mécanique avec la résistance à l'arrachement. Les divers essais de validation des revêtements employés dans le secteur automobile seront présentés.

2. Généralités sur la mise en peinture des polyoléfines

2.1. Problématique

La première voiture à être équipée d'un pare-choc en polypropylène fut la Renault 5 dans les années 1970 et cela a marqué le début de la disparition des pare-chocs en métal chromé. Les constructeurs automobiles ont commencé à peindre ces pièces plastiques dans les années 1980, pour des raisons esthétiques mais aussi pour améliorer leur durabilité. Aujourd'hui, les défis environnementaux et les objectifs fixés par la législation nationale et européenne encouragent davantage le recours à des matériaux plus légers, durables et recyclables comme les polyoléfines thermoplastiques. Ainsi, la proportion de pièces en polyoléfines injectées dans les véhicules est toujours croissante. La technologie de mise en peinture de ces pièces plastiques est en progrès constant, avec des formulations mais aussi des matières qui évoluent.

Différents paramètres conditionnent la durabilité de la peinture et on peut citer parmi eux le principal : l'affinité chimique entre le substrat (pièce à peindre) et le revêtement. Malheureusement, contrairement aux polyamides ou aux polyesters, les polyoléfines (comme le PP, le PE ou l'EPR) sont apolaires et ne présentent pas de fonctions chimiques à leur surface. Aussi, il n'est pas possible de créer de liaisons covalente ou secondaire avec le revêtement. Ces matériaux se caractérisent par une faible énergie de surface ce qui ne permet pas à la peinture de mouiller convenablement leur surface et rend très délicate leur mise en peinture[1,2]. L'enjeu de la préparation des surfaces de polyoléfines thermoplastiques (TPO) injectées consiste alors à former ces

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

fonctions chimiques pour non seulement favoriser la mouillabilité de la surface mais ensuite permettre la création de véritables liaisons avec la peinture.

2.2. Rappel de la morphologie de surface

Les substrats mentionnés dans la suite de cette étude font référence à des formulations de PP choc pour l'automobile qui se composent comme suit :

- Une matrice semi cristalline de polypropylène homopolymère ou copolymère, c'est à dire pouvant contenir une part d'éthylène (généralement inférieure à 5 %m).

- Une phase dispersée d'élastomère thermoplastique majoritairement amorphe. Il s'agit généralement d'EPR bloc ou statistique, d'EBR ou d'EPDM. Elle se présente sous la forme de nodules plus ou moins sphériques selon les conditions d'injection et de diamètre compris entre 1 et 10 µm.

- Différents additifs comme des charges minérales (talc), agents stabilisants (anti-oxydants, anti-UV) et agents nucléants.

La morphologie du matériau aux abords de la surface de la pièce est déterminée par les conditions d'injection et est la plupart du temps telle que décrite dans la Figure IV-1. Le contact du moule et le fort cisaillement qui y règne forment une sorte de peau de PP, épaisse de quelque microns seulement. En dessous, on trouve des particules d'élastomère fortement allongées et enfin des particules d'élastomère qui tendent à être sphériques à mesure que nous progressons vers le cœur de la pièce.

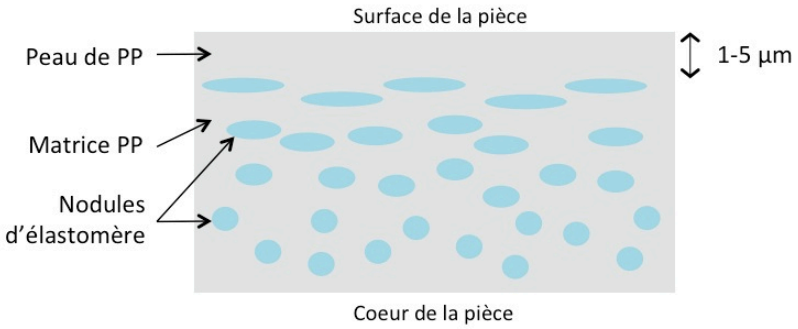


Figure IV-1 Représentation schématique en coupe de la proche surface d'une pièce en PP-choc injectée.

2.3. Un revêtement multicouche

Par le passé, les pièces plastiques ont d'abord été recouvertes d'un apprêt puis d'une laque monocouche mais on observait une perte de brillance après seulement quelques années. Cette technique a donc été abandonnée au profit d'un revêtement multicouche de type primaire / base / vernis, d'une épaisseur totale de 50 à 70 µm. Bien sûr, leur composition et leur épaisseur peuvent varier en fonction des conditions

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

environnementales dans lesquelles le produit sera utilisé. Les différentes couches sont représentées sur la Figure IV-2 et ont chacune un rôle bien particulier.



Figure IV-2 Schéma d'un revêtement de peinture sur une pièce en polyoléfine injectée.

2.3.1. Le primaire d'adhésion

Le primaire d'adhésion, parfois appelé promoteur d'adhésion est la première couche du revêtement de peinture, celle qui se trouve au contact de la pièce. Elle a pour rôle de faire la liaison entre la surface et le revêtement. Nous allons voir ci dessous que plusieurs stratégies et donc différentes formulations peuvent être employées.

2.3.1.a. *Primaire d'adhésion aux polyoléfines chlorées (CPO)*

Dans un premier temps, les primaires d'adhésion étaient composés de polyoléfines chlorées (CPO). Il s'agit de macromolécules de polypropylène telles que représentées sur la Figure IV-3 où l'hydrogène du carbone tertiaire est de temps en temps substitué par un atome de chlore[3]. De nombreuses études[4–6] font aussi état de CPO auxquelles ont été greffés des anhydrides maléique, succiniques, formique et parfois les acides correspondant.

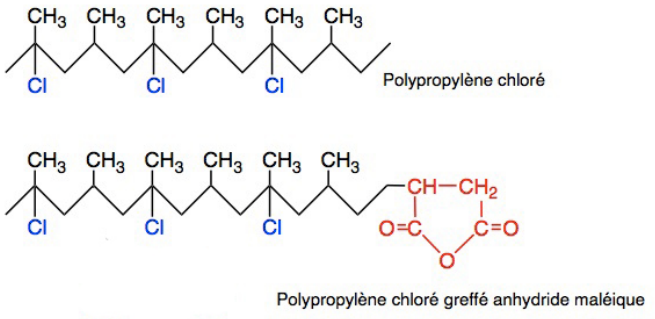


Figure IV-3 Représentation schématique des molécules de primaire d'adhésion de type CPO.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Ces CPO se présentent sous plusieurs formes :

- En solution dans un solvant (assez rarement dans du tetra-chloro-éthylène[1], bien plus souvent dans du xylène[4–7]) et à des concentrations pouvant aller de 1 à 25 %m, selon l'épaisseur du film et la viscosité souhaités.

- En émulsion dans de l'eau avec un surfactant[4] et à des concentrations similaires.

Leur principe de fonctionnement est assez simple, suite à l'application au pistolet, l'évaporation du solvant (ou de l'eau) laisse en surface du substrat une couche de CPO. Ensuite, étant donné que la surface du substrat en polyoléfines n'est pas polaire et ne possède pas de fonctions chimiques, ce sont principalement des forces intermoléculaires dispersives qui assurent l'adhésion avec le squelette hydrocarboné des CPO[1]. Il s'agit principalement d'interactions de Van Der Waals de type London et Debye (dipôles induits / dipôles induits et polaire / dipôle induit).
De plus, et bien que cela ne fasse pas l'unanimité, certains auteurs[5,6,8] font état d'une diffusion des chaînes de CPO dans les parties amorphes du substrat (zones inter-lamellaires du PP et nodules d'élastomère) favorisée par la grande affinité entre le xylène et les polyoléfines en général. Morris, Turner et al.[6] ont observé par spectroscopie Raman la pénétration de la couche de CPO dans la surface d'un PP-choc injecté. La Figure IV-4 révèle en effet la présence d'anhydride maléique (propre à la CPO) jusqu'à environ 15 - 20 µm de profondeur.

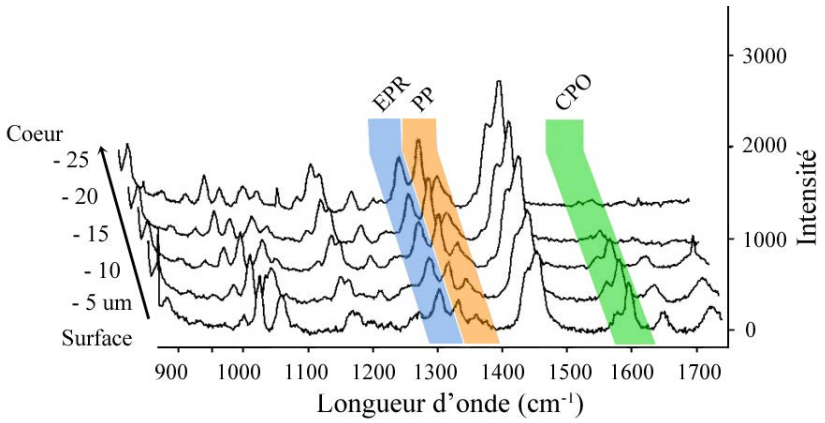


Figure IV-4 Spectres de spectroscopie Raman réalisés à 5 µm d'intervalle depuis la surface vers le cœur. Le pic caractéristique de la CPO à 1600 cm^{-1} correspond à la terminaison d'anhydride maléique greffée. D'après Morris, Turner et al., 1999[6].

Ma, Farinha et al.[9] et Tomasetti, Daoust et al.[10,11] ont constaté par différentes méthodes que la diffusion des chaînes de CPO solubilisées dans le xylène se fait majoritairement dans l'élastomère plutôt que dans la matrice de PP. Malheureusement, la morphologie obtenue après moulage par injection ne fait pas apparaître l'élastomère à l'extrême surface, il y a une « peau » de PP. Toutefois, Ryntz[12] évoque la possibilité que le solvant soit susceptible de traverser la peau de PP pour aller littéralement « chercher » l'élastomère. L'effet de la phase élastomère peut être très clairement observé sur la Figure IV-5 où on constate trois choses :

- L'application d'un primaire d'adhésion favorise grandement l'accroche du revêtement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

- L'apport du primaire d'adhésion est nettement supérieur en présence d'élastomère.
- Même en l'absence de primaire d'adhésion, la phase élastomère joue un rôle dans le mécanisme d'adhésion. Ce sont les solvants contenus dans la formulation du revêtement en polyuréthane bi-composant qui sont aussi capables de diffuser dans la surface de la pièce.

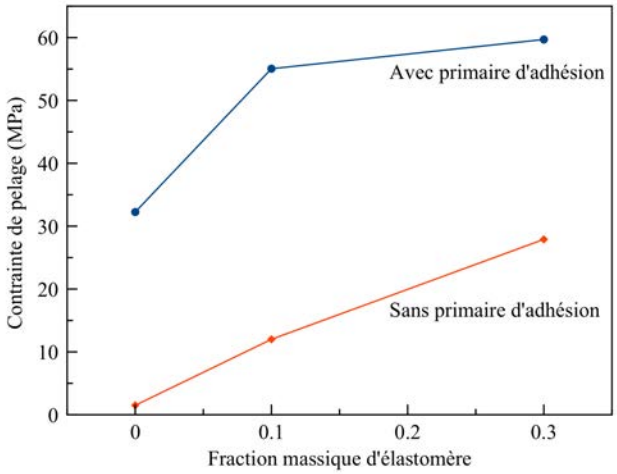


Figure IV-5 Evolution de la contrainte de pelage d'un revêtement en polyuréthane bi-composant avec et sans application de primaire, sur une surface en PP/élastomère et pour différents taux d'élastomères. Le primaire d'adhésion utilisé est une CPO solubilisée dans du xylène. D'après Bonnerup et Gatenholm, 1993[8].

Cet effet a été constaté par nos soins, en immergeant dans l'heptane pendant 30 minutes la surface d'une pièce injectée en (PP/EPR). Sur la Figure IV-6, nous pouvons en effet observer une très nette modification de la topologie de la surface ainsi que l'apparition de cavités. Ces cavités correspondent à la phase dispersée d'EPR, extraite par le solvant. On imagine alors très bien comment le futur revêtement pourra venir remplir ces nouvelles cavités et ainsi la force de l'ancrage mécanique qui en résultera.

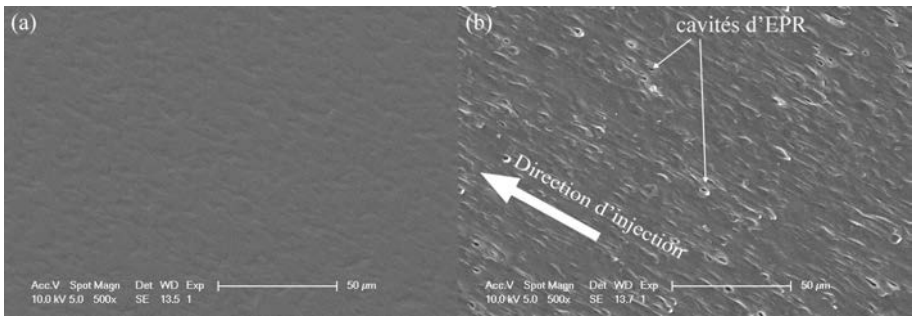


Figure IV-6 Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface d'une plaque en (PP/EPR) injectée. (a) En l'état post injection et (b) après immersion 30 min dans de l'heptane à 25 °C.

Finalement, Clemens, Batts et al.[4] observent exactement la même efficacité entre un primaire CPO solubilisé dans le xylène et un primaire CPO émulsionné dans l'eau. Cela peut laisser croire que quand bien même il y aurait une pénétration des CPO dans le substrat grâce au xylène, celle ci n'est pas absolument obligatoire pour avoir une adhésion correcte.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau IV-1 Volumes de rétention (mL.g^{-1}) pour différents solvants. D'après Bonnerup et Gatenholm, 1993[8].

		Volumes de rétention [mL.g^{-1}]		
Famille	Solvant	PP	CPO	PU
Alcanes	Pentane	22	16	25
	Hexane	42	33	41
	Heptane	93	78	78
	Octane	220	198	169
	Nonane	543	510	356
Aromatiques	Benzene	57	70	231
	Toluène	131	232	531
	Xylène	306	529	1201
Alcools	Méthanol	13	15	193
	Ethanol	16	22	283

L'adhésion du primaire avec la couche supérieure du revêtement est assurée par les atomes de chlore[10,11] et par l'anhydride maléique lorsque la CPO en contient. L'atome de chlore possède une très forte électronégativité ce qui le rend capable de créer des liaisons de dipôles permanentes ainsi que d'induire quatre attractions dipolaires vis à vis d'une surface proche[13]. Il y a donc création de nombreuses interactions dipôle-dipôle avec le revêtement. La quantité de chlore contenue dans les CPO influe non seulement sur la polarité du matériau mais aussi sur sa Tg et sa solubilité. Ainsi, il s'agit de maitriser le taux de chloration de manière à conserver un compromis entre les différentes propriétés souhaitées. Par exemple, une polarité trop importante ne permet plus sa solubilisation dans des solvants apolaires (comme le xylène) ! Le taux de chloration des CPO commercialisées est très souvent proche de 25 %m.

Les propriétés des CPO sont aussi déterminées par leur masse molaire, généralement entre 10 000 et 30 000 g.mol^{-1}. Une CPO de plus faible masse possède une plus grande capacité de diffusion et une moindre viscosité mais peut poser des problèmes en termes de toxicité. Pour cette raison, les polyoléfines chlorées de faible $\overline{Mw}$ ont été bannies et d'autres approches ont été préférées.

2.3.1.b. *Primaire d'adhésion aux polyoléfines non chlorées (NCPO)*

Il existe quelques rares formulations de primaires d'adhésion constitués de polyoléfines non chlorées[14,15]. Elles sont toutefois assez similaires aux CPO, avec des polyoléfines aux chaînes plutôt courtes ($\overline{Mw}$ < 15 000). Ce sont des greffages d'anhydride maléique qui apportent la polarité nécessaire à l'adhésion du futur revêtement. Les NCPO se retrouvent aussi en solution ou en émulsion. Dans le cas d'une formulation en solution, ce sont des solvants aromatiques comme le xylène et le toluène qui sont souvent préférés de part leur grande capacité à diffuser dans les polyoléfines.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

2.3.1.c. *Primaire d'adhésion thermodurcissable*

Cette famille de primaires d'adhésion est malheureusement très peu documentée dans la littérature scientifique. Leur principe est « en partie » similaire à celui des CPO et NCPO développées ci-dessus mais aussi différent puisqu'il s'agit de résines thermodurcissables. Il s'agit souvent d'une résine et d'un agent de réticulation de type polyuréthane ou acrylique/mélamine (voir paragraphe 2.3.3.b sur les vernis). Les deux composants sont mélangés et dilués avec différents solvants. Il s'agit des mêmes solvants présents dans les formulations de CPO détaillées au paragraphe 2.3.1.a. Ces solvants ont la capacité de diffuser dans la surface en polyoléfines et vont littéralement entrainer avec eux la résine. On applique ensuite les couches suivantes, donc une laque monocouche, ou une base pigmentée puis un vernis, seulement après avoir laissé le temps aux solvants de désorber de la pièce. On parle de désolvatation. Pour terminer, la cuisson du revêtement va permettre la réticulation du primaire d'adhésion. Les molécules de liants (agent réticulant) viennent former des liaisons covalentes avec la résine et donnent naissance à un réseau tridimensionnel. La résine qui avait diffusé dans la pièce est maintenant « figée » ce qui permet littéralement un ancrage mécanique du primaire sur la surface.

2.3.2. Finition monocouche de type « laque »

Largement utilisées par le passé, les laques monocouches souffrent très rapidement d'une érosion et d'une perte de brillance (seulement quelques années seulement après la mise en circulation du véhicule)[16]. On leur préfère donc presque tout le temps des systèmes bi-couches de type base / vernis. Elles ne sont utilisées aujourd'hui que pour les finitions de couleur blanche. En effet, le couple base de couleur blanche / vernis présente un jaunissement qui révèle un peu trop rapidement la photo-dégradation du vernis[17]. Le pigment blanc des laques se compose de dioxyde de titane et il s'avère être un excellent agent anti-UV[18,19].

2.3.3. Finition bi-couche de type base / vernis

2.3.3.a. *Base pigmentée*

Lorsque le revêtement de finition n'est pas une laque, la couleur et l'aspect (opaque, métallisé ou nacré) sont apportés par la « base », une couche intermédiaire située entre le primaire et le vernis. Ces produits étaient généralement basés sur des dérivés pétroliers mais les normes de réduction des émissions de composés organiques volatils (COV) encouragent l'usage de bases hydro-diluables[20]. Il s'agit de systèmes polyuréthanes dont le liant et le durcisseur de type polyisocyanate sont dispersés dans de l'eau malgré leur relative hydrophobie. La finesse de la dispersion aura un impact sur l'homogénéité du rendu, la densité de réticulation et donc sur la perméabilité aux solvants. La teinte et l'aspect sont apportés par les additifs. Les pigments sont en général de nature organique ou métallique pour certaines couleurs. L'aspect métallisé est obtenu par des particules métalliques sous forme de paillettes, dont l'orientation est contrôlée par des cires. L'aspect nacré quand à lui est obtenu par l'utilisation de mica.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

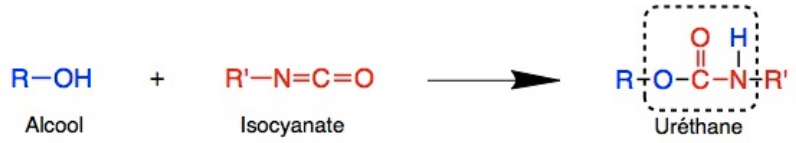
Il existe aussi des formulations de base pigmentée de type polyacrylate/mélamine et acrylique. Leur composition en pigment est alors similaire à celle des résines PUR. Il est préférable d'utiliser une base en cohérence avec le type de vernis qui sera utilisé. Par exemple base PUR sous vernis PUR.

2.3.3.b. *Vernis*

Le vernis forme la dernière couche du revêtement et se trouve donc exposé aux agressions extérieures (UV, humidité, rayure). Les vernis de peinture automobile consistent généralement en un réseau thermodurcissable de type polyuréthane (PUR) ou acrylique/mélamine, parfois même des deux à la fois. Dans les deux cas, le liant est généralement de type acrylique et c'est la nature du durcisseur (agent de réticulation) qui détermine le type de résine finale.
Le liant des vernis automobiles est donc très souvent constitué d'un copolymère à base acrylique/acrylate d'alkyle et qui peut contenir des cycles aromatiques comme le styrène et parfois des polyacrylates[21]. Le copolymère doit contenir des fonctions hydroxyles (-OH), de fait on parle parfois de « polyol ». Ce sont ces fonctions -OH qui vont réagir avec le durcisseur pour former un réseau réticulé tridimensionnel. La masse molaire moyenne du copolymère liant est inférieure à 15000, souvent entre 3000 et 5000 $g.mol^{-1}$.

Il existe en général deux familles d'agents réticulant, s'il s'agit d'un isocyanate, alors le vernis sera de type PUR. La réaction entre l'isocyanate et la fonction hydroxyle (-OH) forme une liaison uréthane telle que décrite par l'équation IV-1.

Réaction entre un alcool et un isocyanate donnant une liaison uréthane



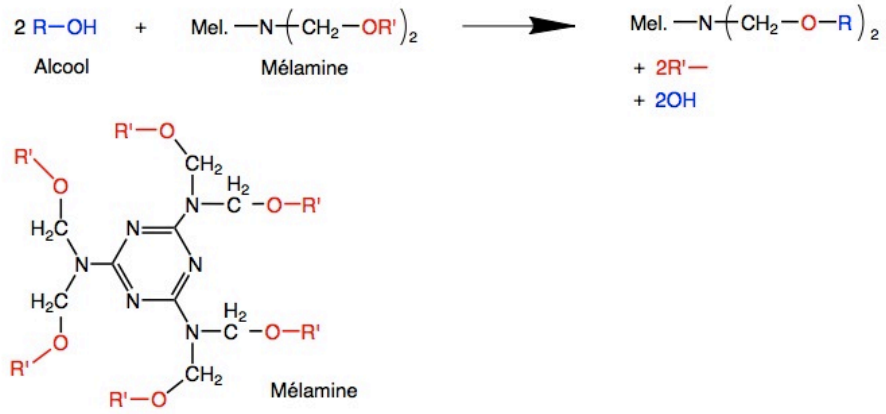
(IV-1)

Pour avoir un réseau réticulé, il faut que l'agent réticulant soit au minimum bi-fonctionnel. On parle alors de diisocyanate et poly-isocyanates. Les plus couramment utilisés sont l'héxaméthylène diisocyanate (HDI) et les poly-isocyanates aliphatiques[20–24].

Si l'agent réticulant est une mélamine[25,26], alors la réaction de réticulation est une trans-éthérification entre les fonctions hydroxyles (-OH) du liant et les groupements alkoxy (-OR) de la mélamine telle que présentée dans l'équation IV-2.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Réaction entre un alcool et une mélamine. Représentation d'une mélamine partiellement alkylée, R' étant une chaîne alkyle quelconque.



(IV-2)

La taille des mailles du réseau (densité de réticulation) est déterminante quand à la rigidité du vernis mais aussi quand à la résistance aux solvants et divers produits chimiques. Comme mentionné plus haut, il n'est pas rare de trouver du styrène dans le liant. Ce dernier permet d'abaisser la température de transition vitreuse et participe à l'absorption du rayonnement UV.

2.4. Méthodes d'application

L'application du revêtement sur les pièces automobiles en polyoléfines est effectuée « en ligne », peu de temps après leur mise en forme par injection. Toutes les pulvérisations sont effectuées au pistolet. L'épaisseur des différentes couches est dépendante du temps de pulvérisation et de la viscosité de la solution (donc de la concentration en produit sec). La viscosité peut être ajustée en diluant chaque composant avec un solvant approprié.

La pulvérisation de la base pigmentée sur le primaire d'adhésion peut se faire soit immédiatement, on parle d'application « wet-wet »[27], soit après avoir laissé le solvant du primaire s'évaporer. Selon le rendu souhaité et le pouvoir couvrant, il n'est pas rare d'effectuer une seconde application de base.

L'application du vernis sur la base suit le même processus. Il est courant d'attendre entre 3 et 5 minutes selon le solvant et l'épaisseur de film avant d'appliquer le vernis[28,29]. C'est le temps de « flash off »[20], qui permet non seulement au solvant de la base de s'évaporer mais surtout de permettre à l'air qui aurait pu être emprisonné pendant le mélange ou la pulvérisation de s'extraire. Il en est de même après l'application du vernis. Pour terminer, les pièces sont placées dans une étuve pendant plusieurs dizaines de minutes à environ 80 °C. C'est à ce moment là qu'a lieu la réticulation.

D'autres modes de séchage du revêtement de peinture sont parfois rencontrés selon le type de formulation. Certaines résines réagissent avec l'oxygène de l'air et parfois sans même avoir besoin de chauffer[26].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3. Préparation des surfaces avant mise en peinture

Nous venons de voir assez brièvement les étapes et les différentes compositions d'un revêtement de peinture dans l'automobile. Un accent a été mis sur le rôle et le mode d'action de la première couche, le primaire d'adhésion. Malgré son nom, il est en pratique assez rare qu'il soit suffisant pour une bonne adhésion du revêtement. Depuis longtemps et dans de nombreux secteurs, un travail sur la surface des pièces brutes est réalisé de manière à les préparer à être peintes. C'est ce que nous allons étudier dans cette partie mais seulement après avoir présenté les techniques d'analyses qui permettent la caractérisation des modifications apportées.

3.1. Présentation des techniques d'analyse de surface

3.1.1. Mesure de la tension de surface

3.1.1.a. *Equation de Young*

La mesure de l'angle de contact que fait une goutte d'un liquide sur un solide est la méthode la plus répandue pour déterminer la tension de surface d'un matériau. La technique dont le schéma est présenté dans la Figure IV-7 est basée sur la théorie proposée par Young (équation IV-3) qui met en relation l'angle θ formé par une goutte avec un solide :

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cdot cos\theta \qquad \text{(IV-3)}$$

Où σ_S est la tension de surface du solide, σ_{SL} l'énergie libre à l'interface solide-liquide, et σ_L est la tension de surface du liquide à l'état d'équilibre sur la surface.

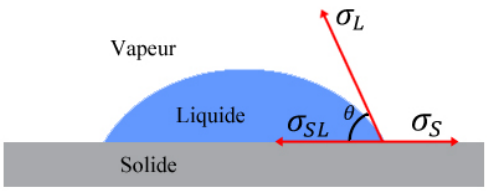


Figure IV-7 Goutte de liquide à l'équilibre sur une surface solide.

L'angle de contact du liquide est donc en partie déterminé par la nature du liquide et la nature du solide. Comme montré sur la Figure IV-8, si l'angle θ est supérieur à 90° alors on dit que la surface est hydrophobe, elle repousse le liquide. A l'inverse, si θ est inférieur à 90° alors la surface est plutôt hydrophile. On dit que le liquide « mouille » la surface. Lors du dépôt d'une goutte, le mouillage spontané de la surface peut avoir lieu si $\sigma_S > \sigma_L$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

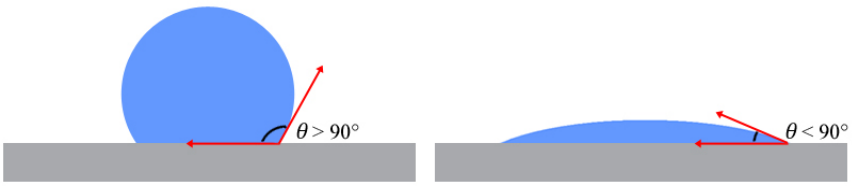


Figure IV-8 Goutte à l'équilibre sur une surface (a) hydrophobe et (b) hydrophile.

3.1.1.b. *Calcul de la tension de surface*

En pratique, il est nécessaire de connaître la tension interfaciale (σ_{SL}) pour pouvoir déterminer la tension de surface du solide (σ_S) avec l'équation de Young. Il existe différentes méthodes pour déterminer cette tension interfaciale. La plus largement utilisée est la méthode OWRK (Owens-Wendt-Rabel-Kaelble)[30–32]. Considérons d'abord que la tension de surface d'une phase (solide ou liquide) est la somme de plusieurs interactions, les interactions de type dispersives (London) et celles de type polaires :

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \qquad \text{(IV-4)}$$

Ainsi, chaque matériau possède une combinaison de contributions polaires et dispersives qui lui est propre. Le relevé des angles de contact sur une même surface de différents liquides dont on connaît les contributions polaires et dispersives permet de déterminer la deuxième inconnue de l'équation de Young, σ_{SL}, la tension interfaciale solide/liquide. La méthode OWRK propose que σ_{SL} soit égal à la moyenne géométrique des contributions polaires et dispersives comme défini dans l'équation IV-5 :

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2\left(\sqrt{\sigma_s^d.\sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p.\sigma_l^p}\right) \qquad \text{(IV-5)}$$

Une variante est parfois utilisée quand le solide possède une tension de surface supérieure à 40 mN.m^{-1}. C'est la méthode de Wu[33] qui défini σ_{SL} comme étant égal à la moyenne harmonique des contribution polaires et dispersives tel que défini dans l'équation IV-6 :

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 4\left(\frac{\sigma_s^d.\sigma_l^d}{\sigma_s^d + \sigma_l^d} + \frac{\sigma_s^p.\sigma_l^p}{\sigma_s^p + \sigma_l^p}\right) \qquad \text{(IV-6)}$$

On utilise au minimum deux liquides possédant des contributions polaires et dispersives différentes. Les liquides couramment utilisés et leurs propriétés sont répertoriés dans le Tableau IV-2. On peut constater que l'eau est parmi les plus polaires, ce qui en fait un liquide de choix, souvent complété par le diiodométhane ou l'hexadécane, peu ou pas du tout polaires.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau IV-2 Tensions de surface de liquides couramment utilisé pour caractériser une surface solide.

	Tension de surface, à 20 °C [mN.m^{-1}]		
Liquide	$\sigma_{l\ totale}$	$\sigma_{l\ dispersive}$	$\sigma_{l\ polaire}$
Eau[34,35]	72,8	21,8	51
Diiodomethane[30]	50,8	49,5	1,3
Ethylène glycol[35]	47,2	31,5	16,7
Hexadecane[31]	27,6	27,6	0
Glycerol[31]	63,4	37	26,4

3.1.1.c. *Hystérèse d'angle de contact*

L'équation de Young fait l'hypothèse d'une surface « idéale », c'est à dire une surface rigide (ne se déformant pas), homogène et lisse ! Ce n'est évidemment pas le cas dans la réalité où presque toutes les surfaces sont physiquement ou chimiquement hétérogènes. De fait, on constate la plupart du temps que l'angle de la goutte est différent selon que le front progresse ou régresse ! La différence entre l'angle d'avancée et l'angle de recul se nomme hystérèse et est définie par l'équation IV-7 :

$$\Delta\theta = \theta_{avancée} - \theta_{recul} \qquad \text{(IV-7)}$$

La détermination de l'hystérèse de mouillage est généralement réalisée par gonflage puis dégonflage de la goutte comme représenté sur la Figure IV-9.

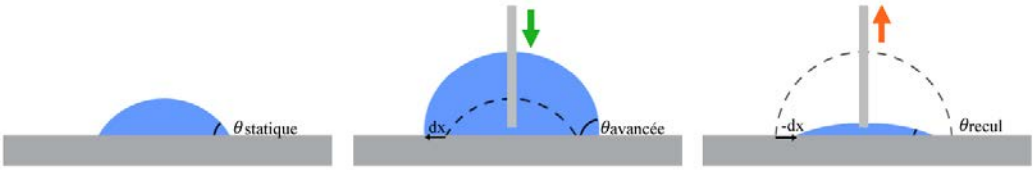


Figure IV-9 Représentation du principe de mesure de l'hystérèse de mouillage.

Une faible valeur d'hystérèse caractérise une surface opposant peu de friction mais aussi une certaine homogénéité chimique[36]. A l'inverse, une forte hystérèse peut traduire une hétérogénéité des propriétés de surface, une rugosité et parfois même une modification de la surface (pénétration du solvant, réorientation des chaînes)[37–39]. Les mesures d'hystérèse et surtout de l'angle de recul sont particulièrement appréciées par les peintres pour prévoir la faisabilité d'une future mise en peinture d'une surface quelconque. En effet, il est admis que l'angle de recul est représentatif de la manière dont la peinture déposée va, ou ne va pas, se retirer.

3.1.1.d. *Méthode de la balance de Wilhelmy*

Deux méthodes de mesure sont rencontrées dans la littérature. Nous avons développé la technique du dépôt de goutte avec la mesure de l'angle qu'elle forme sur la surface de l'échantillon. L'autre technique consiste à immerger dans un liquide connu puis à l'en retirer un échantillon fixé à une balance de précision[40–43]. Le dispositif connu

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

sous le nom de balance de Wilhelmy est schématisé dans la Figure IV-10. Il est possible d'obtenir la force qu'exerce le liquide s'opposant à l'avancée ou au recul de l'échantillon, proportionnelle à la mouillabilité de la surface. De même, un dispositif d'imagerie permet de déterminer l'angle θ formé à l'interface entre le liquide et la surface. Nous obtenons de cette manière les angles d'avancée et de recul. Dans le cas d'une surface hydrophile où σ_S est supérieure à σ_L, on assiste à un mouillage spontané, le front de liquide est en avance sur l'immersion.

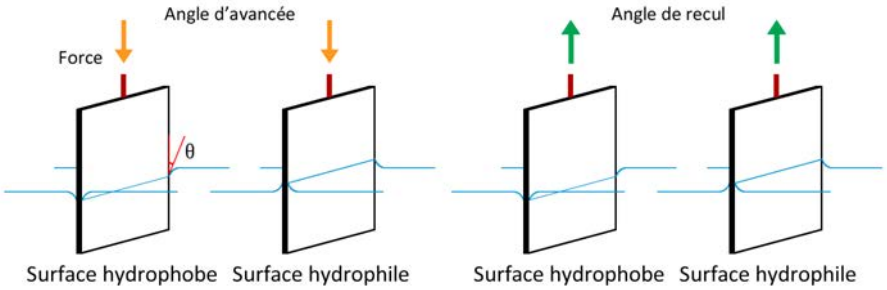


Figure IV-10 Schématisation du dispositif de Wilhelmy en avancée et en recul.

3.1.1.e. *Effet de la rugosité sur l'angle de contact*

La plupart des modèles d'énergie de surface sont élaborés en considérant une surface idéale. Toutefois, Wenzel[44] a étudié l'influence de la topologie de surface : la rugosité. Il a constaté que le front de liquide suit la rugosité et qu'elle a pour effet d'amplifier le caractère hydrophile ou hydrophobe. Ainsi, lorsque la ligne de front se déplace sur la surface, les interfaces liquide/air sont remplacées par des interfaces liquide/solide. Wenzel a défini un facteur de rugosité r_w tel que :

$$r_w = \frac{surface\ réelle}{surface\ projetée} \qquad \text{(IV-8)}$$

On a donc :

$$\cos\theta_{apparent} = r_w . \cos\theta_{Young} \qquad \text{(IV-9)}$$

Le facteur r_w d'une surface idéale vaut donc 1. Lorsqu'il rencontre un relief positif, le front de liquide se retrouve confronté à une barrière énergétique qu'il doit surmonter pour progresser. C'est une des raisons pour laquelle il existe un intervalle d'angles possibles, qui correspondent à des configurations métastables[45].

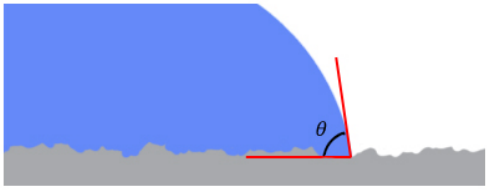


Figure IV-11 Comportement d'un liquide sur une surface rugueuse

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1.2. Analyse XPS (Spectroscopie des photoélectrons par rayons X)

La technique d'analyse XPS a émergé au début des années 70 et a valu un prix Nobel à son développeur, Kai Siegbahn. Elle exploite le principe de photoémission, un effet photoélectrique qui désigne l'émission d'électrons par un matériau soumis à l'action de la lumière.

3.1.2.a. *Principe de l'XPS*

Cette technique repose sur les effets de l'interaction entre des photons et la matière. Comme représenté sur la Figure IV-12, lorsqu'un photon (rayon X d'énergie $h\nu$) entre en contact avec la matière, celle ci émet un photoélectron d'énergie cinétique E_c qui peut être mesurée. L'énergie relativement élevée des sources communément utilisées (magnésium 1253,9 eV et aluminium 1486,6 eV) permet l'émission d'électrons appartenant aux couches intérieures de l'atome. L'atome se retrouve donc dans un état ionisé (ou excité) et il se stabilise ensuite par le transfert d'un électron de la couche externe de plus haute énergie vers la couche interne de moindre énergie, déficitaire. Ce phénomène entraîne nécessairement l'émission d'un surplus d'énergie, soit sous la forme d'un photon (fluorescence X), soit par transmission à un autre électron qui sera à son tour éjecté (électron Auger).

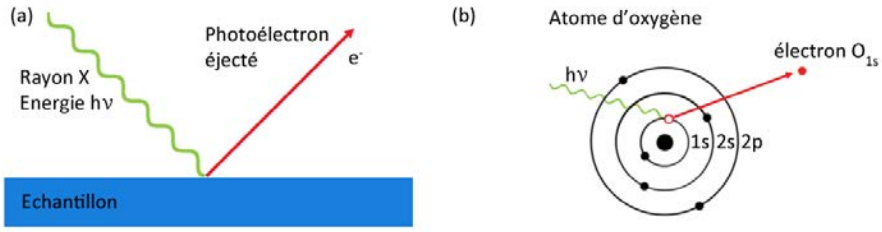


Figure IV-12 Procédé d'émission de photoélectrons par rayons X

L'énergie reçue ($h\nu$) par l'échantillon étant connue, il est possible de calculer l'énergie de liaison (E_l) caractéristique de la liaison atomique avec laquelle le photon a interagi par l'équation IV-10 :

$$E_c = h\nu - E_l + W_f \qquad \text{(IV-10)}$$

Avec h la constante de Planck ($6{,}63.10^{-34}$ J.s), ν la fréquence de radiation (s^{-1}) et W_f le travail de sortie (eV). Les électrons émis sont collectés et l'énergie cinétique E_c est mesurée à l'aide d'un détecteur. Chaque orbitale atomique d'un élément possède une énergie de liaison unique. Ainsi, il est possible de tracer un spectre d'émission qui est caractéristique du matériau analysé.

3.1.2.b. *Profondeur analysée*

L'intensité I_s d'un photoélectron émis avec l'intensité initiale I_0 à une profondeur d sous la surface décroit conformément à la loi de Beer-Lambert :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

$$I_s = I_0 e^{-d/\lambda_i} \quad \text{(IV-11)}$$

Avec λ_i le chemin inélastique moyen d'un électron dans un solide. Après un chemin de 1λ, 63 % des photoélectrons sont diffusés et près de 95 % à 3λ. Ainsi, la profondeur d'analyse est définie par 3λ. Dans les conditions et avec les paramètres classiques d'utilisation de l'XPS, le chemin inélastique moyen des photoélectrons est compris entre 1 et 3,5 nm. Ainsi, la profondeur analysée est comprise entre 3 et 10 nm.

3.1.2.c. *Mesures quantitatives*

Il est possible d'effectuer une analyse quantitative atomique de la surface d'un matériau en mesurant l'intensité du pic caractéristique de chaque atome[46]. L'intensité d'un pic spécifique d'un atome i est définie par le nombre d'électrons reçus par seconde et s'écrit :

$$I_i = N_i . \sigma_i . \lambda_i . K \quad \text{(IV-12)}$$

Avec N_i le nombre d'élément par unité de volume, σ_i le facteur de sensibilité XPS de Scofield propre à chaque liaison, λ_i le chemin inélastique moyen du photoélectron émis et K divers facteurs liés à la détection et supposés constants au long de l'expérience. Il est à présent possible d'exprimer C_A, la concentration atomique en un élément A par l'équation IV-13 :

$$C_{A\,atomique} = \frac{N_A}{\sum_i N_i} = \frac{\left(\frac{I_A}{(\sigma_A . \lambda_A)}\right)}{\sum_i \left(\frac{I_i}{\sigma_i . \lambda_i}\right)} \quad \text{(IV-13)}$$

Dans la pratique, l'étude quantitative se fait par intégration des pics après détermination de la ligne de base.

3.1.2.d. *Déplacements chimiques et déconvolution*

L'énergie de liaison d'une orbitale atomique d'un élément peut être légèrement modifiée selon l'environnement chimique. Ce déplacement peut atteindre environ 10 eV et est très bien détecté par l'XPS. La Figure IV-13 représente le pic de la première orbitale atomique du carbone (C_{1s}) de l'analyse de la surface d'un film de PP soumis au traitement d'une torche plasma (cf. 0). On distingue dans un premier temps le pic principal du carbone centré à 284,8 eV et correspondant à un carbone voisin d'un autre carbone (C-C). On remarque aussi un épaulement entre 286 et 290 eV, caractéristique des déplacements chimiques induits dans le cas présent par le voisinage d'atomes d'oxygène[47]. Des tables regroupant la plupart des déplacements chimiques existent dans la littérature et il devient alors très simple d'attribuer chaque composante à une liaison. Dans la pratique, le signal est décomposé en plusieurs pics à l'aide d'un logiciel spécialisé. Ainsi, il est possible dans l'exemple ci dessous d'identifier avec certitude quelles sont les espèces chimiques créées par l'oxydation de la surface du film. On distingue des liaisons C-O, des doubles liaisons C=O et des fonctions carboxyles O-C=O. Cette méthode est très largement utilisée dans l'analyse des surfaces pour identifier et quantifier une pollution, un traitement chimique ou un vieillissement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

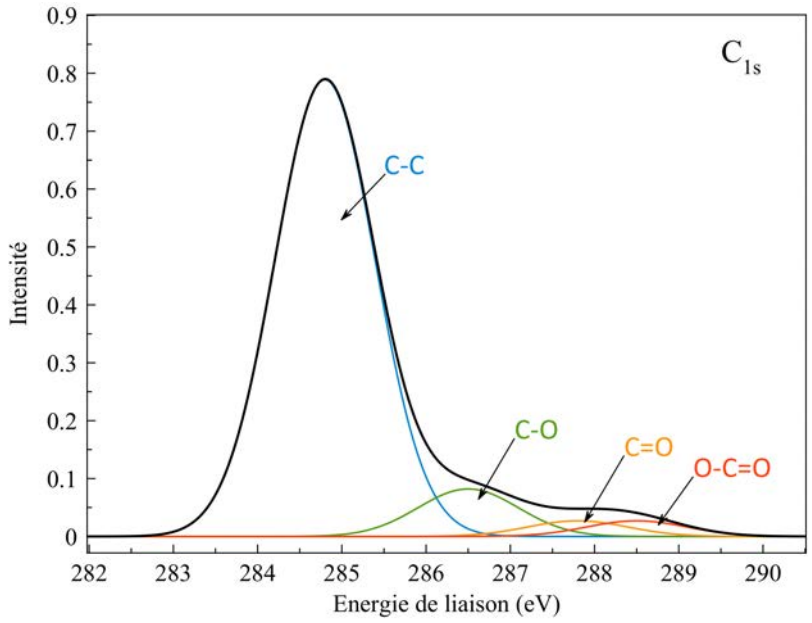


Figure IV-13 Déconvolution du pic du carbone 1s de la surface d'un film de polypropylène après traitement plasma. D'après Morent, De Geyter et al., 2008[47]

3.2. Généralités sur l'activation des surfaces de polyoléfines

L'activation des surfaces par différentes méthodes de pièces en polyoléfines consiste à favoriser la mouillabilité de la surface, c'est à dire le bon étalement de la peinture. De plus, l'activation de la surface doit permettre la création de fonctions chimiques qui vont par la suite réagir avec le revêtement pour former des liaisons fortes.

Le Tableau IV-3 donne un aperçu de la facilité de mise en peinture de plusieurs polymères usuels ainsi que leur valeurs de tension de surface (ou énergie libre de surface). On peut constater que les polymères qui possèdent une tension de surface totale supérieure à 40 $mN.m^{-1}$ peuvent être peints facilement et nous remarquons aussi l'existence d'une contribution polaire, parfois importante. Cette dernière est liée à la présence d'éléments polaires dans la chaîne polymère. C'est le cas des cycles aromatiques du PS ou des atomes de chlore du PVC. Le PTFE possède lui aussi des atomes de fluor, fortement électronégatifs, mais il est pourtant très difficile de peindre les pièces en PTFE. Cela est dû au fait que les atomes de fluor sont placés de manière symétrique autour de la chaîne carbonée, ainsi, les charges des atomes de fluor en vis à vis s'annulent et donnent une polarité générale nulle. L'énergie libre de surface de ce type de polymère est très faible et ces matériaux font partie des plus difficiles à mouiller, d'où leur utilisation comme antiadhésif.
Le comportement des polyoléfines est quelque peu intermédiaire, elles ne possèdent pas d'éléments polaires et leur tension de surface est limitée à la contribution des forces dispersives (voir I.2.3.1.a). Bien quelles soient plus importantes que pour le PTFE ou le PDMS, il est tout de même nécessaire de venir « activer » la surface des pièces en polyoléfines. Le rôle de l'activation est donc d'oxyder la surface pour maximiser la valeur d'énergie libre de surface.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau IV-3 Aperçu de la facilité de mise en peinture de différents polymères usuels et valeurs de tension de surface correspondantes[33].

		Tension de surface [mN.m^{-1}]		
Polymère	Mise en peinture	Total	Contribution Dispersive	Contribution Polaire
PS	Facile	42	35	7
PVC	Facile	42	40	2
PE	Après activation	35	35	0
PP	Après activation	30	30	0
PTFE	Très difficile	20	18	2
PDMS Silicone	Très difficile	20	19	1

3.3. Les techniques d'activation de surface

Plusieurs techniques sont couramment employées dans l'industrie, et chacune possède son propre domaine d'efficacité, ses avantages et ses inconvénients.

Traitement plasma

Le traitement plasma[48–52] est probablement la plus connue. Un gaz est excité dans un vide partiel et cela a pour effet de générer des radicaux libres et des espèces réactives. Le plasma est ensuite projeté sur la surface où des greffages s'opèrent. Le type de gaz employé conditionne le résultat, ainsi, l'énergie de surface est augmentée avec l'oxygène, l'azote, l'hélium et l'argon tandis qu'elle est réduite avec les gaz fluorés[53]. A cause de la difficulté de traiter des pièces complexes et de grande dimension avec les torches plasma, cette technique est principalement utilisée pour des activations ponctuelles ou en fines bandes comme pour les assemblages par joint collé.

Traitement Corona

Le traitement Corona exploite l'effet couronne. Il consiste à envoyer une décharge de haute tension entre deux électrodes séparées par de l'air. Cela génère un champ magnétique qui excite le gaz et dissocie certaines molécules. Cela donne naissance à des radicaux libres qui vont pouvoir se greffer à la surface de la pièce. La distance entre l'électrode et la pièce doit être faible (< 3 mm) ce qui le rend lui aussi délicat à utiliser pour des pièces grandes et complexes[53]. Il est plutôt utilisé pour l'activation des films minces[54–57].

Oxydation chimique

Lors d'une oxydation chimique, le substrat est immergé dans une solution d'acide sulfurique et d'acide chromique[58]. Ce type de traitement possède deux actions bénéfiques à l'adhésion puisqu'en plus de permettre le greffage de composés oxygénés il modifie la topographie de la surface favorisant une accroche mécanique du revêtement[53]. C'est malheureusement un traitement assez lourd à mettre en place

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

pour des pièces de grandes dimensions et moins simple à utiliser « en ligne » que la technique qui suit.

Flammage

Le flammage est la technique la plus efficace et la moins couteuse et aussi la plus largement employée pour les pièces de grandes dimensions dans l'automobile[59]. C'est cette technique que nous allons plus largement détailler ci dessous.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4. Traitement par la flamme

4.1. Principe du dispositif

Le traitement par la flamme, ou tout simplement « flammage », est la technique la plus largement utilisée dans le secteur automobile pour activer la surface des pièces avant mise en peinture. Comme représenté sur la Figure IV-14, un mélange d'air et de gaz est enflammé et est mis en contact avec le substrat à traiter.

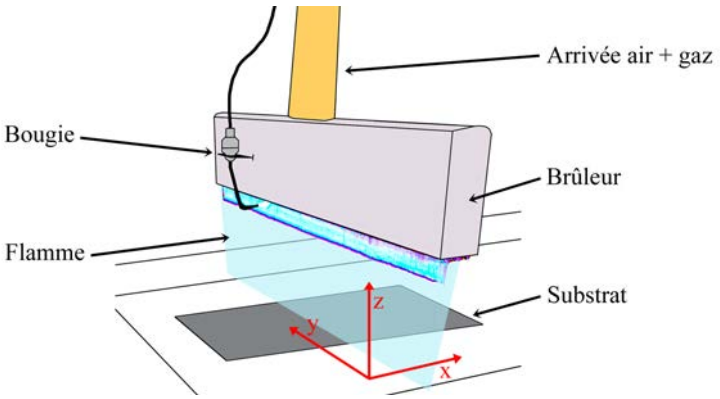


Figure IV-14 Représentation schématique d'un dispositif de flammage à l'échelle expérimentale. Le déplacement du brûleur se fait selon l'axe x.

A l'échelle industrielle et pour des pièces de grande dimension, le bruleur est monté sur un bras robotisé à 3 dimensions. Les trajectoires sont étudiées de manière à avoir des conditions de flammage le plus similaire possible en tout point de la pièce. Nous verrons par la suite que les propriétés de la flamme sont fortement dépendantes de la proportion d'air et de gaz dans le mélange.

4.2. Chimie de la flamme

4.2.1. Détail de la chimie de combustion

Bien que la réaction de combustion du gaz naturel méthane (CH_4) soit simplifiée par l'équation bilan ci dessous, les étapes de la réaction de combustion sont très nombreuses et passent par la création de nombre d'espèces radicalaires.

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \qquad \text{(IV-14)}$$

Il est possible d'appréhender le détail de la combustion en plusieurs étapes telles que schématisées dans la Figure IV-15. Dans un premier temps, une quantité d'énergie est fournie sous forme de chaleur par une étincelle (ou par la flamme elle même). Elle force le dioxygène (O_2) à s'éloigner d'un état triplet stable pour un état de singlet réactif ($^1O_2$). L'oxygène peut alors capter un proton (H) sur la molécule de combustible et on assiste à la formation de radicaux de type hydroperoxydes (OOH) et hydroxyle (OH). Une grande variété d'espèces radicalaires est créée. Elles coexistent et réagissent entre elles dans ce qu'on appelle littéralement une « soupe de radicaux ».

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Ensuite, les réactions radicalaires se propagent aux molécules de combustible qui se dégradent petit à petit par abstraction des atomes d'hydrogène. On obtient finalement des radicaux alkyles et alcènes de petite taille, de l'eau et du dihydrogène. L'enchaînement des réactions peut se terminer par plusieurs moyens. Soit les radicaux réagissent avec une quelconque molécule (M) environnante pour former un produit stable (P'), soit les radicaux évoluent eux même vers une espèce stable (P''). Typiquement, les produits formés à ce stade sont de l'eau (H_2O), du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO_2).

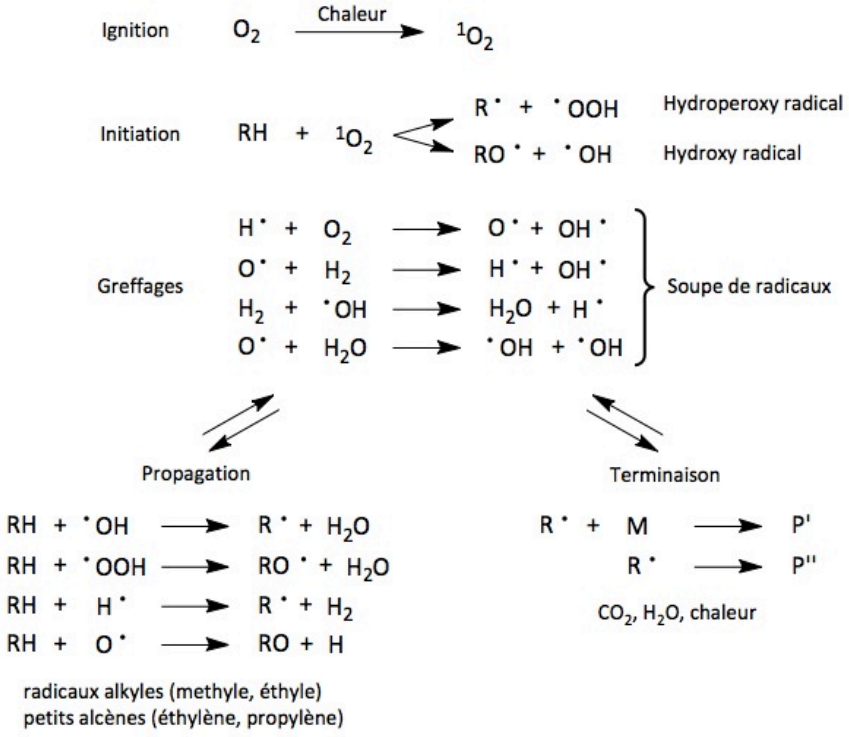


Figure IV-15 Représentation schématique et simplifiée de la combustion. D'après Farris, Pozzoli et al., 2010[60]

4.2.2. Rapport à la stœchiométrie de réaction

Différents mélanges de gaz peuvent être utilisés pour générer une flamme et il est primordial d'en connaître la composition exacte afin de pouvoir déterminer la stœchiométrie de la réaction de combustion en présence d'oxygène. Il est ensuite possible de déterminer les proportions massiques et volumiques d'air et de gaz correspondant à une combustion stœchiométrique. Par exemple, on peut voir dans le Tableau IV-4 qu'il faut 9,5 volumes d'air (à 21 %mol de dioxygène) pour que la combustion de 1 volume de méthane soit réalisée dans les conditions stœchiométriques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau IV-4 Rapport de masses et de volumes d'air et de gaz à la stœchiométrie pour quelques gaz usuels

Gaz	Formule brute	Moles d'O_2 pour 1 mole de gaz à la stœchiométrie	Masse d'air pour 1 gramme de gaz à la stœchiométrie [g]	Volume d'air pour 1 litre de gaz à la stœchiométrie [L]
Méthane	CH_4	2	17,2	9,5
Ethylène	C_2H_4	3	14,8	14,3
Ethane	C_2H_6	3,5	16,1	16,7
Propène	C_3H_6	4,5	14,8	21,4
Propane	C_3H_8	5	15,7	23,8
Butène	C_4H_8	6	14,8	28,6
Butane	C_4H_{10}	6,5	15,5	31

On peut ensuite définir les ratios d'équivalence volumique par :

$$\phi_{volumique} = \frac{\left(Q_{gaz}/Q_{air}\right)_{réel}}{\left(Q_{gaz}/Q_{air}\right)_{stœchiométrie}} \quad \text{(IV-15)}$$

Avec Q le débit en $L.min^{-1}$. La notation la plus couramment rencontrée dans la littérature[60] est le débit massique qui se calcule par :

$$\phi_{massique} = \phi_{volumique} \times \frac{M_{air}}{M_{gaz}} \quad \text{(IV-16)}$$

Avec M_{air} et M_{gaz} les masses molaires de l'air et du combustible. Toute déviation de ce rapport stœchiométrique entre le débit de gaz et le débit d'air engendre soit :

- un déficit en oxygène et donc une flamme de type « réductrice » ($\varphi > 1$)
- un excès en oxygène et donc une flamme de type « oxydante » ($\varphi < 1$)

Nous verrons plus loin quelle est l'influence du ratio d'équivalence sur les propriétés de la flamme et sur l'efficacité du traitement de surface.

4.3. Influence des paramètres sur les modifications apportées à la surface des polyoléfines

Nous venons de voir que les réactions chimiques qui interviennent pendant la combustion d'un gaz sont complexes, variées et donc fortement dépendantes de la proportion des espèces initialement mises en jeu. De nombreuses études peuvent être rencontrées dans la littérature à ce sujet. Certaines concernent un gaz pur (alcane ou alcène) tandis que d'autres concernent des mélanges de gaz. Evidemment, ces mélanges possèdent des rapports gaz/air stœchiométriques et des pouvoirs calorifiques différents. Toutefois, la synthèse de cette littérature laisse apparaître que les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

effets des paramètres conservent les mêmes tendances quelque soit le gaz ou mélange de gaz étudié. Les paragraphes qui suivent passent en revue ces effets.

4.3.1. Influence du ratio d'équivalence

Le ratio d'équivalence que nous avons défini précédemment est considéré par la plupart des auteurs comme le paramètre le plus sensible quand il s'agit d'activation des surfaces de polymères par la flamme.

4.3.1.a. *Sur la température de la flamme*

La gamme de température que peuvent atteindre les flammes de combustion d'hydrocarbures est de l'ordre de 1000 à 2000 °C et il a été montré que la température en différents points de la flamme pouvait varier de plusieurs centaines de degrés selon la position vis à vis du brûleur[43]. Toutefois, de manière générale et sans donner de valeur absolue, la température moyenne de la flamme est maximale lorsque la réaction de combustion est complète et optimale. Ce maximum se rencontre donc aux conditions stœchiométriques, c'est à dire au ratio d'équivalence $\varphi = 1$. Comme représenté sur la Figure IV-16, toute déviation de ce réglage vers un excès d'oxydant ou un excès de combustible entraine dans un premier temps une chute de la température moyenne de la flamme et dans un second temps l'extinction de la flamme.

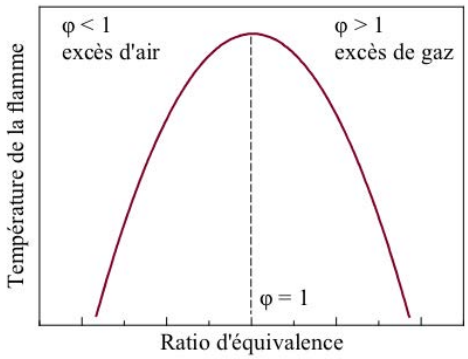


Figure IV-16 Evolution de la température de flamme selon le ratio d'équivalence

4.3.1.b. *Sur le type d'espèces chimiques greffées en surface*

De nombreuses études ont mis en évidence l'influence du ratio d'équivalence sur la nature des espèces chimiques qui se greffent à la surface des pièces traitées. Ce sont généralement des analyses XPS qui permettent d'établir quel niveau d'oxydation a été atteint en surface. La Figure IV-17 regroupe des résultats obtenus par différents auteurs. Dans chaque cas de figure, la quantification des analyses XPS a permis de mettre en évidence le greffage d'atomes d'oxygène à la surface des polyoléfines. L'oxydation présente un niveau maximal pour un ratio d'équivalence entre 0,9 et 1. Cela correspond à une flamme en léger excès d'air.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

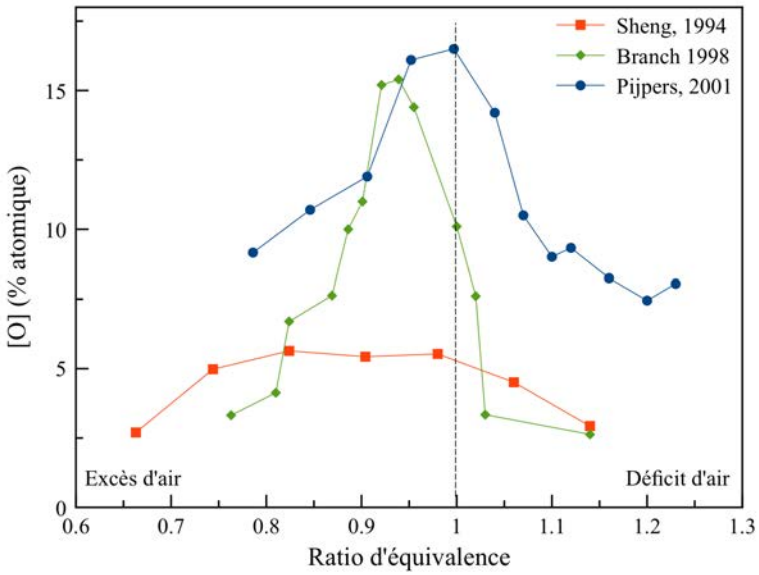


Figure IV-17 Evolution de la concentration en oxygène en fonction du ratio d'équivalence. Valeurs obtenues par quantification d'analyses XPS sur des surfaces de polyoléfines avec différents gaz : méthane (Sheng, Sutherland et al., 1994[61] et Branch, Sullivan et al., 1998[41]), propane (Pijpers et Meier, 2001[59]).

Les concentrations des espèces chimiques présentes dans la flamme ont été modélisées par Kee et le logiciel Premix[62]. La Figure IV-18 montre le résultat de cette modélisation. La comparaison avec les mesures XPS de la Figure IV-17 est riche d'enseignements. On constate que la concentration en dioxygène (O_2) qui est importante aux faibles ratios d'équivalence décroit très rapidement jusqu'à devenir minime à la stœchiométrie. La réaction est alors équilibrée et tout le dioxygène est consommé. La concentration en hydroxyles (OH) et en oxygène (O) montre un pic entre φ = 0,9 et φ = 1. C'est aussi à ce stade que la concentration en hydrogène (H) augmente progressivement à mesure que la réaction devient déficitaire en espèces oxydantes.

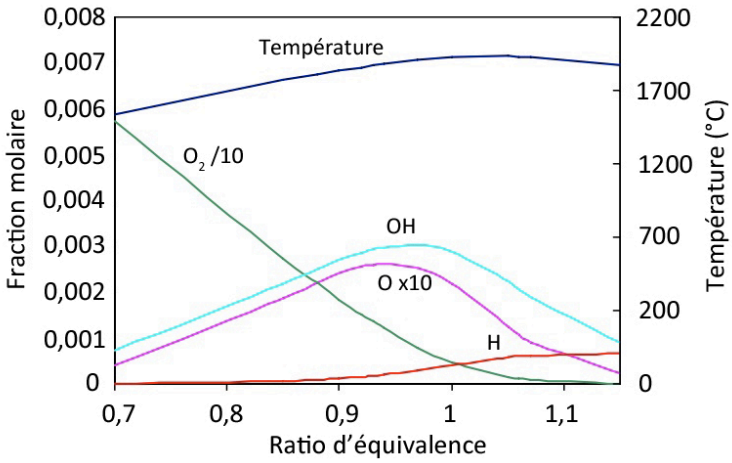


Figure IV-18 Espèces chimiques en présence dans une flamme de méthane modélisée par le logiciel PREMIX[62] en fonction du ratio d'équivalence.

Les mécanismes d'oxydation du polypropylène qui ont lieu dans les premiers 5 à 10 nm d'épaisseur ont été modélisées par Stroud et Branch[63] grâce à une adaptation d'un

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

modèle existant pour le traitement plasma d'un film de PP développé par Dorai et Kushner[64]. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV-19. La notation PPH correspond au polypropylène de surface tel qu'il se trouve dans son état initial, avec le H qui correspond à l'hydrogène du carbone tertiaire, site privilégié des réactions d'oxydation. Il a été montré que c'est principalement la réaction OH^- + PPH → PP° + H_20 qui génère la majorité des radicaux alkyles en surface et ce quelque soit le ratio d'équivalence. Ensuite, le dioxygène peut venir se greffer aux radicaux PP° pour former des fonctions peroxydes (PPOO°), hydroperoxydes (PPOOH) ou hydroxyles (PPOH). Les ions hydroxyles (OH^-) présents dans la flamme étant responsables de la formation de sites radicalaires sur les chaînes de PP, il apparaît assez évident que leur concentration est déterminante du niveau d'oxydation obtenu sur la surface. Ainsi, en accord avec la Figure IV-18, c'est aux alentours de la stœchiométrie ou à un ratio légèrement riche en air ($0,9 < \varphi < 1$) que le pouvoir oxydant de la flamme est maximal. Au delà de $\varphi = 1$, l'efficacité de greffage est très rapidement réduite.

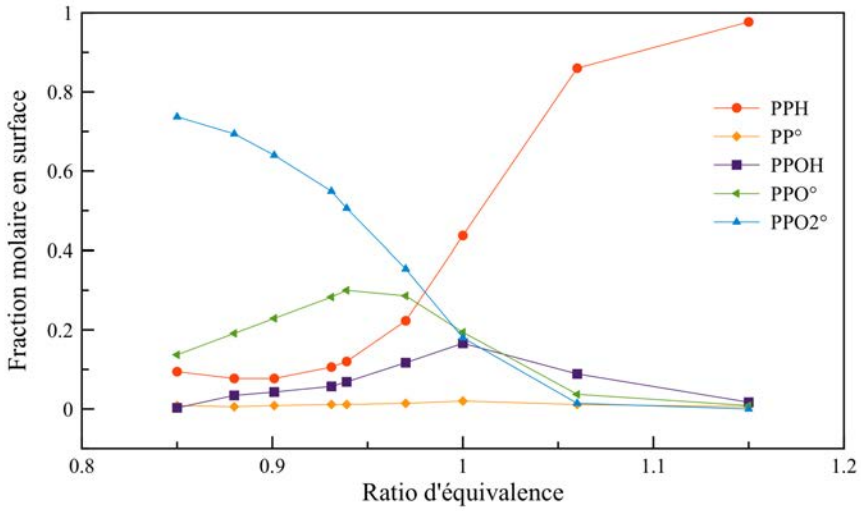


Figure IV-19 Modélisation de la production de fonctions chimiques à la surface d'un film de PP en fonction du ratio d'équivalence. D'après Stroud et Branch, 2007[63].

4.3.1.c. *Sur la mouillabilité de la surface après traitement*

L'estimation de la mouillabilité est généralement réalisée par mesure de l'angle de contact que fait une goutte d'un liquide déposée sur la surface. Cette technique a été détaillée dans le paragraphe I.3.1.1. L'effet du ratio d'équivalence sur la mouillabilité des surfaces de polyoléfines est très largement documenté. La Figure IV-20 regroupe des mesures d'angle de contact de l'eau réalisées par plusieurs auteurs. On constate que la valeur d'angle de contact est fortement dépendante du ratio d'équivalence et que l'écart entre deux valeurs extrêmes peut dans certains cas atteindre jusqu'à 30° ! Il existe un réglage optimal du ratio d'équivalence qui permet de maximiser la mouillabilité de la surface. Il a été montré par de nombreux auteurs que l'utilisation de flammes légèrement oxydantes ($0,75 < \varphi < 1$) est favorable à l'activation des surfaces.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

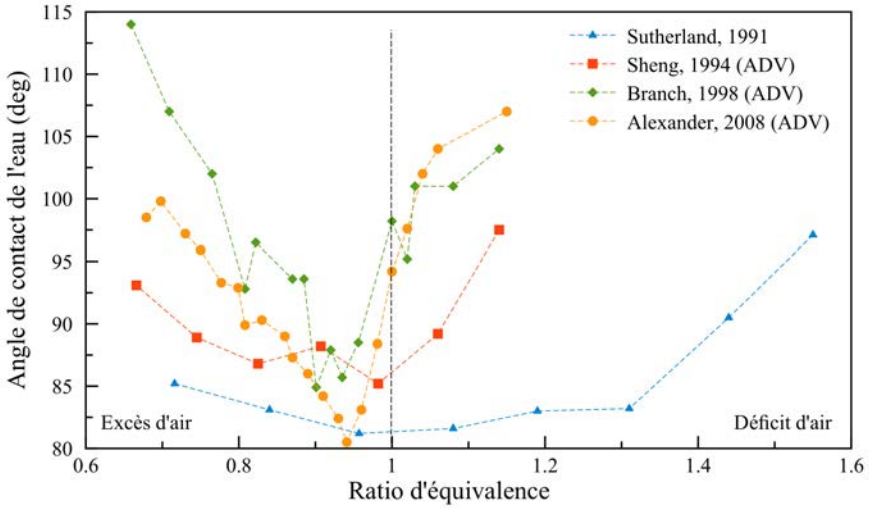


Figure IV-20 Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du ratio d'équivalence. Valeurs obtenues par mesure de l'angle de goutte sur des surfaces de polyoléfines avec du méthane (Sutherland et Brewis, 1991[65], Sheng, Sutherland et al., 1994[61], Branch, Sullivan et al. 1998[41] et Alexander, Branch et al., 2008[43]).

Strobel[55] a conclu que le meilleur compromis correspond à $0,92 < \varphi < 0,94$ et ce, indépendamment des autres paramètres. Comme on peut le voir sur la Figure IV-21, la tension de surface d'un film de PP flammé atteint 62 $mJ.m^{-2}$ à un rapport optimal de 0,93. Notons que la valeur de tenson de surface du même film non traité est de 29 $J.m^{-2}$.

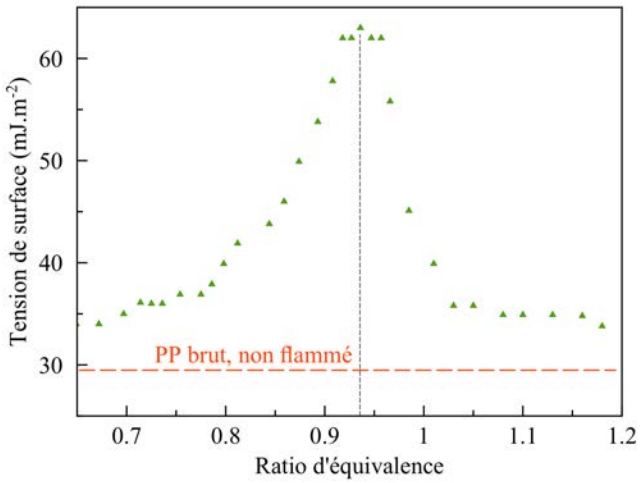


Figure IV-21 Evolution de la tension de surface, obtenue par traitement de données d'angle de contact pour différents liquides. D'après Strobel, Branch et al., 1996[66].

L'allure de ces figures n'est pas sans rappeler celle des caractérisations par XPS. En effet, l'amélioration de la mouillabilité des surfaces est intimement liée à son degré d'oxydation, c'est à dire à la quantité d'atomes d'oxygène ayant été greffés. L'apport d'espèces polaires en surface permet la formation d'interaction dipôle/dipôle avec le liquide et favorise ainsi son étalement. Ce sont ces espèces polaires qui permettent de renforcer l'adhésion du revêtement sur la surface.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4.3.2. Influence de la hauteur

4.3.2.a. *Sur le positionnement vis à vis de la flamme*

Comme représenté sur la Figure IV-22, la flamme est souvent décomposée en trois zones principales qui correspondent à des réactions spécifiques :

- La zone de pré-combustion, parfois appelée « zone sombre » est la région la plus froide de la flamme. De fait, les seuls radicaux présents en abondance sont les atomes d'hydrogène. Cependant, même si certains d'entre eux peuvent s'oxyder pour former de l'eau, les conditions d'explosivité ne sont pas réunies et donc l'énergie libérée est très faible. Le pouvoir oxydant de cette région de la flamme est nul et elle n'est d'aucun intérêt pour l'activation des surfaces de polyoléfines. La principale réaction ayant lieu dans cette zone est la capture des atomes d'hydrogène par le dioxygène pour former des peroxydes d'hydrogène (H_2O_2).

- La zone de réaction principale, appelée zone « lumineuse » se caractérise par la température la plus élevée. C'est dans ce cône que se forment la plupart des espèces radicalaires et où le combustible est consommé. La température au sortir de cette région est maximale étant donné le fort caractère exothermique de la formation des radicaux hydroxyle par dissociation du peroxyde d'hydrogène.

- La zone de post-combustion, qui est la plus importante en terme de volume, se caractérise par une température qui reste élevée du fait de la réaction CO + O° → CO_2 qui est exothermique. La luminosité de cette zone est très faible comparé à celle produite par la zone principale. Il y subsiste toutefois quelques espèces radicalaires comme O°, OH° et H° qui seront rapidement stabilisées en CO_2 ou en H_2O[67].

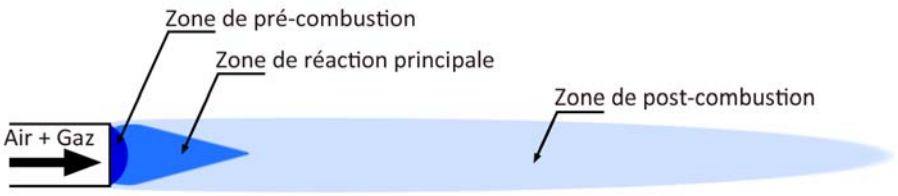


Figure IV-22 Zones principales de réaction d'une flamme de combustion d'un pré-mélange air / gaz

4.3.2.b. *Sur la mouillabilité de la surface*

Le réglage de la distance entre la surface et le brûleur est important puisqu'il conditionne à quelle région de la flamme la surface est exposé. La plupart des études disponibles dans la littérature traitant de l'effet de la distance de flammage sur la mouillabilité concernent des films. Comme présenté sur la Figure IV-23, Branch, Sullivan et al.[41], puis Alexander, Branch et al.[43], ont mis en évidence que la distance optimale entre le brûleur et le film à traiter se situe entre 3 et 5 mm. D'une manière plus générale,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

toutes les études convergent sur le fait que le meilleur compromis consiste à se placer légèrement après le cône lumineux de la flamme (zone de réaction principale) et idéalement entre 0 et 10 mm derrière l'extrémité du cône. La simulation avec le logiciel PREMIX a montré que c'est effectivement dans cette région que la présence de radicaux oxygène (O°) et hydroxyle (OH°) est maximale. Le pouvoir oxydant de la zone de pré-combustion étant nul, il n'est absolument d'aucun intérêt de s'y placer. L'apport en terme de mouillabilité décroît à mesure que l'on s'éloigne de la position optimale mais de manière assez lente et progressive. Cette propriété permet de bénéficier d'un traitement tout de même « effectif » dans le cas où les surfaces traitées ont un relief plus complexe qu'un simple film !

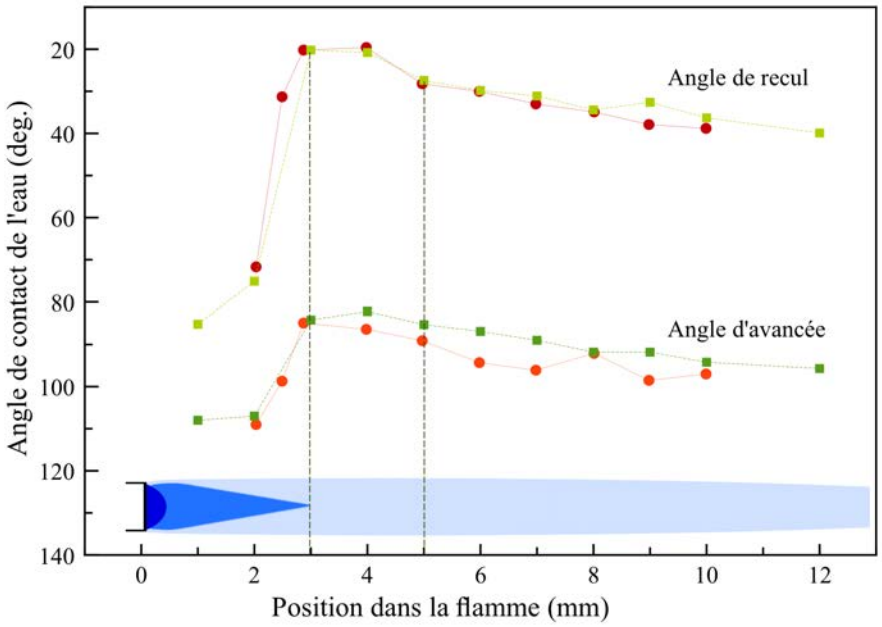


Figure IV-23 Courbe type d'évolution de la mouillabilité (ici angle de contact de l'eau) en fonction de la position dans la flamme. Flamme au méthane avec un ratio d'équivalence de 0,93. D'après (•) Branch, Sullivan et al., 1998[41] et (■) Alexander, Branch et al., 2008[43].

Evidemment, les distances absolues présentées dans cette figure doivent être adaptées à chaque système. Dans cet exemple, la zone lumineuse mesure environ 3 mm mais elle peut varier, essentiellement en fonction du débit total de mélange air/gaz. Les flammes utilisées pour des pièces en 3 dimensions sont nettement plus grandes (de l'ordre de quelques centimètres)[59] et il est important de garder en tête qu'il est quasiment impossible de traiter toute la pièce en relief avec la même distance brûleur – surface.

4.3.3. Influence de la vitesse de passage

La vitesse de passage détermine le temps d'exposition d'un point de la surface à la flamme. Logiquement, le temps d'exposition est inversement proportionnel à la vitesse. La Figure IV-24 (a) présente les résultats de Pijpers et Meier[59] qui ont mesuré, par XPS, l'effet de la vitesse de passage sur la concentration atomique en oxygène à la surface d'une pièce de PP. Ils constatent l'existence d'une gamme de vitesses entre 0,2 et 0,4

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

m.s^{-1} où l'oxydation de la surface est maximale. Les auteurs déconseillent de se placer à des vitesses inférieures à 0,2 m.s^{-1} car la sur-exposition est telle qu'une dégradation du matériau commence à s'opérer. Au delà de 0,4 m.s^{-1}, le degré d'oxydation semble diminuer petit à petit jusqu'à 1m.s^{-1}. C'est Strobel, Jones et al.[55] qui ont étudié l'évolution de la mouillabilité à des vitesses plus élevées. Ils observent sur la Figure IV-24 (b) une augmentation progressive des angles de contact d'avancée et de recul de l'eau. C'est le témoignage d'une diminution de la tension de surface qui traduit une baisse d'efficacité du traitement.

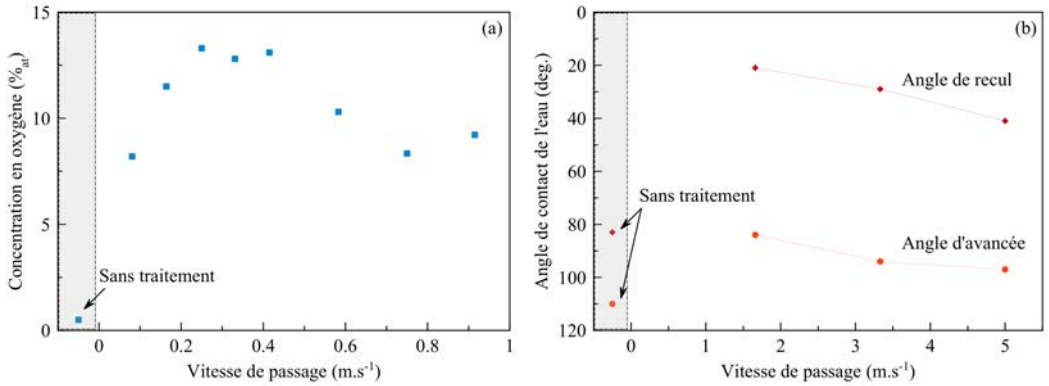


Figure IV-24 (a) Evolution de la concentration atomique en oxygène et (b) de l'angle de contact de l'eau en fonction de la vitesse de passage de la flamme sur la surface. D'après (a) Pijpers et Meier, 2001[59] et (b) Strobel, Jones et al., 2003[55].

Comme mentionné précédemment, les valeurs obtenues par les différents auteurs sont évidemment à considérer comme des « tendances » et peuvent évoluer en fonction de nombreux autres paramètres, comme par exemple le débit total du mélange air + gaz alimentant la flamme.

4.3.4. Influence du débit total

4.3.4.a. *Sur la tension de surface*

L'obtention d'un traitement effectif de la surface nécessite non seulement une quantité suffisante d'oxygène mais aussi de chaleur, or il est délicat de la déterminer étant donné la quantité de paramètres influents. Parmi ceux ci, la puissance de la flamme, exprimée en Watt, qui est liée au volume de mélange d'air et de gaz consommé par unité de temps. Comme attendu, Farris, Pozzoli et al.[60] ont montré que la tension de surface d'un film de PP augmente proportionnellement avec le débit d'alimentation de la flamme (Figure IV-25). En jouant en même temps sur la vitesse de passage et sur le débit, ils constatent qu'il existe plusieurs réglages pour atteindre une tension de surface cible. Des résultats similaires avaient été obtenus par Sheng, Sutherland et al.[61] pour le traitement d'un film de PE.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

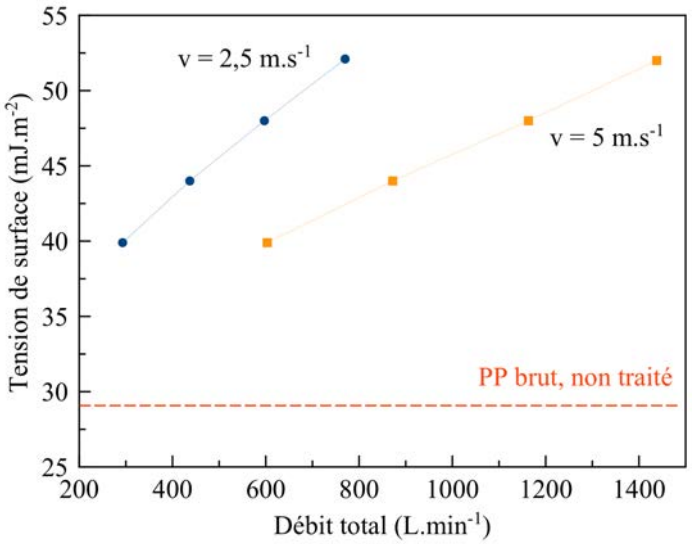


Figure IV-25 Evolution de la tension de surface d'un film de PP flammé en fonction du débit total de mélange air + gaz pour deux vitesses de passage. D'après Farris, Pozzoli et al., 2010[60].

4.3.4.b. *Sur la topographie de surface*

L'influence sur la surface du débit total de mélange air + gaz alimentant la flamme a été étudiée par Sutherland. Comme illustré sur la Figure IV-26, l'auteur observe une évolution très franche de la surface avec l'apparition d'une rugosité importante, excepté aux plus faibles débits. En effet, selon la vitesse de passage choisie, l'apport énergétique, et donc l'apport de chaleur, peut être tel qu'une fusion peut s'opérer plus ou moins profondément avec pour conséquence un éventuel relargage de contraintes mécaniques ou des réorganisations moléculaires.

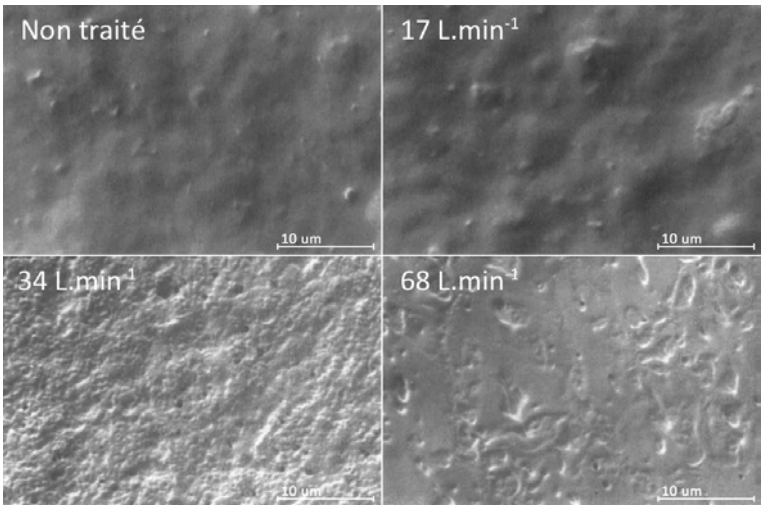


Figure IV-26 Image MEB de la surface d'un polypropylène choc flammé à différents débits (air + gaz). D'après Sutherland, Sheng et al., 1994[68].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4.3.5. Concentration en oxygène, un paramètre prépondérant

S'il est un point important qui doit ressortir des paragraphes précédents c'est que l'amélioration de la mouillabilité est presque toujours accompagnée d'une augmentation de la quantité d'oxygène à la surface. Cette corrélation est très bien résumée par Sutherland, Sheng et al.[68] et la Figure IV-27 où l'angle d'avancée de l'eau diminue très rapidement avec l'augmentation de la concentration en oxygène. Les auteurs observent toutefois que la mouillabilité semble atteindre un plateau au delà de 5 $\%_{atomique}$ qui peut être, au moins partiellement, expliqué par la création d'une importante rugosité. L'évolution de l'angle de contact du diiodométhane est nettement moins dépendante de la concentration en oxygène. Cela s'explique par le fait que le diiodométhane est un liquide qui contrairement à l'eau, ne possède pas de composante polaire. Cette caractéristique le rend absolument indifférent à la quantité d'oxygène « polaire » disponible en surface.

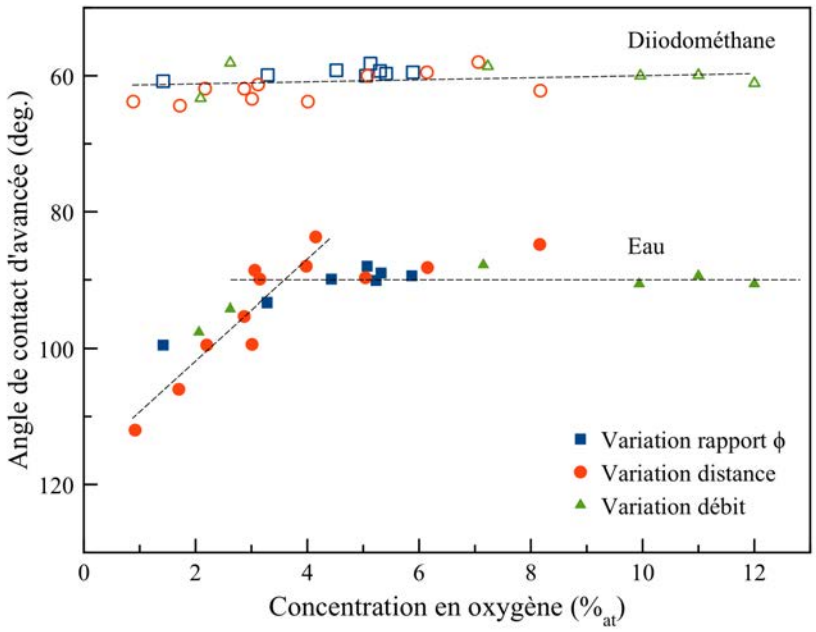


Figure IV-27 Corrélation des angles de contact de l'eau et du diiodométhane avec la concentration en oxygène à la surface (déterminée par XPS) avec différents réglages. D'après Sutherland, Sheng et al., 1994[68].

4.4. Oxydation de la surface et adhésion du revêtement

Les résultats obtenus par Sutherland et Brewis[65] et repris dans la Figure IV-28 permettent de faire le lien entre la distance de flammage et le degré d'oxydation de la surface d'un film de PP avec l'adhésion effective d'un revêtement de peinture. La peinture utilisée est une résine thermodurcissable bi-composant de type polyuréthane. Dans un premier temps, il faut noter la grande faiblesse (σ_r = 2 MPa) de l'interface film/peinture lorsque la surface n'est pas flammée avant l'application du revêtement de peinture. La rupture se fait à l'interface et est très nette. La résistance de l'interface est ensuite nettement améliorée lorsque la surface est convenablement préparée. Le flammage

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

avec une petite distance bruleur - surface apporte une quantité importante d'oxygène en surface et s'avère bénéfique à l'adhésion du revêtement. Le profil de rupture est alors plus complexe. Cette dernière n'est plus forcément localisée à l'interface substrat/peinture mais devient partiellement cohésive. C'est à dire que l'adhésion film/peinture est dans certains cas plus importante que la cohésion intrinsèque du film de PP ! Cependant, bien que le degré d'oxydation chute rapidement à mesure que la flamme est éloignée de la surface, la force nécessaire à l'arrachement du revêtement reste considérablement élevée jusqu'à environ 20 mm. Cela laisse penser que tout l'oxygène greffé en surface et détecté par l'XPS ne joue pas forcément un rôle en faveur de l'adhésion du revêtement. Ce même constat a aussi été fait par d'autres auteurs. Pijpers et Meier[59] montrent qu'il existe une fraction de l'oxygène détecté qui peut être retiré par un simple lavage à l'alcool isopropylique (IPA). Gutowski, Bilik et al.,[69] observent une diminution de la fraction d'oxygène en surface après que celle-ci ait été rincée à l'éthanol. En effet, en fonction des paramètres de flammage, on peut assister à une dégradation du PP par β-scission. Cette β-scission est favorisée par la présence d'espèces radicalaires et par des températures élevées. Or, une partie de l'oxygène détecté par XPS est située sur les molécules de polypropylène oxydé de faible masse molaire (LMWOM)[55,70].

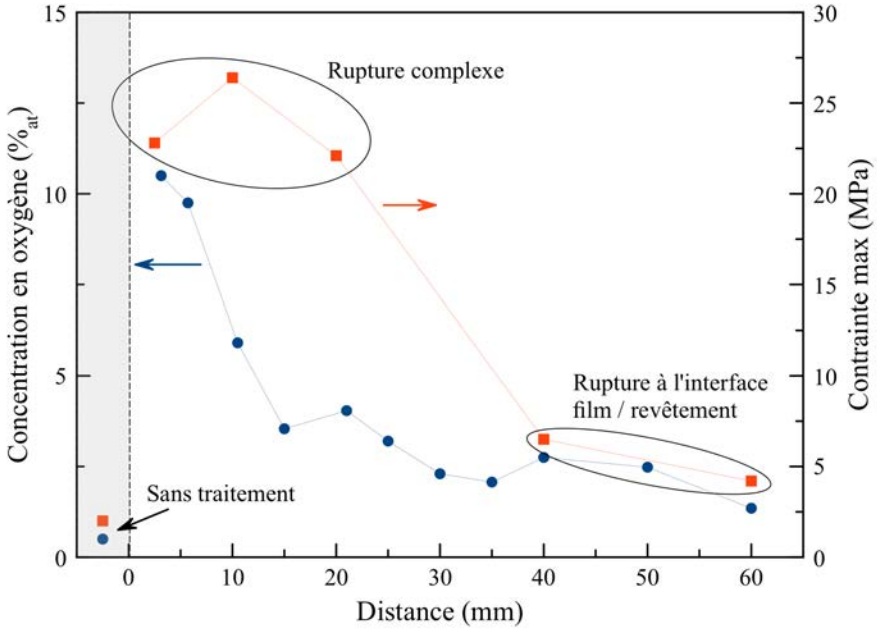


Figure IV-28 Evolution de la concentration en oxygène et de la contrainte maximale à l'arrachement en fonction de la distance flamme – surface. L'abscisse x=0 correspond à l'extrémité du cône de la zone de réaction principale (zone lumineuse). D'après Sutherland et Brewis, 1991[65].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

5. Différents essais de validation du revêtement de peinture

Le revêtement de peinture d'une pièce automobile extérieure représente ce que voit l'utilisateur et tout défaut ou manquement au cahier des charges du fabriquant est susceptible de nuire à l'image de qualité du produit. Ainsi, ce sont des dizaines de tests qui seront réalisés pour s'assurer de la conformité du revêtement aux normes de qualité exigées. On trouve parmi ces tests des essais de gravillonnage, de vieillissement climatique ou encore des mesures d'émission de COV. Nous allons nous concentrer sur les essais réalisés pour qualifier et quantifier la durabilité d'un revêtement de peinture, d'un point de vue de résistance mécanique et de qualité de l'interface substrat / peinture.

5.1. Essai d'adhérence par pelage

5.1.1. Quadrillage et ruban adhésif

L'essai d'adhérence par quadrillage est, de part sa simplicité[4,71], l'essai de caractérisation des revêtements le plus largement utilisé dans l'industrie automobile. Comme représenté sur la Figure IV-29, la surface de la peinture est quadrillée avec des lames de cutter régulièrement espacées de 2 mm[69]. Un ruban adhésif est ensuite placé sur la zone de test et une pression homogène est appliquée généralement à l'aide d'une brosse métallique ou d'un bloc d'élastomère. On procède enfin à l'arrachement à la main, en tirant le ruban adhésif à 180 degrés. Ce test est défini par les normes ISO 2409 et ASTM 3359-95A.

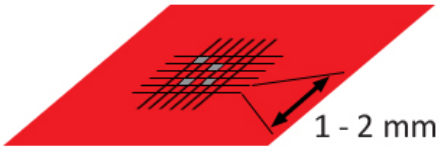


Figure IV-29 Schéma d'un essai de quadrillage non conforme

Le niveau de qualité est déterminé en fonction du pourcentage de surface étant parti avec le ruban adhésif, selon la classification suivante :

- 5B → 0 %
- 4B → 0 – 5 %
- 3B → 5 – 15 %
- 2B → 15 – 35 %
- 1B → 35 – 65 %
- 0B → > 65 %

Evidemment, ce test est simple et rapide à réaliser mais il ne fournit qu'une certaine idée de l'adhésion du revêtement. Il ne permet absolument pas de mesurer la valeur de la force nécessaire à l'arrachement. Pour cette raison, on lui préfère parfois le test de pelage.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

5.1.2. Pelage à 90 et 180 ° par machine de traction

L'essai de pelage est couramment utilisé lorsque l'on souhaite mesurer et quantifier la résistance à l'arrachement d'un revêtement puisqu'il s'agit d'un essai réalisé avec une machine de traction, équipée d'un capteur de force. Malheureusement, la résistance en traction des vernis utilisés dans le secteur automobile est trop faible pour qu'il soit possible de le peler. Il est donc assez courant d'intégrer un renfort textile (souvent à base de fibres de polyester[14,15]) lors de l'application du vernis. L'ensemble est ensuite réticulé puis finalement testé après un temps d'attente d'au moins quelques jours. Comme représenté sur la Figure IV-30, le tissu + vernis est donc placé entre les mors d'un dispositif de traction relié à un capteur de force. Le substrat est lui maintenu à l'horizontal ou perpendiculairement de sorte à ce que l'angle de pelage corresponde à 90 ou à 180 °.

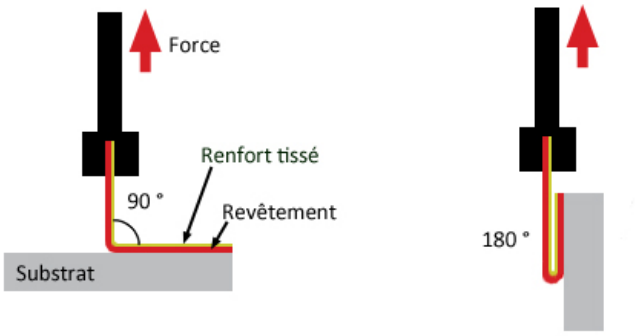


Figure IV-30 Schématisation des essais de pelage à 90 et à 180 °.

5.2. Tenue au nettoyeur haute pression

Cet essai peut s'apparenter à un essai d'adhérence, à la différence que le revêtement n'est pas soumis à une force de pelage en traction mais en pénétration. Les forces mises en jeu sont certainement très complexes et il n'existe pas ou peu de littérature à son sujet. Toutefois, l'essai de tenue au nettoyeur haute pression (plus généralement « test Karcher ») reste une étape majeure dans la validation d'un système pièce / revêtement car il est très représentatif de ce que pourra endurer le produit lors de sa phase d'utilisation. Le principe de l'essai Karcher est détaillé dans la Figure IV-31 ci dessous. On réalise dans un premier temps deux entailles au cutter qui doivent former un angle de 30 degrés. Ensuite, un nettoyeur à haute pression équipé d'une buse plate projette de l'eau à 60 °C avec une pression de 65 bars pendant 1 minute sur l'entaille à une distance de 10 cm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

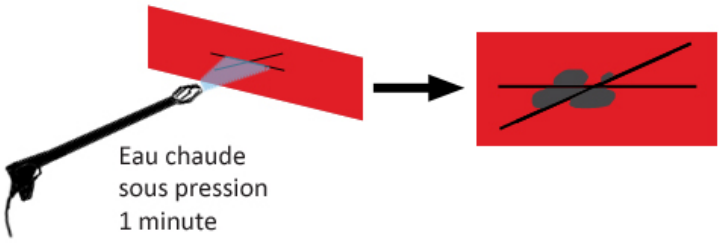


Figure IV-31 Schématisation de l'essai Karcher sur un échantillon non conforme.

Lorsqu'une non conformité est détectée, il est utile d'observer le copeau qui s'est détaché et de qualifier le type de défaut, c'est à dire de déterminer s'il s'agit d'une rupture adhésive à l'interface surface / revêtement, d'une rupture cohésive du substrat ou d'une rupture cohésive du revêtement. L'analyse du défaut est bien souvent très riche en enseignements[59]. Toutefois, tout comme l'essai d'adhérence après quadrillage, ce test ne permet pas une quantification de la résistance du revêtement, c'est du « tout ou rien » !

5.3. Test du plot collé

C'est essai permet non seulement de déterminer à quel endroit est localisée la faiblesse du revêtement, mais aussi de quantifier la contrainte maximale nécessaire à son arrachement. Ce test est normé avec les normes ISO 4624 ou ASTM D4541. Comme représenté sur la Figure IV-32, un plot métallique (généralement en aluminium) est collé au revêtement à l'aide d'une colle époxy bi composants. Après respect du temps de séchage préconisé, une incision du revêtement est réalisée sur le pourtour du plot. Ensuite, le dispositif est placé dans une machine de traction puis mis en tension. La force exercée doit être perpendiculaire à la surface de manière à avoir une répartition des contraintes la plus homogène possible. La contrainte σ se calcule à partir de l'équation IV-17 :

$$\sigma = \frac{F}{\pi \cdot r^2} \qquad \text{(IV-17)}$$

Avec F la force et r le rayon du plot.

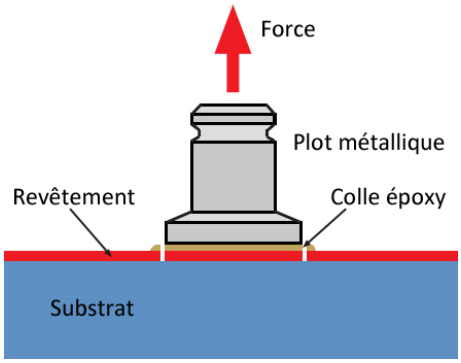


Figure IV-32 Schématisation du test d'adhérence au plot collé.

De la même manière que pour l'essai Karcher, l'analyse du plot après l'essai permet de déterminer le mode de rupture[69].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

5.4. Notion d'adhérence initiale et après vieillissement

On évalue l'adhérence « initiale » lorsque l'essai est réalisé sans que l'échantillon n'ait subi de traitement après que le revêtement ait été déposé et sa cuisson effectuée. Ensuite, il est courant de procéder à une immersion de l'échantillon dans de l'eau chauffée à 40 ou 50 °C pendant 3 à 30 jours selon la norme. Cette technique est surnommée essai de « bac Ford » et est définie par la norme FLTM BI 104-01. Il est possible de réaliser n'importe quel essai d'adhérence avant ou après vieillissement dans différents environnements. Il convient alors de préciser s'il s'agit de l'adhérence initiale ou post-traitement car les résultats peuvent parfois être différents. L'interprétation doit donc en tenir compte. Par exemple, Pijpers et Meier[59] ont constaté d'importantes différences de comportement pour des pièces en PP flammées et peintes. En effet, aucun échantillon ne présentait de défaut après les essais d'adhérence initiale tandis que seulement ceux ayant été flammés avec des paramètres bien particuliers ont résisté au même essai après un séjour d'une semaine entre 85 et 110 °C. L'interprétation de ces résultats a permis aux auteurs de mettre en évidence l'existence de deux types d'oxydation du polypropylène.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

6. Conclusion de l'étude bibliographique

Les constructeurs se sont heurtés à une difficulté considérable dans les années 1980, quand ils ont commencé à vouloir peindre les pièces automobiles en polymère. En effet, les systèmes les plus utilisés pour les pièces extérieures sont, de part leurs excellentes propriétés au choc, des mélanges de polyoléfines (PP, PE et copolymères d'éthylène-propylène). Or, ces matériaux sont très délicats à peindre car leur surface est hydrophobe. C'est à dire que la peinture ne la mouille pas.

D'abord, les pièces automobiles en polyoléfines sont transformées par injection de la matière en fusion dans un moule froid ou tiède. Le passage forcé de la matière entre les parois du moule crée un champ de cisaillement qui donne lieu à une morphologie particulière. Par exemple l'extrême surface de la pièce est constituée d'une fine pellicule de PP sous laquelle on retrouve des nodules d'élastomère fortement déformés. C'est sur cette fine pellicule de PP que le revêtement est appliqué.

Toutefois, il n'est pas possible de procéder directement à la mise en peinture de la pièce. La faible tension de surface des polyoléfines (< 30 $mN.m^{-1}$) ne permet pas l'étalement de la peinture. C'est une surface complètement apolaire. Ainsi, un traitement préalable des surfaces est obligatoire. On peut citer parmi ceux ci le traitement plasma, le traitement chimique, le traitement corona et finalement le flammage. Chacun d'eux possède ses propres applications et tous agissent plus ou moins de la même manière : ils viennent littéralement agresser chimiquement puis greffer des molécules polaires sur la surface. La technique la plus répandue dans le secteur automobile pour des applications de peinture reste de loin le traitement par la flamme. Il a été montré que l'apport calorifique de la flamme associé à la grande quantité de radicaux en présence permet une oxydation de l'extrême surface. L'efficacité du traitement par la flamme est très fortement dépendant des paramètres. Le rapport de stœchiométrie impacte énormément la chimie de la flamme, le type d'espèces radicalaires en présence et donc le degré d'oxydation atteint en surface. Sans exception, les études préconisent de se situer à un rapport d'équivalence entre 0,9 et 1, soit en très léger excès d'air. Le débit total de mélange air + gaz tout comme le temps d'exposition à la flamme, qui est inversement proportionnel à la vitesse de passage, agit directement sur la quantité d'oxygène greffé, mais attention à ne pas dégrader irrémédiablement la surface par l'excès de calories. Enfin, une flamme n'est pas en tout point homogène et possède des zones bien définies où la température et les réactions chimiques sont différentes. Le réglage de la distance entre le brûleur et la surface n'est donc pas à laisser au hasard. Il serait inutile de préconiser une distance étant donné que chaque système est différent, en fonction du type de gaz utilisé, des conditions expérimentales et du débit général. Les auteurs ont constaté qu'il est favorable de situer la surface « peu après la fin de la zone lumineuse de la flamme ». D'ailleurs, se situer dans la zone de post-combustion n'est d'aucun intérêt pour activation de la surface à des fins de mise en peinture.

Des techniques comme l'XPS mettent en évidence le greffage d'atomes d'oxygène sous différentes formes (OH, OOH). Plus simple et moins couteuse, la mesure des angles de contact que forment des gouttes de différents liquides sur une surface permettent d'en évaluer la mouillabilité. Dès modèles permettent même de calculer la tension interfaciale (ou énergie libre de surface).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Les revêtements dans l'automobile ont un rôle de protection mais surtout un rôle esthétique. Ainsi, de larges gammes de couleur et d'aspect sont disponibles (opaque, métallisé ou nacré). Généralement, les peintres utilisent un système à trois couches, composé d'un primaire d'adhésion, d'une base pigmentée et d'un vernis. Le primaire d'adhésion a pour rôle de permettre l'accroche entre les couches supérieures de peinture et la surface en apportant, dans certains cas, une polarité et en favorisant un ancrage mécanique. Il consiste en une polyoléfine de faible masse molaire contenant des atomes de chlore et/ou des fonctions comme l'anhydride maléique ou alors en une résine thermodurcissable de type polyuréthane (PUR, i.e. polyol + isocyanate). Le primaire est appliqué en solution avec des solvants capables de diffuser dans la surface et d'entrainer les molécules de primaire. Ils sont souvent composés de molécules aromatiques comme le xylène. La base pigmentée est la couche apportant la couleur et l'aspect du revêtement. Il s'agit souvent de résine PUR. Elle peut être en solvant (similaires à ceux utilisés pour le primaire) ou de type hydrosoluble, ce qui permet une réduction des émissions de COV. Pour terminer, le vernis est généralement composé d'une résine thermodurcissable PUR ou mélamine. La mise à l'étuve de l'ensemble pendant 30 à 40 minutes permet la réticulation et l'obtention d'un toucher sec mais il est nécessaire d'attendre environ une semaine avant de procéder aux tests de caractérisation.

Les tests de caractérisation des revêtements dans l'automobile ne sont malheureusement que très peu documentés et parfois empiriques. La résistance au pelage peut être mesurée à l'aide d'un dispositif de traction, de la même manière, le test du plot collé permet d'obtenir la contrainte à la rupture et des informations importantes sur le mode de rupture : cohésif dans le substrat, cohésif dans le revêtement, adhésif à l'interface surface/revêtement ou même mixte.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

7. Références bibliographiques

1. Y. Aoki, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 1968, 855.
2. D. M. Brewis, D. Briggs, *Polymer* . 1981, 22, 7.
3. F. Keller, P. Pinther, M. Hartmann, *Acta Polym.* 1981, 32, 82.
4. R. J. Clemens, G. N. Batts, J. E. Lawniczak, K. P. Middleton, C. Sass, *Prog. Org. Coatings* 1994, 24, 43.
5. H. Morris, B. Munroe, R. Ryntz, P. Treado, *Langmuir* 1998, 67, 2426.
6. H. R. Morris, J. F. Turner, B. Munro, R. a. Ryntz, P. J. Treado, *Langmuir* 1999, 15, 2961.
7. E. Sheng, *"Surface modification of polypropylene to improve its adhesion"*. Thèse Loughborough University, 1992.
8. C. Bonnerup, P. Gatenholm, *J. Adhes. Sci. Technol.* 1993, 7, 247.
9. Y. Ma, J. P. S. Farinha, M. A. Winnik, P. V. Yaneff, R. A. Ryntz, *Macromolecules* 2004, 37, 6544.
10. E. Tomasetti, D. Daoust, R. Legras, P. Bertrand, P. G. Rouxhet, *J. Adhes. Sci. Technol.* 2001, 15, 1589.
11. E. Tomasetti, S. Vandorpe, D. Daoust, T. Boxus, J. Marchand-Brynaert, C. Poleunis, P. Bertrand, R. Legras, P. G. Rouxhet, *J. Adhes. Sci. Technol*. 2000, 14, 779.
12. R. A. Ryntz, *Prog. Org. Coatings* 1996, 27, 241.
13. M. D. Foster, S. F. Thames, *J. Coatings Technol.* 1999, 71, 91.
14. J. E. Lawniczak, K. A. Williams, L. T. Germinario, *J. Coatings Technol. Res.* 2005, 2, 399.
15. K. A. Williams, L. T. Germinario, R. Eagan, L. Street, *Int. Coatings Plast. Symp*. 2003.
16. M. E. Nichols, J. L. Gerlock, C. a. Smith, C. a. Darr, *Prog. Org. Coatings* 1999, 35, 153.
17. N. Tahmassebi, S. Moradian, *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 83, 405.
18. P. A. Christensen, A. Dilks, T. A. Egerton, J. Temperley, *J. Mater. Sci.* 1999, 34, 5689.
19. H. Yang, S. Zhu, N. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92, 3201.
20. M. Melchiors, M. Sonntag, C. Kobusch, E. Jürgens, *Prog. Org. Coatings* 2000, 40, 99.
21. S. Stengel, *Fast drying clear coat composition.* Brevet US 6458885. 2002.
22. P. Kordomenos, *Flexible basecoat/clearcoat component clearcoat coating composition*. Brevet US 4533703. 1985.
23. K. W. Fent, K. Jayaraj, L. M. Ball, L. A Nylander-French, *J. Environ. Monit.* 2008, 10, 500.
24. J. Baghdachi, *Self-stratifying automotive topcoatcompositions and processes*. Brevet US 7863375. 2011.
25. R. L. Briggs, *Clearcoat compositions containing imino-functional melamines*. Brevet EP 0708159. 1996.
26. P. Mormile, *Non-isocyanate basecoat/clearcoat compositions which may be ambient cured.* Brevet US 5578675. 1996.
27. A. M. Forster, C. a. Michaels, J. Lucas, L. Sung, *MRS Proc*. 2007, 1049.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

28. L. Yahkind, *Method and primer composition for coating a non-polar substrat*. Brevet WO 2004/0778365. 2004.
29. J. Holubka, *Environmentally friendly reactive fixture to allow lacalized surface engineering for improved adhesion to coated and non-coated substrates*. Brevet US 8586149. 2013.
30. D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci*. 1969, 13, 1741.
31. D. H. Kaelble, *J. Adhes*. 1970, 2, 66.
32. W. Rabel, Farbe und Lack 1971.
33. S. Wu, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 1971, 34, 19.
34. F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* 1964, 56, 40.
35. B. Janczuk, W. Wojcik, A. Zdziennicka, J. Colloid Interface Sci. 1993, 157, 384.
36. P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* 1985, 57.
37. C. W. Extrand, *Langmuir* 2003, 19, 646.
38. C. W. Extrand, *Langmuir* 2003, 19, 3793.
39. M. Kobayashi, Y. Terayama, H. Yamaguchi, M. Terada, D. Murakami, K. Ishihara, A. Takahara, *Langmuir* 2012, 28, 7212.
40. M. H. Janssen, E. H. Meijer, *Polym. Eng. Sci*. 1995, 35, 1766.
41. M. C. Branch, N. Sullivan, M. Ulsh, M. Strobel, *Symp. Combust*. 1998, 27, 2807.
42. M. Strobel, N. Sullivan, M. C. Branch, V. I. V Jones, J. Park, M. Ulsh, J. M. Strobel, C. S. Lyons, *J. Adhes. Sci. Technol*. 2001, 15, 1.
43. C. S. Alexander, M. C. Branch, M. Strobel, M. Ulsh, N. Sullivan, T. Vian, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2008, 34, 696.
44. R. N. Wenzel, *J. Ind. Eng. Chem.* 1936, 28, 988.
45. R. H. Dettre, R. E. Johnson, *J. Phys. Chem.* 1966, 69, 1507.
46. casaXPS Website, 2009, at <http://www.casaxps.com>.
47. R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, *Surf. Interface Anal.* 2008, 40, 597.
48. H.-J. Jacobasch, K. Grundke, S. Schneider, F. Simon, *Prog. Org. Coatings* 1995, 26, 131.
49. N. V. Bhat, D. J. Upadhyay, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 925.
50. N. Mireault, G. G. Ross, *Appl. Surf. Sci.* 2008, 254, 6908.
51. S. Kirk, M. Strobel, C. Y. Lee, S. J. Pachuta, M. Prokosch, H. Lechuga, M. E. Jones, C. S. Lyons, S. Degner, Y. Yang, *Plasma Process. Polym.* 2010, 7, 107.
52. J. Holubka, *Surface treatment for polymeric part adhesion*. Brevet US 2010/0151236. 2010.
53. G. Fourche, Polym. Eng. Sci. 1995, 35, 968.
54. L. a. O'Hare, S. Leadley, B. Parbhoo, Surf. Interface Anal. 2002, 33, 335.
55. M. Strobel, V. Jones, C. S. Lyons, M. Ulsh, M. J. Kushner, R. Dorai, M. C. Branch, *Plasmas Polym.* 2003, 8, 61.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

56. N. Encinas, M. Pantoja, J. Abenojar, M. a. Martínez, *J. Adhes. Sci. Technol.* 2010, 24, 1869.
57. I. Sutherland, R. P. Popat, D. M. Brewis, R. Calder, *J. Adhes.* 1994, 46, 79.
58. R. J. Sheng, E. and Sutherland, I. and Brewis, D.M. and Heath, *J. Adhes. Sci. Technol.* 1995, 9, 47.
59. A. P. Pijpers, R. J. Meier, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 2001, 121, 299.
60. S. Farris, S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duó, S. Mancinelli, L. Piergiovanni, *Polymer* . 2010, 51, 3591.
61. E. Sheng, I. Sutherland, D. M. Brewis, R. J. Heath, R. H. Bradley, *J. Mater. Chem*. 1994, 4, 487.
62. R. Kee, J. Grcar, M. Smooke, J. Miller, E. Meeks, *SANDIA Natl. Lab.* ... 1985, 1, 1.
63. C. Stroud, M. C. Branch, *Combust. Sci. Technol*. 2007, 179, 2091.
64. R. Dorai, M. J. Kushner, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2003, 36, 666.
65. I. Sutherland, D. Brewis, *Surf. Interface Anal.* 1991, 17, 507.
66. M. Strobel, M. C. Branch, M. Ulsh, R. S. Kapaun, S. Kirk, C. S. Lyons, *J. Adhes. Sci. Technol*. 1996, 10, 515.
67. J. Vandooren, M. Branch, P. Vantiggelen, *Combust. Flame* 1992, 90, 247.
68. I. Sutherland, E. Sheng, D. M. Brewis, R. J. Heath, *J. Adhes*. 1994, 44, 17.
69. W. S. Gutowski, A. Bilyk, S. Li, M. Espiritu, I. Burgar, *Compos. Interfaces* 2005, 12, 817.
70. J. Song, U. Gunst, H. F. Arlinghaus, G. J. Vancso, *Appl. Surf. Sci.* 2007, 253, 9489.
71. L. G. Beholz, C. L. Aronson, A. Zand, *Polymer* . 2005, 46, 4604.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre V - Etude préliminaire sur le flammage de pièces injectées en PP choc

1. Introduction de l'étude préliminaire

Cette étude préliminaire va essentiellement nous permettre d'appréhender l'activation des surfaces de pièces injectées en polyoléfines telle qu'elle est réalisée à Plastic Omnium. Il s'agit de déterminer dans quelle mesure chaque paramètre influe sur la surface à peindre. Dans un premier temps, les matériaux étudiés, le système peinture utilisé et les conditions expérimentales seront présentés. Ensuite, nous déterminerons l'influence des différents réglages de la flamme comme les débits d'air et de gaz, la vitesse de passage de la flamme sur la surface ou encore la distance entre celles ci. L'étude portera sur l'aspect physique avec la mesure de mouillabilité et mécanique avec des essais de résistance à l'arrachement.
La finalité de ce chapitre est de déterminer la configuration de flammage permettant le plus haut niveau d'adhésion entre la surface et son revêtement afin de faciliter l'étude présentée au chapitre suivant.

2. Préparation des supports de l'étude

2.1. Matériau utilisé

Cette étude préliminaire a été réalisée sur des surfaces de pièces injectées en polypropylène choc. Il s'agit d'une formulation commerciale contenant environ 80 %m d'un copolymère à base de polypropylène contenant quelques inclusions d'éthylène (mentionnée par la suite comme « matrice PP ») et environ 20 %m d'un élastomère d'éthylène propylène-diène monomère ou EPDM. Ce terpolymère est très similaire à l'EPR (copolymère d'éthylène propylène) à la différence qu'il possède entre 5 et 15 %m de groupements diènes greffés sur la chaîne principale du polymère.

2.2. Injection des pièces pour l'étude des surfaces

Les pièces ont été obtenues par injection de granulés de polymère dans un moule de 120 x 120 x 3 mm. L'injection de ces éprouvettes a été réalisée au Pôle Européen de Plasturgie à Oyonnax sur une presse Engel EM440 150T. Comme schématisé dans la Figure V-1, l'injection se fait en nappe, par opposition à l'injection en un point. L'intérêt principal de ce mode d'injection est un front de matière régulier, permettant une plus grande homogénéité des propriétés en différents points de la pièce.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

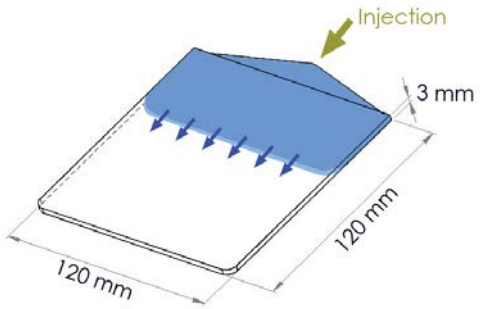


Figure V-1 Schématisation du moulage par injection en nappe de nos échantillons.

La finition de l'emprunte du moule est de type « poli-miroir », cela signifie que son état de surface correspond à un polissage très fin, au grain 1200 (nomenclature CAMI). L'injection a été réalisée selon des paramètres standards pour ce type de matériau, avec une température de vis de 200 °C, une vitesse d'injection de 70 $cm^3.s^{-1}$ dans un moule réchauffé à 40 °C.

2.3. Stockage des pièces

De manière à préserver les surfaces avant leur analyse ou leur mise en peinture, les pièces moulées ont été stockées verticalement, sans contact entre elles dans une enceinte close.

2.4. Nettoyage des surfaces avant flammage

Les surfaces des supports injectés ont été délicatement nettoyées avant leur traitement par la flamme à l'aide d'une lingette imbibée d'une solution d'alcool isopropylique (IPA) et d'eau. Ce nettoyage a pour but d'enlever les éventuelles pollutions pouvant potentiellement fausser les mesures d'angles de contact qui suivront le traitement par la flamme. L'IPA est le solvant de dégraissage qui est couramment employé dans l'industrie mais aussi dans la littérature scientifique[1–3]. Il a pour intérêt de s'évaporer rapidement à température ambiante et de ne pas laisser de dépôt.

2.5. Installation de flammage à Plastic Omnium

Le traitement par la flamme de nos surfaces a été réalisé à l'aide d'un banc de flammage robotisé de marque IPROS. Il s'agit d'un dispositif permettant de régler la plupart des paramètres comme les débits d'air et de gaz, la hauteur vis à vis de la surface à traiter et la vitesse de passage. L'appareil est illustré dans la Figure V-2. Il s'agit de l'appareil qui est utilisé à Plastic Omnium pour l'élaboration des limites de gamme des nouveaux matériaux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

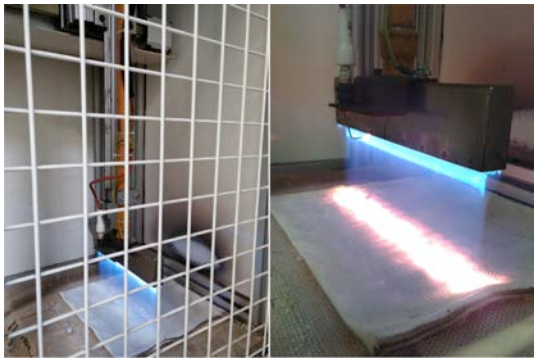


Figure V-2 Installation de flammage pour échantillons de petites dimensions

Le brûleur est alimenté par un mélange d'air et de gaz. L'air est issu d'un compresseur et est filtré en amont du compresseur. Il contient cependant une fraction de vapeur d'eau pouvant évoluer en fonction du taux d'humidité dans l'atmosphère sur le moment. Le gaz est issu d'une bouteille comprimée, il s'agit d'un mélange commercial à base de propane dont la composition est donnée dans le Tableau V-1 :

Tableau V-1 Composition du mélange de gaz utilisé pour le banc de flammage IPROS à Plastic Omnium.

Gaz	Formule brute	Masse molaire [g.mol^{-1}]	Fraction volumique [%]	Rapport Vair/Vgaz à la stœchiométrie
Ethylène	C2H4	28	0,5	14,3
Ethane	C2H6	30	2	16,7
Propène	C3H6	42	30	21,4
Propane	C3H8	44	65,5	23,8
Butane	C4H10	58	2	30,9

Comme il a été présenté dans le chapitre bibliographique, il est possible de calculer les valeurs des débits d'air et de gaz qui correspondent aux proportions stœchiométriques, où la réaction de combustion est optimale. Pour notre mélange de gaz, il faut que le rapport V_{air}/V_{gaz} soit de 23,05 pour être dans ces conditions.

Les pièces flammées ayant vocation à être analysées par angle de contact ont été conservées « à plat » dans une boite cartonnée recouverte de film d'aluminium et une attention particulière a été apportée à ce qu'il n'y ait aucun contact entre les surfaces à mesurer et un quelconque élément extérieur.

Les pièces flammées ayant été peintes l'ont été directement après le flammage, dans un intervalle de 10 minutes maximum.

2.6. Mise en peinture des échantillons

Une partie des surfaces flammées ont été peintes de manière à mettre en évidence l'action du traitement par la flamme sur l'adhésion du revêtement. Les caractéristiques du système utilisé et le mode opératoire de mise en peinture sont détaillés ci dessous.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

2.6.1. Caractéristiques du système peinture utilisé

L'objet de ces travaux étant le flammage, un seul système peinture a été étudié. Il s'agit d'un système composé de trois couches, constituées dans un premier temps d'un promoteur d'adhésion puis d'une base pigmentée apportant la couleur et l'aspect, et, pour terminer, d'un vernis.

2.6.1.a. *Primaire d'adhésion*

Le primaire d'adhésion utilisé consiste en une résine thermodurcissable 2K (bi composant) obtenue chez Akzo Nobel. Il s'agit d'une formulation commerciale comprenant, d'un côté, un pré-polymère de référence 373.1001 et, d'un autre côté, un durcisseur de référence 840.7140, le tout étant appliqué après addition d'un diluant permettant d'ajuster la viscosité du produit. Ici, l'agent réticulant est basé sur des fonctions isocyanates (hexaméthylène diisocyanate) ce qui fait de ce primaire d'adhésion un système polyuréthane. Le même pré-polymère (373.1001) peut aussi être utilisé avec un durcisseur contenant des amines. Le système réticulé qui en résulterait serait alors un réseau époxy.
Le pré-polymère et le durcisseur sont dans des conditionnements séparés et sont chacun en solution dans différents solvants. La composition (approximative) est disponible dans le Tableau V-2. Les extraits secs des solutions de pré-polymère et de durcisseur sont respectivement de 22 et 20 %m. On remarque que les solvants sont majoritairement de type aromatique. Comme il a été montré dans l'étude bibliographique, les solvants aromatiques font partie des rares solvants capables de diffuser dans les polyoléfines. Ils sont capables de diffuser dans la surface de la pièce en entrainant avec eux les molécules de pré-polymère et de durcisseur[4,5]. Une fois réticulé, le primaire sera littéralement ancré dans la surface de la pièce. Les proportions en masse de chaque produit sont 67 % de pré-polymère en solution, 10 % de durcisseur en solution et 23 % de diluant. L'épaisseur ciblée du film réticulé est de 5 µm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau V-2 Composition du système de primaire d'adhésion 373.1001 avec son durcisseur diisocyanate et son diluant.

Produit	Composant	Famille	Fraction volumique [%]
Pré-polymère Akzo Nobel 373.1001	Xylène	Aromatique	25-50
	Ethyle-benzène	Aromatique	2,5-10
	Solvant naphta arom. léger	Aromatique	2,5-10
	Solvant naphta arom. lourd	Aromatique	2,5-10
	Autres (≈10)	-	≈30
Durcisseur Akzo Nobel 840.7140	1,6-Hexamethylene diisocyanate	Agent réticulant	50-75
	Solvant naphta arom. léger	Aromatique	25-50
	Acétate de butyle	Ester	2,5-10
	Autres	-	0-5
Diluant Akzo Nobel 8197.1093	Xylène	Aromatique	25-50
	Solvant naphta arom. léger	Aromatique	10-25
	DGPME	Ether	10-25
	Cyclohexanone	Aromatique	10-25
	Autres	-	-

2.6.1.b. *Base pigmentée*

La base qui a été utilisée pour cette étude est la référence A-P53057 obtenue auprès de PPG. Il s'agit d'une base gris aluminium d'aspect métallisé. Elle contient des particules métalliques sous forme de paillettes et l'épaisseur ciblée du film sec est de 20 µm.

2.6.1.c. *Vernis*

Pour terminer, un vernis incolore de type polyuréthane, obtenu auprès du fabricant Wörwag a été appliqué sur nos échantillons. Tout comme le primaire d'adhésion, il s'agit d'un système thermodurcissable 2K composé d'un pré-polymère et d'un durcisseur isocyanate. L'ensemble a préalablement été dilué dans un solvant afin d'en abaisser la viscosité pour faciliter son application. Les références du pré-polymère, du durcisseur et du diluant sont respectivement R3209, 60.738 et 101.343. Les extraits secs du pré-polymère et du durcisseur sont respectivement de 56 et 68 %m. La composition approximative du diluant est donnée dans le Tableau V-3. Les produits ont été mélangés par nos soins dans les proportions suivantes : 54 %m de pré-polymère, 26 %m de durcisseur et 19 %m de diluant. L'épaisseur ciblée du film après réticulation est de 30 µm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau V-3 Composition du diluant 101.343 du système de vernis R3209.

Produit	Composant	Famille	Fraction volumique [%]
Diluant Wörwag 101.343	Acétate de butyle	Ester	≈35
	Acétate de 2-butoxyéthyle	Ester	≈30
	Butoxyle	Ester	≈14
	Solvant naphta arom. léger	Aromatique	≈11
	Autres	-	5-20

2.6.2. Procédure de mise en peinture et de cuisson

L'application du revêtement de peinture a été réalisée à l'aide de l'automate LabPainter de LacTec illustré dans la Figure V-3. Cet automate a l'avantage d'être entièrement configurable et permet une grande homogénéité dans la répartition du produit. La reproductibilité de cette méthode d'application est par ailleurs bien supérieure à celle obtenue par une application manuelle au pistolet. Avant toute chose, les produits correspondants aux différentes étapes du revêtement ont été homogénéisés à l'aide d'un agitateur à pâles pendant au minimum 10 minutes. Une attention particulière a été apportée à l'absence de bulles. Les échantillons ont été peints selon la procédure suivante :

- Soufflage (débit d'air maximum et débit produit nul) pour expulser d'éventuelles poussières
- Application du primaire puis pause de 360 s pour désolvatation
- Application de la première couche de base pigmentée puis pause de 60 s
- Application de la seconde couche de base puis pause de 420 s
- Application du vernis puis pause de 600 s
- Cuisson à l'étuve pendant 40 minutes à 85 °C



Figure V-3 Automate de mise en peinture LabPainter.

2.6.3. Contrôle des épaisseurs de peinture

Un contrôle des épaisseurs a été réalisé pour nous assurer de la reproductibilité des paramètres d'application des différentes couches de revêtement. Pour cela, plusieurs échantillons sélectionnés au hasard ont été découpés avec un microtome jusqu'à

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

obtenir des tranches de quelques microns d'épaisseur. Ces coupes ont été observées au microscope optique ainsi qu'au MEB et les épaisseurs de chacune des couches ont été évaluées à l'aide d'un logiciel de traitement d'image. L'épaisseur moyenne du primaire d'adhésion, de la base pigmentée et du vernis sont respectivement de 6,5 µm (± 0,5), 21 (± 2) et 32 (± 2).

2.7. Morphologie du système peint

Les clichés réalisés au microscope électronique à balayage permettent d'avoir un bon aperçu de la morphologie de notre matériau une fois le revêtement de peinture appliqué. La Figure V-4 est un cliché réalisé avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés où les électrons du faisceau initial interagissent de manière quasi élastique avec les noyaux des atomes constituant l'échantillon. L'intensité de la réponse (la brillance) est déterminée par le numéro atomique des atomes en présence. Cela permet d'obtenir un contraste entre les différents constituants. Par exemple, on distingue dans la base pigmentée la présence de paillettes d'aluminium, orientées parallèlement à la surface. On distingue aussi très clairement des nodules d'élastomère (en clair) dans la matrice PP et on observe très bien l'évolution de leur aspect à mesure que l'on se rapproche de la surface. Ce phénomène est très courant pour des pièces injectées avec un matériau multiphasé. Il s'agit d'un effet généré par la différence de viscosité entre les deux phases et la présence de forces de cisaillement intenses.

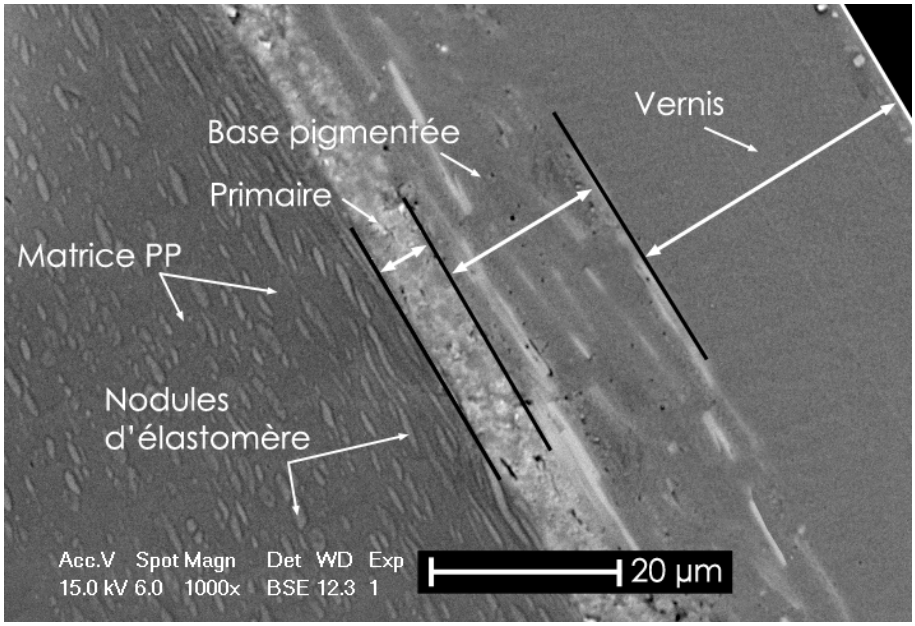


Figure V-4 Cliché MEB de la tranche d'une pièce peinte obtenue par surfaçage de l'échantillon à -90 °C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3. Optimisation des paramètres de flammage

Il existe de nombreux systèmes de traitement par la flamme et les réglages optimaux varient logiquement selon la nature de la surface à traiter ou encore du type de gaz utilisé. Il convient alors avant toute autre démarche de déterminer quels sont les réglages qui correspondent au maximum d'efficacité du traitement. Nous allons donc étudier ici l'influence de trois paramètres majeurs du traitement par la flamme : le rapport d'équivalence, la vitesse de passage et finalement la distance entre le brûleur et la pièce.

3.1. Effet du rapport d'équivalence de la flamme

L'influence du rapport d'équivalence de la flamme sur la mouillabilité de la surface a été étudiée en faisant évoluer la quantité d'air dans le mélange air + gaz. Pour toutes les configurations, la vitesse de passage a été établie à 1 $m.s^{-1}$, la distance brûleur/surface fixée à 100 mm et le débit de gaz maintenu constant à 15 $L.min^{-1}$. C'est le débit d'air qui a varié entre 250 et 380 $L.min^{-1}$ par réglage manuel de la vanne d'alimentation. Il n'a pas été possible d'aller au delà de 380 $L.min^{-1}$ car la flamme était littéralement « soufflée » par un débit d'air trop important. La limite basse de 250 $L.min^{-1}$ quand à elle correspond à la concentration supérieure d'explosivité de notre mélange de gaz. Rappelons que le rapport d'équivalence volumique peut être calculé par la relation :

$$\phi_{volumique} = \frac{\left(Q_{gaz}/Q_{air}\right)_{réel}}{\left(Q_{gaz}/Q_{air}\right)_{stœchiométrie}} \qquad \text{(V-1)}$$

3.1.1. Influence sur la mouillabilité de la surface

L'impact du rapport d'équivalence sur la mouillabilité a été évalué par la mesure des angles de contact que forment des gouttes de différents liquides déposés à la surface des échantillons. Les mesures ont été réalisées en mode statique, à 23 °C et 31 % d'humidité relative. Ces résultats sont présentés dans la Figure V-5. Chaque point est une moyenne d'au minimum 5 gouttes. Une forte mouillabilité se caractérise par un angle de contact de valeur faible. Pour faciliter l'interprétation, le sens de l'axe des ordonnées a été volontairement inversé. On constate dans un premier temps que tous les liquides ne se comportent pas de la même manière. Les angles de contact de l'eau et de l'éthylène glycol présentent un pic centré autour du rapport d'équivalence $\varphi = 1$. Cette région, qui se caractérise par de faibles valeurs d'angles de contact, traduit l'existence d'un réglage particulier du débit d'air donnant lieu à une plus grande mouillabilité de la surface. Les valeurs d'angles de contact dans la zone grisée correspondent à un échantillon non traité. On remarque que les échantillons traités avec un rapport supérieur à environ 1,1 présentent une mouillabilité quasiment aussi faible que l'échantillon non traité. Comme cela a été observé dans la littérature[6,7], il existe un intervalle de rapports d'équivalence en dehors duquel le flammage devient parfaitement inefficace, du moins vis à vis de la mouillabilité. Le diiodométhane

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

possède la caractéristique d'être un liquide très peu polaire, c'est à dire qu'il n'est pas sensible à la polarité de la surface avec laquelle il est en contact. A l'inverse, on peut voir dans le Tableau V-4 ci dessous que l'eau et l'éthylène glycol possèdent une sensibilité à la polarité. Cela est directement lié à l'arrangement asymétrique des atomes au sein de leur molécule. Cela crée une asymétrie des charges électriques et donc une polarité au niveau moléculaire.

Tableau V-4 Tensions de surface des liquides utilisés pour les mesures d'angles de contact.

	Tension de surface à 20 °C [mN.m^{-1}]		
Liquide	Totale	Composante dispersive	Composante polaire
Eau[8,9]	72,8	21,8	51
Ethylène glycol[9]	47,2	31,45	16,7
Diiodométhane[10]	50,8	49,5	1,3

Il est donc possible d'identifier la nature des modifications à la surface en observant la courbe d'évolution des angles du diiodométhane. En effet, on constate que contrairement aux deux autres liquides, celui ci reste quasiment insensible à la modification du réglage air/gaz. Cela signifie que le traitement par la flamme, à un rapport d'équivalence inférieur à 1,1 apporte des espèces qui modifient essentiellement sa polarité.

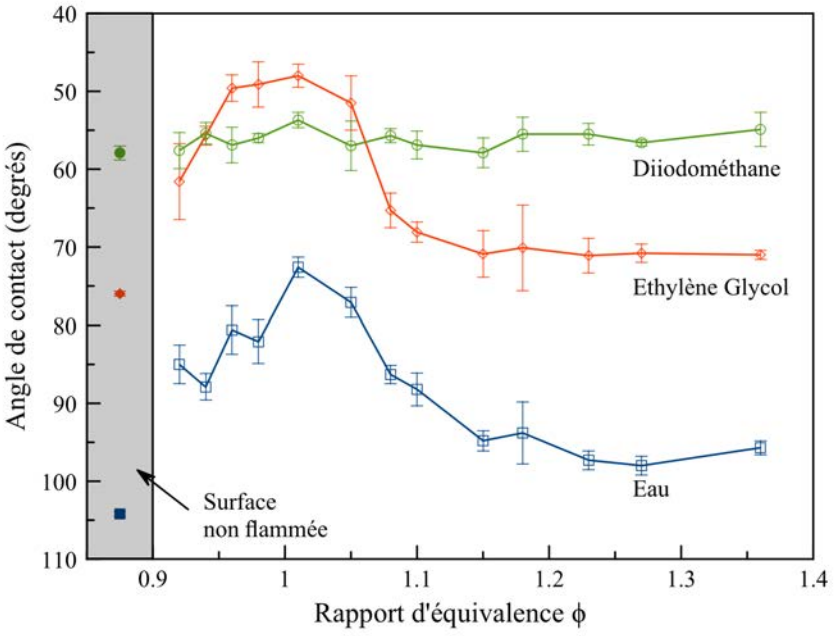


Figure V-5 Angles de contact de goutte pour l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane en fonction du rapport d'équivalence (volumique) de la flamme. Mesures réalisées à 23 °C et 31 % d'humidité.

L'utilisation de plusieurs liquides possédant des propriétés polaires et dispersives différentes permet d'estimer, par le calcul, les caractéristiques de la tension de surface des surfaces étudiées. Le modèle employé dans notre cas est celui d'Owens-Wendt-Rable-Kaelble (OWRK)[10–12] et les résultats de cette modélisation sont présentés dans la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure V-6. L'interprétation que suggéraient les résultats d'angles de contact est confirmée ici. On distingue très clairement l'existence d'un pic de polarité, centré sur le réglage stœchiométrique (φ = 1). Les résultats de mouillabilité obtenus avec notre système sont en accord avec ceux rencontrés dans la littérature où la plupart des auteurs préconisent l'utilisation d'un rapport d'équivalence compris entre 0,9 et la stœchiométrie. Ce réglage correspond à une flamme qui se caractérise par un léger excès d'espèces oxydantes. La grande quantité d'oxy-radicaux générés par la réaction de combustion « déséquilibrée » permet des greffages d'atomes d'oxygène sur la surface du polymère. Ce sont ces atomes d'oxygène greffés qui apportent la polarité à la surface. Cela explique pourquoi la composante polaire de la tension de surface des échantillons est infime pour des réglages de flamme en excès de gaz (φ > 1).

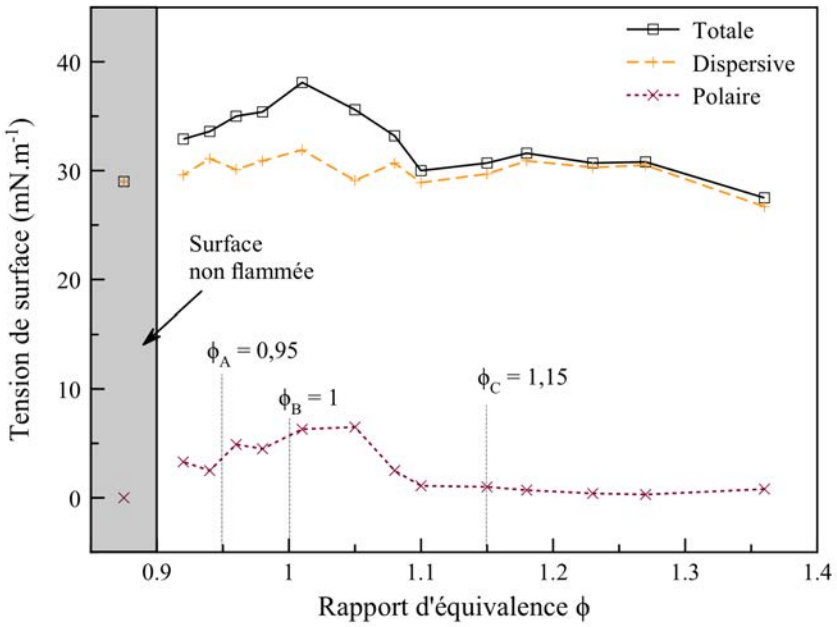


Figure V-6 Tension de surface totale, composantes polaires et dispersives en fonction du rapport d'équivalence (volumique) de la flamme. Données calculées avec les valeurs présentées dans la Figure V-5 d'après le modèle OWRK (voir Ch.1).

3.1.2. Influence sur la tenue de la peinture

Nous venons de voir que le réglage du rapport d'équivalence de la réaction de combustion détermine l'efficacité du traitement par la flamme de nos surfaces. Nous souhaitons à présent mettre en évidence l'importance de ce réglage vis à vis de la propriété qui nous intéresse, c'est à dire l'adhésion du revêtement de peinture. Malheureusement, le nombre d'échantillons disponibles n'a pas permis de réaliser de tests d'adhésion pour chacune des configurations de flammage. Pour cette raison, trois configurations caractéristiques ont été sélectionnées pour les tests d'adhésion. Elles correspondent aux points A, B et C indiqués sur la Figure V-6 ci dessus.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1.2.a. *Tenue à l'essai Kärcher*

L'adhésion a été évaluée dans un premier temps à l'aide du test de résistance au nettoyeur à haute pression, généralement appelé essai Kärcher. Une incision au cutter en forme de croix a été réalisée sur les éprouvettes peintes. Comme précisé par la Figure V-7, une attention a été apportée à ce que l'incision traverse bien tout le revêtement, jusqu'au substrat.

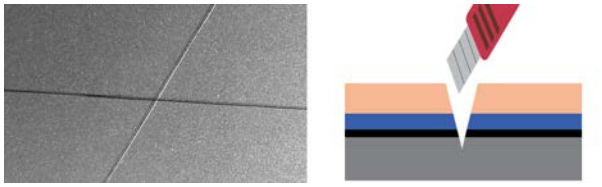


Figure V-7 Illustration d'une incision en croix pour l'essai Kärcher

Les essais ont été réalisés 7 jours après la mise en peinture des échantillons. L'eau a été amenée à la température de 60 °C puis projetée pendant 60 secondes à une pression de 65 bars au niveau de la buse. La distance entre la buse et l'échantillon a été fixée à 10 cm. Une fois l'essai réalisé, les zones où le revêtement s'est arraché ont été mesurées et leur aire a été estimée. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-5. Dans un premier temps, on constate que les échantillons n'ayant pas été préalablement traités par la flamme présentent naturellement une non conformité et une importante surface de revêtement décollé. Dans un second temps, il est intéressant de voir que les pièces flammées avec un rapport de 0,95 et de 1 ne présentent aucun décollement. Il semble donc que l'essai Kärcher ne permette pas, dans notre cas, de faire apparaître la différence d'adhésion qui pourrait éventuellement exister entre ces deux configurations. Pour finir, on peut voir que les échantillons traités avec une flamme en fort déficit d'air ne sont pas conformes, ils ont tous présenté des décollements.

Tableau V-5 Résultats des essais Kärcher.

Rapport d'équivalence	Aire moyenne de la zone arrachée [mm^2]	Conformité
Non flammée	331	Non
φ = 0,95	0	Oui
φ = 1	0	Oui
φ = 1,15	213	Non
φ = 1,30	240	Non

Ces essais soulignent un point important, bien qu'il soit largement utilisé dans l'industrie, l'essai Kärcher ne permet pas vraiment de quantifier le niveau d'adhésion. C'est essai est représentatif de ce que pourrait subir le revêtement dans la vie réelle pendant le lavage du véhicule. Le test permet seulement de qualifier l'adhésion en répondant à la question « est-elle suffisante ? ».

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1.2.b. *Quantification par l'essai de plot collé*

Pour quantifier l'adhésion du revêtement, il peut être plus pertinent de s'orienter vers des essais de type « plot collé ». Pour cela, une partie des pièces peintes a été réservée pour cet essai. Les échantillons ont été préparés au minimum 7 jours après la réticulation du film de peinture. D'abord, le vernis du revêtement est légèrement poncé de manière à créer la rugosité nécessaire à l'adhésion de la colle permettant une bonne liaison du plot en aluminium à l'échantillon. Un mince film de colle est appliqué sur le plot puis le tout est placé au contact de la surface abrasée de l'échantillon. La colle utilisée est la Loctite Hysol 3425 a&b, un système époxy bi-composants de haute viscosité. Une fois réticulée, son module d'Young est de 1400 MPa et sa Tg supérieure à 70 °C. Une masse de 50g est appliquée au plot durant le temps de réticulation de la colle. Après un minimum de 7 jours, le plot dont le diamètre est de 22 mm, est détouré et débarrassé de la colle en excès à l'aide d'une lame de précision. L'assemblage collé est placé dans le dispositif de traction illustré dans la Figure V-8 puis testé avec une vitesse de traction de 20 mm.min^{-1}, à 23 °C. Un capteur de force de 10 kN a été utilisé et la contrainte à rupture σ_{rup} se calcule selon l'équation V-1 :

$$\sigma_{rup} = \frac{F_{rup}}{S} = \frac{F_{rup}}{\pi . r^2} \qquad \text{(V-2)}$$

Avec F_{rup} la force à la rupture, S la surface du plot et r le rayon du plot.

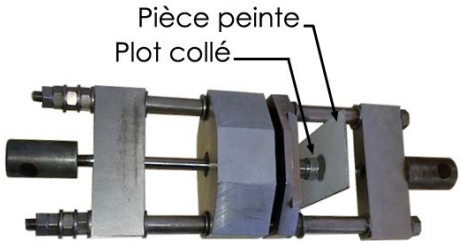


Figure V-8 Dispositif de traction de plot collé.

La Figure V-9 présente les résultats obtenus pour des revêtements appliqués sur des surfaces flammées avec différents rapports d'équivalence et un point de comparaison, c'est à dire un revêtement appliqué sur une surface brute, non flammée. Dans un premier temps, il est important de noter que les systèmes flammés présentent des valeurs de contraintes maximales très similaires, situées autour de 2,1 MPa et très nettement supérieures à celle du système non traité. Cependant, nous ne retrouvons pas les tendances qui avaient pu se dégager des mesures de mouillabilité ou même lors des essais de résistance au nettoyeur haute pression. La résistance du revêtement à cette sollicitation en traction semble, à première vue, ne pas être impactée par la stœchiométrie de la réaction de combustion qui a lieu lors du flammage des surfaces.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

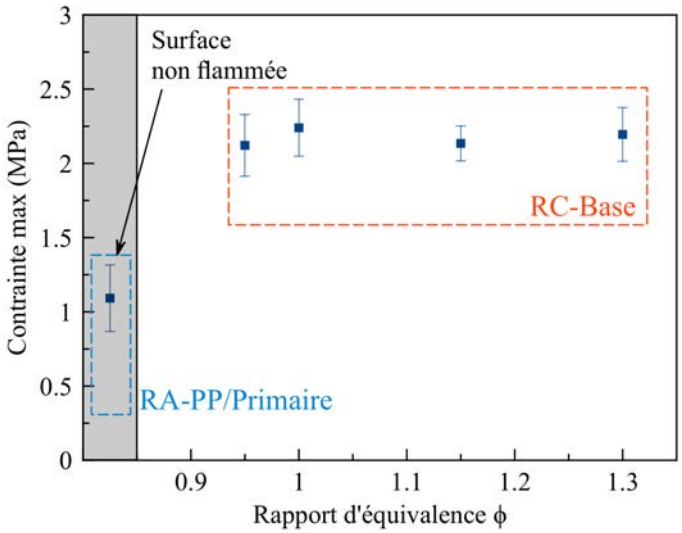


Figure V-9 Contrainte max à la rupture et précision du mode de rupture pour les échantillons flammés selon différents rapports d'équivalence.

L'explication se trouve au niveau des faciès de rupture. En effet, on constate que les échantillons non flammés présentent une rupture adhésive ayant lieu à l'interface entre la surface de la pièce en PP et le primaire d'adhésion, première couche du revêtement. Ce mode de rupture est dénommé « RA-PP/Primaire » et est illustré dans la Figure V-10. Les faciès des échantillons flammés sont bien différents puisqu'on retrouve sur le plot en aluminium tout comme sur la pièce peinte le même type de résidus. Après une analyse rapide, ce matériau s'avère être de la peinture, de couleur grise et d'aspect métallisé. Nous avons visiblement affaire à une rupture cohésive, qui prend place au cœur de la couche de base pigmentée du revêtement. Ce type de rupture est nommé « RC-Base ».

Il apparaît donc que la cohésion du film de peinture est moins importante que l'adhésion entre le primaire et la surface de la pièce, du moment que cette dernière est flammée. Il n'est dans ce cas malheureusement pas possible de mesurer la valeur de l'interface PP/Peinture d'une pièce flammée, ni de quantifier l'influence du rapport d'équivalence sur la qualité de cette interface.

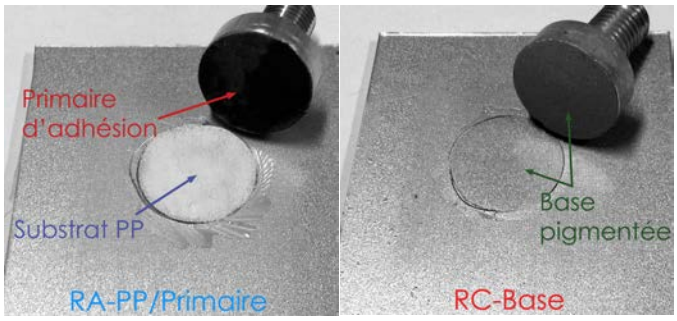


Figure V-10 Illustration des deux modes de rupture mentionnés dans la Figure V-9.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2. Effet de la vitesse de passage

La vitesse de passage a été variée entre 0,4 et 1,3 $m.s^{-1}$. Lors de ces essais, les autres paramètres on été maintenus constants avec un rapport d'équivalence fixé à $\varphi = 1$, la distance brûleur/surface à 100 mm et le débit de gaz à 15 $L.min^{-1}$.

3.2.1. Influence sur la mouillabilité de la surface

L'effet de la vitesse de passage de la flamme sur la mouillabilité de la surface a pu être mis en évidence par la mesure des angles de contact de goutte pour l'eau et l'éthylène glycol. Comme précédemment, les mesures ont été réalisées en mode statique, à 23 °C et 31 % d'humidité relative. Ces résultats sont présentés dans la Figure V-11. Il apparaît assez clairement sur ces courbes que la mouillabilité de la surface est d'autant plus importante que la vitesse de passage est rapide. Il semble donc qu'il soit intéressant (pour cette configuration de flammage) de privilégier des vitesses supérieures à 1 $m.s^{-1}$, afin de tirer profit au maximum du traitement. La gamme de vitesse entre 0,75 et 1 $m.s^{-1}$ apparaît comme une zone transitoire dans laquelle l'angle de contact moyen de l'eau et de l'éthylène glycol évolue de plus de 20 degrés. Cette zone transitoire se caractérise aussi par un écart type plus important qu'ailleurs, traduisant une certaine hétérogénéité dans les modifications apportées à la surface. L'enseignement de ces résultats le plus frappant est le fait qu'un traitement à faible vitesse ($v < 0,75$ $m.s^{-1}$) ne présente absolument pas la même efficacité qu'un traitement rapide. On constate même que la mouillabilité de la surface obtenue après un flammage à 0,4 m.s-1 est à peine supérieure que la surface brute, non traitée ! Cette observation a été faite par d'autres auteurs[13,14] et peut s'expliquer par une réorganisation moléculaire de la surface, avec un retournement vers l'intérieur des sites oxydés sur les molécules de polypropylène. En effet, en plus d'apporter des espèces oxydantes à la surface, la flamme est une source de chaleur importante. Cet apport de chaleur entraine une augmentation de la température de la matière en surface et peut, s'il est suffisant, offrir aux molécules la mobilité nécessaire à leur réorganisation. Evidemment, le transfert de calories de la flamme vers la surface est dépendant de plusieurs paramètres dont le rapport d'équivalence, la distance brûleur/surface, le temps d'exposition ou encore le débit total d'alimentation de la flamme).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

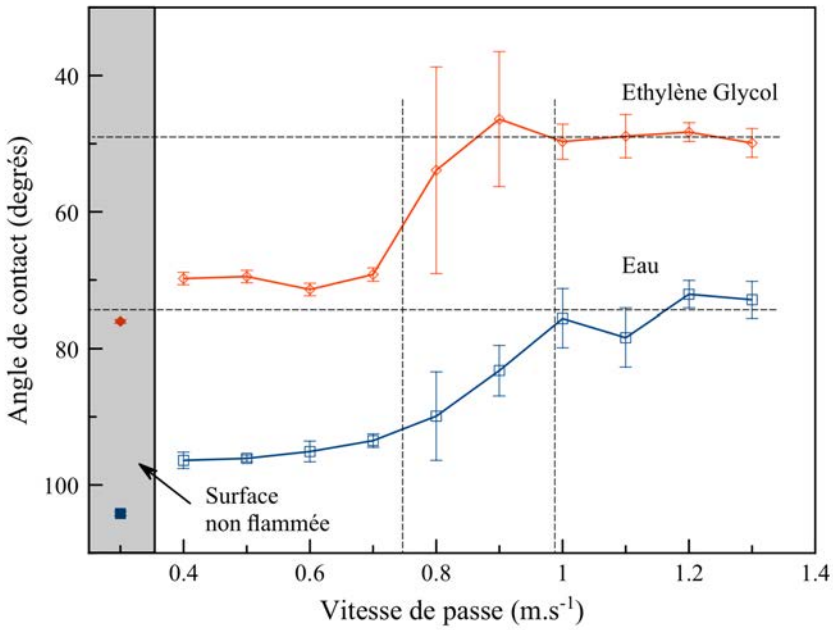


Figure V-11 Angles de contact de l'eau et de l'éthylène glycol en fonction de la vitesse de passage de la flamme sur la surface. Mesures réalisées à 23 °C et 31 % d'humidité.

3.2.2. Influence sur la tenue de la peinture

Des essais de résistance du revêtement de peinture à l'arrachement ont été réalisés avec la méthode du plot collé en traction d'après les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le paragraphe 3.1.2.b. Sans surprise, les échantillons flammés à la vitesse de 1,2 $m.s^{-1}$ présentent un faciès de rupture de type cohésif. On observe en effet des résidus de base pigmentée (couche du milieu dans le revêtement de peinture) de part et d'autre de la surface de rupture, ce qui indique une rupture de type RC-Base. Les échantillons flammés à des vitesses plus lentes présentent exactement le même mode de rupture ainsi que des valeurs de contrainte maximale identiques. Cela ne nous permet pas de conclure quant à l'influence de la vitesse de passage sur la qualité de l'interface entre la surface de la pièce plastique et le primaire d'adhésion.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

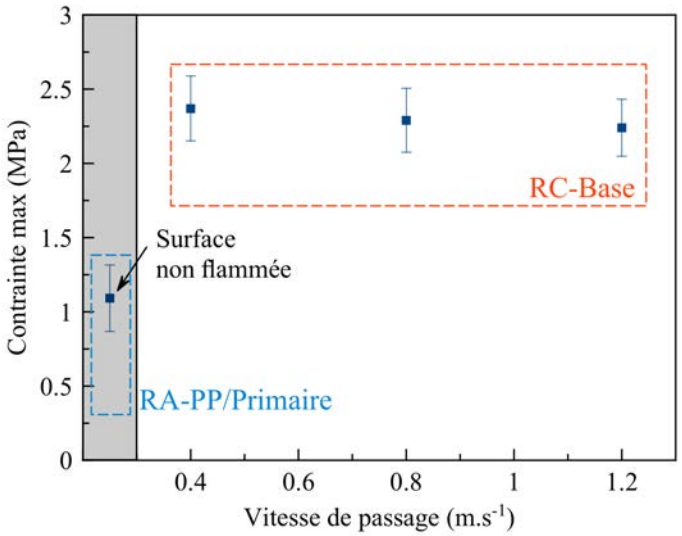


Figure V-12 Contrainte max à la rupture et précision du mode de rupture pour les échantillons flammés selon différentes vitesses de passage.

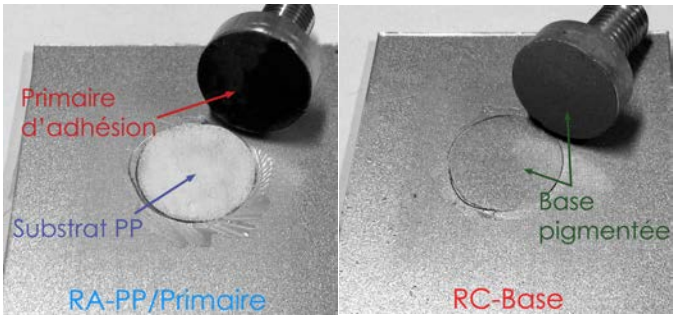


Figure V-13 Illustration des deux modes de rupture mentionnés dans la Figure V-12.

3.3. Effet de la distance brûleur/surface

3.3.1. Influence sur la mouillabilité de la surface

Les mesures de mouillabilité par angle de goutte présentées dans la Figure V-14 sur notre système flammé selon différentes hauteurs suggèrent un pic d'efficacité pour une distance brûleur/surface autour de 120 mm. Tout comme dans la littérature, on constate que la mouillabilité de la surface chute sensiblement au delà d'une certaine distance. Cela correspond à la distance à partir de laquelle l'oxygène disponible dans la zone de réaction de la flamme est trop faible pour permettre l'oxydation des molécules de PP présentes en surface de la pièce. Avec une distance de 170 mm, la surface traitée ne se situe plus dans la zone de réaction principale mais de postcombustion. La majorité des espèces oxydantes ayant été consommée dans les phases précédentes de la réaction, la proportion d'oxygène disponible pour le greffage est considérablement réduite. L'ordre de grandeur de distance optimale que nous obtenons est évidemment différent de la littérature puisque notre système de flammage requiert des débits de gaz supérieurs. Il en découle donc une flamme de plus grande taille.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

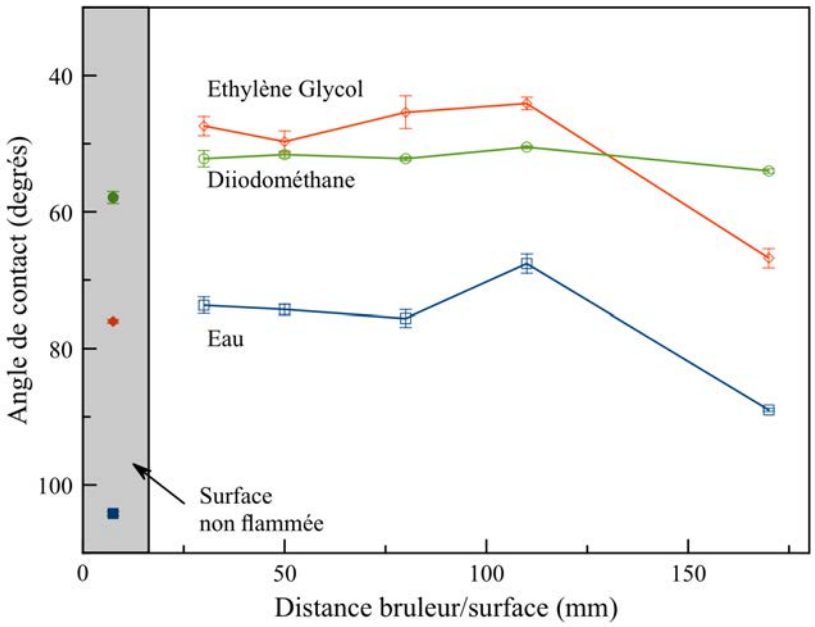


Figure V-14 Angles de contact de l'eau, de l'éthylène glycol et du diiodométhane en fonction de la hauteur du brûleur vis à vis de la surface. Mesures réalisées à 23 °C et 31 % d'humidité.

3.3.2. Influence sur la tenue de la peinture

L'influence de la distance entre le brûleur et la surface sur la tenue du revêtement de peinture a été évaluée par la méthode du plot collé en traction, selon les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le paragraphe 3.1.2.b. Ici, contrairement à ce qui avait pu être observé en faisant varier le rapport d'équivalence ou la vitesse de passage, il est possible de distinguer une évolution, non seulement du mode de rupture mais aussi de la contrainte maximale. Nous voyons sur la Figure V-15 que seuls les échantillons dont la surface à été flammée à une distance de 80 mm présentent une rupture intégralement cohésive dans la couche de peinture. Les configurations de flammage trop proche (20 mm) ou trop éloigné (170 mm) présentent une rupture de type mixte qui fait intervenir le faciès de type RC-Base mais aussi (sur environ 25 % de la surface), le faciès de type RA-PP/Primaire, ce qui indique une faiblesse locale de cette interface. En accord avec les mesures de mouillabilité réalisées précédemment, on peut confirmer par la méthode du plot collé en traction que la distance brûleur/surface est un paramètre à ne pas négliger. Il convient de la fixer autour de 80 mm à 100 mm, de manière à rester dans une fenêtre favorable à l'adhésion du revêtement de peinture sur la surface de la pièce polymère.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

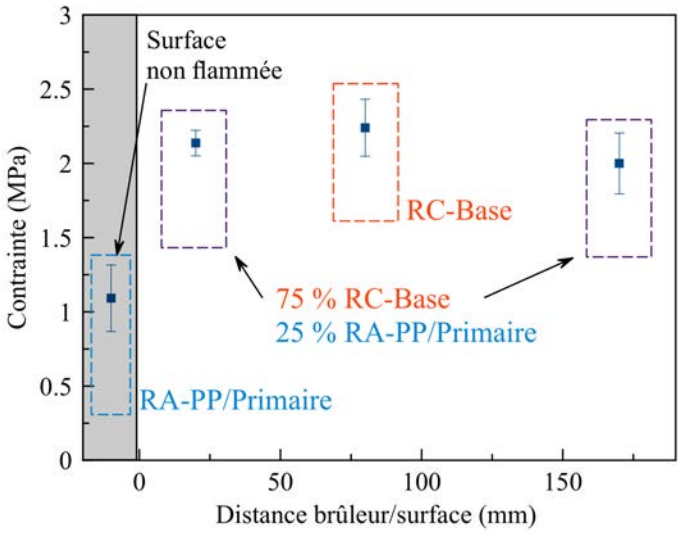


Figure V-15 Contrainte max à la rupture et précision du mode de rupture pour les échantillons flammés avec différentes distance brûleur/surface.

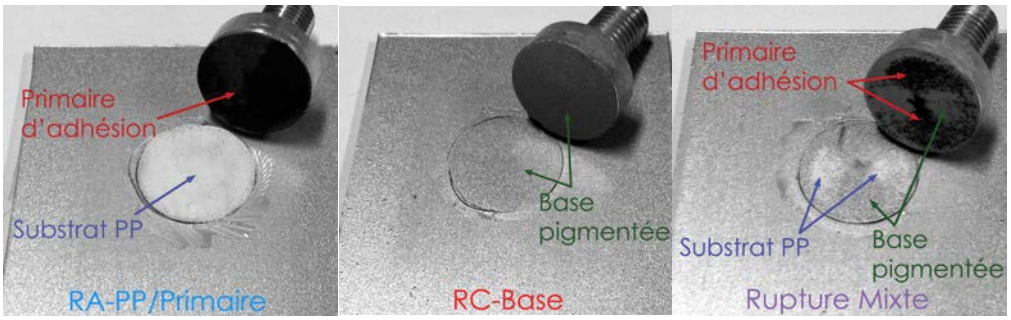


Figure V-16 Illustration des trois modes de rupture mentionnés dans la Figure V-15.

3.4. Effet du débit de gaz sur la tenue peinture

Pour obtenir les résultats suivants, c'est le débit de gaz qui a été modifié et le débit d'air ajusté de manière à garder un rapport d'équivalence égal à 1 et ainsi conserver une combustion optimale. La contrainte à la rupture obtenue pour un système non flammé est d'environ 1 MPa et cette valeur augmente à mesure que l'intensité de la flamme est augmentée. Les faciès de rupture rencontrés sont les mêmes que ceux présentés dans la Figure V-16, ci dessus. A 7 L.min-1, la rupture est mixte avec une majorité de type adhésive ce qui traduit un faible niveau d'adhésion entre la surface PP et le primaire d'adhésion. Il apparaît donc qu'il est important d'exposer la surface à un débit suffisant de gaz.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

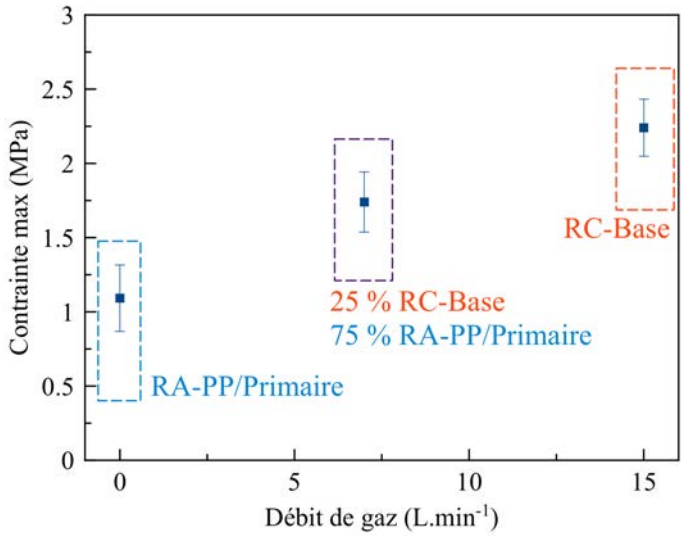


Figure V-17 Contrainte max à la rupture et précision du mode de rupture pour les échantillons flammés avec différents débits de gaz.

3.5. Note sur les résultats de plots collés en traction

Nous venons de voir que la plupart des échantillons sollicités au plot collé en traction ont présenté une rupture cohésive au sein de la couche de base pigmentée de la peinture. Cette rupture est toujours intervenue avant une éventuelle rupture adhésive ce qui ne nous a pas permis d'évaluer l'influence sur la résistance du revêtement du rapport d'équivalence ou de la vitesse de passage de la flamme.
Une explication à ce phénomène peut se trouver dans l'épaisseur de la couche de peinture qui est élevée (20 µm) et qui correspond à un cahier des charges d'un constructeur automobile. D'autres constructeurs préconisent l'application d'un film plus mince (< 12 µm), justement pour limiter la décohésion au sein de la peinture. Afin de vérifier cette hypothèse, les essais présentés dans le chapitre suivant ont été réalisés avec des épaisseurs de base pigmentée plus faibles.

3.6. Comparaison de deux configurations de flammage opposées par spectrométrie photoélectronique X

L'influence de la configuration de flammage sur la concentration en oxygène à la surface des pièces injectées a été déterminée par analyse de spectrométrie photoélectronique X (XPS) dont la technique a été détaillée dans le chapitre précédent. En considérant l'intensité ainsi que l'aire totale d'un pic particulier, on est capable d'appréhender de manière quantitative la présence de l'élément correspondant. On constate sur la Figure V-18 (a) et plus précisément sur la Figure V-18 (b), centrée sur le niveau d'énergie de liaison 532,5 eV attribué à la liaison O-C de l'atome d'oxygène, que le traitement par la flamme a pour effet d'augmenter la quantité d'oxygène présent à la surface de l'échantillon. On remarque aussi que les deux configurations n'offrent pas les mêmes résultats puisque le traitement le plus superficiel (vitesse de flammage élevée et distance brûleur/surface importante) montre une quantité d'oxygène inférieure à celle obtenue pour le traitement à faible vitesse et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

faible distance. Bien que cela puisse à première vue sembler logique, ce constat entre en contradiction avec les mesures d'angle de goutte réalisées précédemment. En effet, nous avions pu déterminer que la mouillabilité de la surface était maximale si la hauteur de brûleur se situait autour de 120 mm et que la vitesse de passage de la flamme était supérieure ou égale à 1 $m.s^{-1}$. Or, ces paramètres de flammage ne sont pas ceux qui offrent le maximum d'oxydation à la surface. Ces différences soulignent la complexité des effets du traitement par la flamme et des phénomènes influant sur la mouillabilité. Comme il a été suggéré par Sheng[15], un excès de flammage apporte suffisamment de calories pour permettre la mobilité des molécules de surface. Les molécules de PP sur lesquelles l'oxygène a été greffé peuvent être amenées à se retourner vers l'intérieur. Ainsi, les liquides déposés sur la surface pour les mesures d'angle de goutte ne se trouvent plus en contact des atomes d'oxygène, et ce, malgré le fait qu'ils puissent toujours être détectés par les mesures d'XPS. En effet, on considère en XPS que les électrons émis proviennent des 5 premiers nanomètres de la surface. Cette profondeur d'analyse peut aller jusqu'à 10 nm selon l'angle du rayon X incident et la nature du matériau.

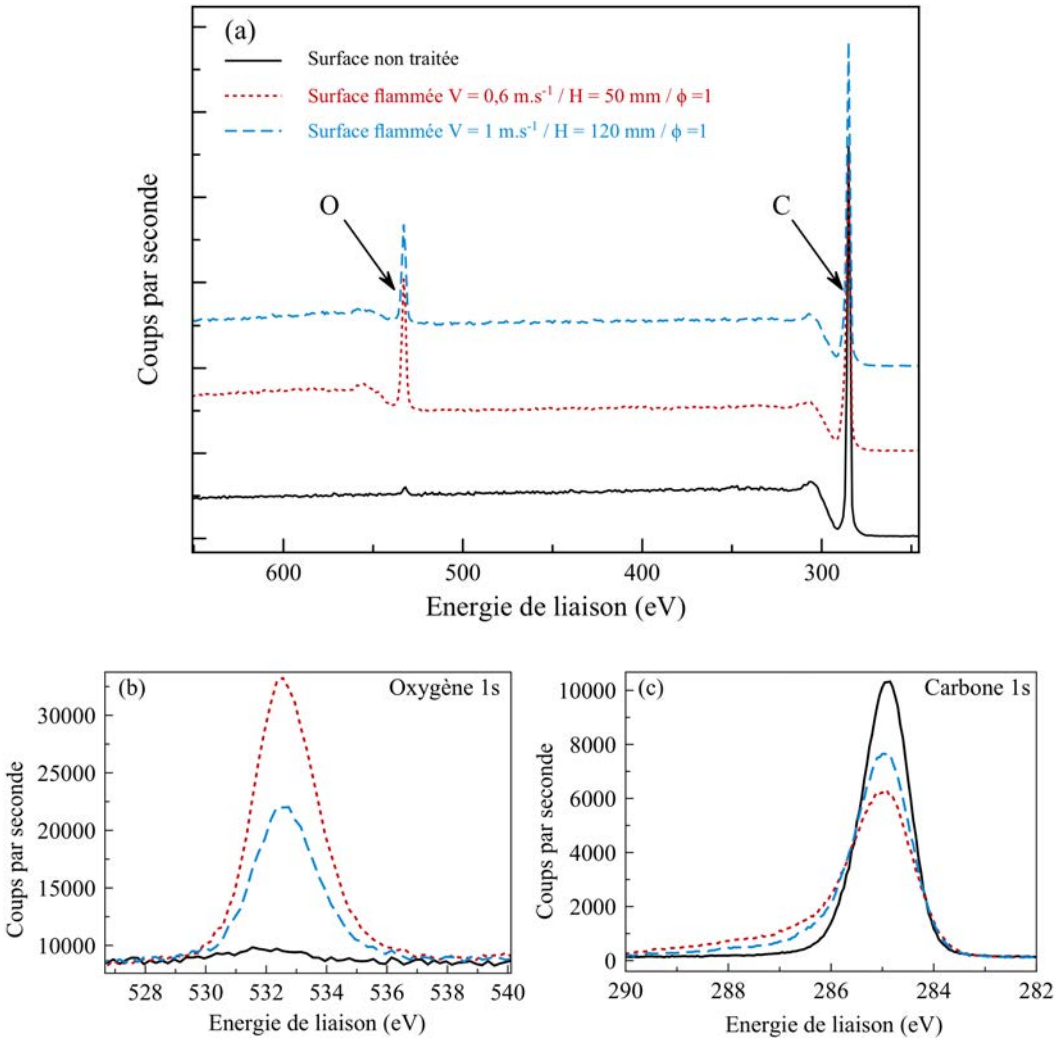


Figure V-18 Spectres XPS (a) et zoom sur les pics O1s (b) et C1s (c) d'une surface de PP non traitée et flammée selon deux configurations.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau V-6 Proportion des différentes formes chimiques du carbone en surface.

Flammage	C-H [%]	C-O [%]	C=O O-C-O [%]	O-C=O [%]	Rapport (O/C)
Non	98	2	-	-	0,01
v = 0,6 m.s-1 h = 50 mm	81	12	5	2	0,22
v = 1 m.s-1 h = 120 mm	88	8	3	1	0,12

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4. Conclusion de l'étude préliminaire du flammage à Plastic Omnium de pièces injectées en polyoléfines

Cette étude préliminaire nous a permis d'appréhender le procédé de flammage de surfaces de polyoléfines telle qu'il est réalisé à Plastic Omnium. L'étude a été réalisée sur des substrats moulés par injection et se composant d'une matrice PP et d'une phase dispersée d'élastomère, de l'EPDM. La morphologie de la pièce injectée a pu être observée par microscopie électronique à balayage et elle se caractérise par la présence de nodules d'EPDM. Ceux ci s'étirent à mesure que l'on se rapproche de la surface de la pièce. L'extrême surface n'est quant à elle composée que de PP, sur une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.

L'étude de l'influence des paramètres de flammage sur les propriétés de la surface a été réalisée à travers des mesures de mouillabilité et de résistance du revêtement à l'arrachement.

Le rapport des débits d'air et de gaz influe sur la nature de la réaction de combustion dans la flamme en donnant naissance à plus ou moins d'espèces oxydantes. Le greffage d'atomes d'oxygène à la surface du matériau permet l'introduction d'espèces polaires sur une surface qui n'en possède pas à l'origine. Il s'en suit donc une amélioration de l'énergie de surface qui permet au primaire d'adhésion de convenablement mouiller la surface. Des mesures d'angles de contact ont montré que l'augmentation maximale de la mouillabilité intervient lorsque le rapport d'équivalence est proche de 1. Cela correspond aux conditions stœchiométriques de réaction. Avec le mélange de gaz employé, cela correspond à un rapport entre le débit d'air et celui de gaz de 23,05.

Le temps d'exposition d'un point de la surface à la flamme est inversement proportionnel à la vitesse de passage du brûleur. Il a été constaté qu'il est préférable de se placer à une vitesse élevée, supérieure à 1 $m.s^{-1}$ pour maximiser la mouillabilité de la surface. Un flammage avec une vitesse de passage plus faible apporte certes davantage d'espèces oxydantes mais cela ne se traduit pas par une amélioration de la mouillabilité, c'est l'inverse. Cela s'explique par le retournement vers l'intérieur des molécules de PP de surface. Ce retournement est rendu possible par l'augmentation de la température provoquée par l'exposition à la flamme. La mobilité moléculaire est alors suffisante pour permettre des réorganisations.

La distance entre la surface à traiter et le brûleur détermine la zone de la flamme à laquelle la surface est exposée. Ces zones de précombustion, de réaction principale et de postcombustion se caractérisent par la présence d'espèces réactives et des températures différentes. Les mesures de mouillabilité ont montré qu'il n'existe que très peu de différence d'efficacité quelle que soit la distance, à partir du moment où la surface à flammer se trouve dans la zone de réaction principale. Pour notre système, cela correspond à une distance comprise entre 40 et 125 mm. En dehors de cet intervalle, l'apport en mouillabilité est plus limité.

L'influence de ces paramètres de flammage sur la résistance à l'arrachement du revêtement a été évaluée par la méthode de plot collé en traction. La contrainte

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

maximale obtenue pour un système non flammé est d'environ 1 MPa et celle-ci double dès que la surface de la pièce est préalablement flammée. Il est toutefois nécessaire d'exposer la surface à un débit suffisant de gaz. Par exemple, la résistance à l'arrachement est supérieure à 2 MPa avec une rupture cohésive de la peinture pour un débit de gaz de 15 $L.min^{-1}$ et de seulement 1,7 MPa avec une rupture adhésive de l'interface PP/Primaire pour un débit de gaz de 7 $L.min^{-1}$.

La rupture du système non flammé est de type adhésive, entre le primaire et la surface de PP tandis que la plupart des échantillons flammés, indépendamment des réglages, ont présenté une rupture cohésive au sein de la couche de base pigmentée. Il n'a donc pas été possible de quantifier l'impact des différents réglages sur la contrainte à l'arrachement. Ce sont seulement les systèmes flammés avec les configurations les plus défavorables qui ont présenté une rupture totalement ou partiellement adhésive.

La rupture cohésive au sein de la couche de base pigmentée intervient donc à un niveau de contrainte un peu trop bas et limite l'interprétation des résultats. Cela peut s'expliquer par une épaisseur assez importante de cette couche. Pour cette raison, dans le chapitre suivant, les pièces ont été peintes avec une épaisseur de base cible de 10 µm, contre 20 µm ici.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

5. Références bibliographiques

1. E. R. Fotsing, F. Miron, Y. Eury, a. Ross, E. Ruiz, *Compos. Part B Eng.* 2012, *43*, 2087.
2. J. E. Lawniczak, K. a. Williams, L. T. Germinario, *J. Coatings Technol. Res.* 2005, *2*, 399.
3. K. A. Williams, L. T. Germinario, R. Eagan, L. Street, *Int. Coatings Plast. Symp.* 2003.
4. T. Tsuneka, Modified polyolefin resin composition for polyolefin plastic paints, and method for producing the same. Brevet US 5821301. 1998.
5. D. S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, a. a. Lappas, V. Antonakou, *J. Hazard. Mater.* 2007, *149*, 536.
6. M. Strobel, V. Jones, C. S. Lyons, M. Ulsh, M. J. Kushner, R. Dorai, M. C. Branch, *Plasmas Polym.* 2003, *8*, 61.
7. C. S. Alexander, M. C. Branch, M. Strobel, M. Ulsh, N. Sullivan, T. Vian, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2008, *34*, 696.
8. F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* 1964, *56*, 40.
9. B. Janczuk, W. Wojcik, A. Zdziennicka, *J. Colloid Interface Sci.* 1993, *157*, 384.
10. D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, *13*, 1741.
11. D. H. Kaelble, *J. Adhes.* 1970, *2*, 50.
12. D. H. Kaelble, *J. Adhes.* 1970, *2*, 66.
13. A. P. Pijpers, R. J. Meier, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 2001, *121*, 299.
14. S. Farris, S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duó, S. Mancinelli, L. Piergiovanni, *Polymer .* 2010, *51*, 3591.
15. E. Sheng, Surface modification of polypropylene to improve its adhesion. Thèse Loughborough University, 1992.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre VI - Mise en peinture d'un PP choc chargé à 30 % de talc

1. Introduction de l'étude expérimentale

Il est très fréquent que les polyoléfines de grade automobile soient additivées de charges minérales de l'ordre de quelques pourcents. Il est par ailleurs assez rare de rencontrer des matériaux chargés au delà de 20 %m. Nous allons étudier au cours de ce chapitre une formulation de PP choc contenant 30 %m de talc qui, d'expérience, s'est révélée plutôt délicate à mettre en peinture. Dans un premier temps, les faciès de rupture obtenus suite aux essais de validation des revêtements seront présentés. Par la suite, nous chercherons à mettre en évidence les phénomènes qui peuvent causer ces d'adhésion, depuis l'impact de la quantité de talc jusqu'à celui des conditions de mise en forme de la pièce plastique. Les aspects morphologiques, thermiques, rhéologiques et mécaniques seront étudiés. Ces investigations montrerons l'existence d'effets croisés entre différents paramètres conduisant à la délamination au sein du matériau. Nous chercherons à palier à ce problème en explorant une piste d'amélioration consistant en l'utilisation de polyoléfines greffées d'anhydride maléique.

2. Présentation de la formulation commerciale étudiée

Le matériau étudié dans ce chapitre est une formulation commerciale à base de polypropylène modifié choc et contenant un pourcentage important de charges minérales, lui conférant une grande rigidité. Le matériau se caractérise aussi par un faible coefficient d'expansion thermique et une facilité de mise en œuvre grâce notamment à un indice de fluidité de 12 g.10min^{-1} (230 °C, 2,16 kg). Cette matière est très largement employée par Plastic Omnium pour la réalisation de pièces de carrosserie peintes. Bien qu'il ne s'agisse pas d'un simple PP homopolymère chargé, nous ferons référence à cette matière par l'appellation « PP-T30 ». Nous verrons plus loin les « PP-T0 » et « PP-T10 », qui correspondent à la même formulation, mais avec 0 et 10 %m de talc.

2.1. Composition du PP-T30

La proportion d'élastomère (copolymère d'éthylène propylène) dans le matériau a été obtenue selon une méthode interne à l'entreprise. Elle consiste en une dissolution de la phase élastomère par immersion pendant 6 heures d'un film (e < 500 µm) dans de l'heptane porté à ébullition, à reflux. Le film est ensuite rincé à l'heptane puis séché. Le taux massique d'élastomère se calcule alors par l'équation :

$$\%_{élastomère} = \left(\frac{m_{initiale} - m_{finale}}{m_{initiale}}\right) \times 100 \qquad \text{(VI-1)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

D'une manière assez similaire, le pourcentage de charges non organiques s'obtient par combustion du matériau. Un échantillon de polymère est porté à la température de 700 °C pendant plusieurs heures jusqu'à ce que toute la matière organique se soit décomposée par pyrolyse. Le taux massique de charges inorganiques s'obtient alors par pesée des masses avant et après pyrolyse par l'équation VI-2 :

$$\%_{charges} = \left(\frac{m_{initiale} - m_{finale}}{m_{initiale}}\right) \times 100 \qquad \text{(VI-2)}$$

Le tableau ci dessous récapitule certaines des propriétés de base du PP-T30. Ce matériau se caractérise par une fluidité relativement importante pour un PP contenant un tel taux de charges minérales.

Tableau VI-1 Propriétés du PP-T30.

	MFI [g.10min^{-1}]	Température de fusion [°C]	Densité	Taux d'élastomère [%m]	Taux de charge [%m]
PP-T30	12	168	1,14	22 ± 1	32,5 ± 0,5

Pour conclure sur la composition du PP-T30, il s'agit d'une formulation à base de polypropylène qui contient environ 20 %m d'élastomère de type EPDM (copolymère éthylène-propylène monomère de diène) et environ 30 %m de talc.

2.2. Etude du talc

La charge minérale présente dans notre matériau à hauteur de 33% est du talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$). Sa densité est de 2,79 et les mesures de granulométrie par diffraction laser présentées dans la Figure VI-1 indiquent un diamètre moyen des particules de 7,6 µm. Il faut noter l'allure bimodale de l'histogramme de distribution, révélant l'existence d'une population de particules de grande dimension, avec un diamètre pouvant atteindre 50 µm.

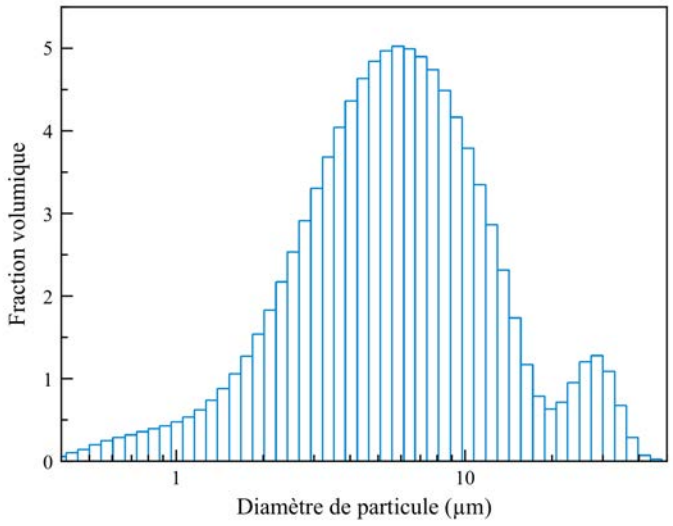


Figure VI-1 Histogramme de distribution des diamètres de particules de talc du PP-T30.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Ci dessous, la Figure VI-2 (a) illustre parfaitement la double distribution de la taille des particules de talc avec une multitude de particules de faible diamètre (<10 µm) autour d'une particule de très grand diamètre, d'environ 45 µm. La Figure VI-2 (b) révèle le rapport de forme particulier des particules de talc avec une géométrie plane. Ces feuillets d'environ 100 à 300 nm d'épaisseur consistent en un empilement de plusieurs feuillets cristallins élémentaires, joints entre eux par des forces de Van der Waal.

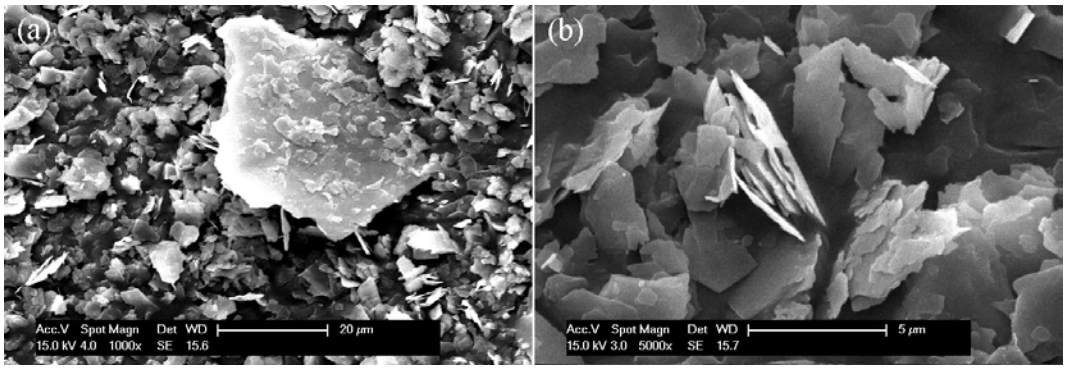


Figure VI-2 Clichés MEB du talc récupéré après combustion du PP-T30.

2.3. Morphologie du PP-T30 injecté

Comme la plupart des mélanges de polymères non miscibles, le PP-T30 présente une morphologie nodulaire qui consiste en une multitude de particules micrométriques d'élastomère dispersées dans une matrice de polypropylène. Ces dernières peuvent être observées sur la Figure VI-3 (f). Les particules de talc se présentent sous la forme de plaquettes de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur pour quelques micromètres de diamètre. Pendant l'injection de la matière, la géométrie très fortement anisotrope des particules de talc les force à s'orienter dans le sens du flux de matière. Le passage forcé du plastique fondu entre les parois du moule génère des gradients de cisaillement, le long desquels le talc va s'aligner. Cet effet est particulièrement observable sur la Figure VI-3 (d), où on peut même deviner la direction d'injection (à 45°). Inversement, au cœur de la pièce, le gradient de cisaillement est nul et les particules de talc n'ont pas d'orientation préférentielle, les propriétés à cet endroit sont isotropes[1]. On peut clairement distinguer cette zone au milieu de l'épaisseur de l'échantillon dans la Figure VI-3 (a) où des propriétés mécaniques différentes ont modifié le mode de rupture, créant ainsi un relief facilement observable. Enfin, la Figure VI-3 (b) est un point de vue montrant la surface de l'échantillon. On peut distinguer, au niveau de la surface, une fine pellicule de polymère qui semble se détacher. Il s'agit d'une peau de PP pur d'épaisseur micrométrique qui ne contient pas de nodules d'élastomère, ni de talc. Ce phénomène de peau de surface est inévitable dans les échantillons mis en œuvre par injection[2,3] et son épaisseur varie en fonction de nombreux paramètres comme la température du moule, celle du polymère fondu, la viscosité des différents constituants et même le rapport de leurs viscosités.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

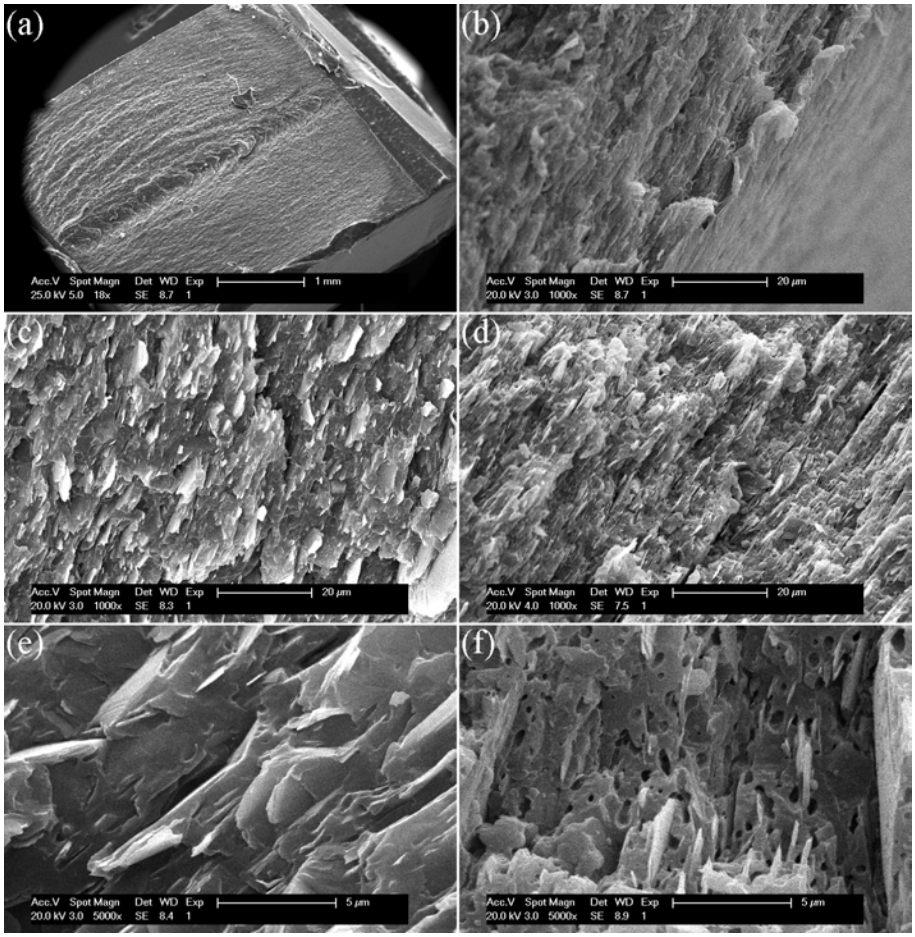


Figure VI-3 Clichés MEB de la surface de fracture d'un échantillon de PP-T30 fracturé dans l'azote liquide. Les clichés (d) et (f) ont été obtenus après extraction de la phase élastomère par immersion dans de l'heptane. Grossissement x18 (a), x1000 (b, c, d) et x5000 (e, f).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

3. Test de décollement sous jet d'eau haute pression

Comme il a déjà été dit, cette matière est très largement utilisée par Plastic Omnium pour la réalisation de pièces extérieures peintes. Or, les pièces en PP-T30 peintes présentent une non conformité presque systématique au cahier des charges de tenue peinture avec de nombreux décollements du revêtement suite à l'essai Kärcher. Une partie de ces résultats sont présentés ci-dessous.

3.1. Synthèse des résultats Kärcher

Beaucoup d'essais de tenue au nettoyeur haute pression ont été réalisés sur le PP-T30, que ce soit pour la validation d'un procédé ou du contrôle qualité. De fait, une très large gamme de configuration de mise en œuvre, de conditions de flammage et de paramètres de mise en peinture a été testée. Aucun de ces résultats n'a pu mettre en cause de paramètre influent de manière certaine. La synthèse de ces essais laisse toutefois entrevoir des axes d'investigation pour tenter de comprendre les raisons de ce défaut quasi systématique. Les résultats d'un de ces essais sont présentés sur la Figure VI-4. Un panneau arrière de véhicule a été injecté, flammé puis peint en série. Des incisions au cutter ont ensuite été réalisées aux endroits indiqués par des croix noires et les pièces ont été soumises à l'essai de tenue Kärcher. On constate dans un premier temps une grande variabilité des résultats, quelques rares zones de la pièce ne présentent pas de décollements tandis que d'autres sont plus de 7 fois sur 10 non conformes ! Si on compare les résultats des essais avec la configuration d'injection, il semble que la proximité des points d'injection (buses 3, 5 et 8) et des points de maintien (buses 1, 2, 7 et 9) soit plutôt défavorable à la tenue du revêtement. Il reste difficile de tirer des conclusions et une chose est certaine, il s'agit de phénomènes complexes avec des facteurs multiples.

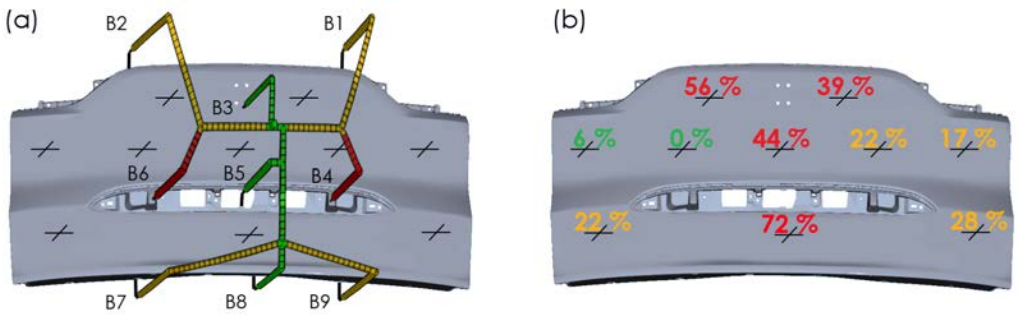


Figure VI-4 (a) Configuration d'injection d'un panneau arrière en PP-T30 avec en vert les buses d'injection (B3, B5, B8), en orange les buses de maintien (B1, B2, B7, B9) et en rouge es buses fermées (B4, B6). (b) Superposition des résultats aux essais Kärcher en pourcentage de croix non conformes.

3.2. Identification des zones de défaut

La non conformité à l'essai Kärcher peut être attribuée à plusieurs phénomènes, très différents les uns des autres. Il est primordial d'identifier clairement l'origine de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

l'arrachement d'une partie du revêtement de peinture. Pour ce faire nous avons étudié les zones arrachées de quelques pièces automobiles défectueuses.

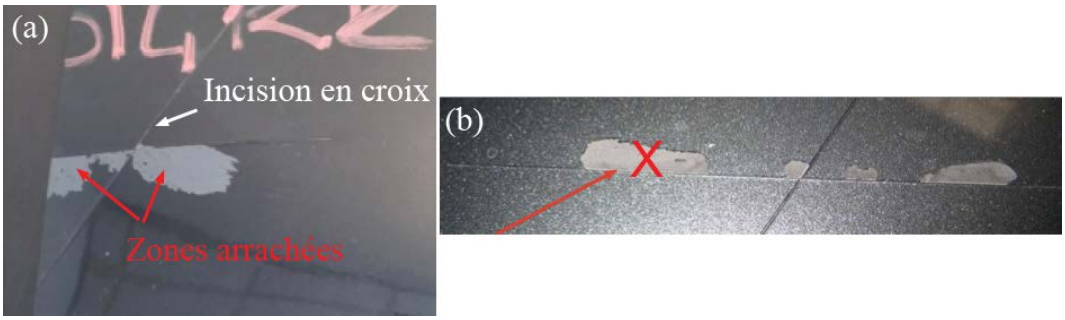


Figure VI-5 Observation de croix non conformes de type 1 (a) et de type 3 (b) après un essai Kärcher sur des pièces moulées en PP-T30 et peintes.

Ce sont principalement trois profils de rupture qui ont été rencontrés. Des exemples pour deux d'entre eux sont montrés dans la Figure VI-5. Ces modes de rupture sont les suivants :

- Type 1 : Très rarement, l'origine se situe au niveau de l'interface entre le primaire d'adhésion et la base pigmentée (type 1 sur la Figure VI-6). Ce type de rupture est caractéristique d'une mauvaise application des différentes couches du revêtement, d'une incompatibilité entre celles-ci ou encore du non respect des temps et des conditions de séchage pour l'application d'une couche sur la précédente.

- Type 2 : Assez rarement, la rupture peut être localisée à l'interface entre le primaire d'adhésion et la surface du substrat. Ce mode de rupture est caractéristique d'une absence ou d'un mauvais flammage entrainant trop peu d'affinité entre le primaire et la surface.

- Type 3 : Pour la grande majorité des cas, la rupture ne se situe pas à l'interface de 2 couches mais au sein même du substrat (type 3 sur la Figure VI-6). C'est ce profil de rupture que nous allons étudier par la suite et tâcher d'interpréter.

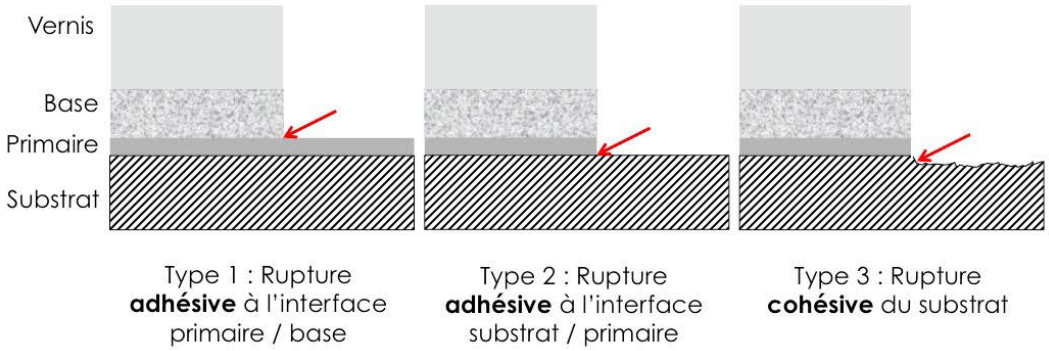


Figure VI-6 Schématisation des trois types de rupture rencontrés suite aux essais Kärcher.

Les observations au microscope optique des surfaces mises à nu par l'arrachement du revêtement de type 3 sont présentées dans la Figure VI-7. On distingue sur la gauche de la 1ère photographie le revêtement de couleur gris métallisé qui n'a pas été arraché du support et on retrouve sur le côté droit l'incision au cutter réalisée pour l'essai Kärcher. Le revêtement a été arraché sur près d'un centimètre autour de l'incision. Les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

images suivantes révèlent une surface tachetée d'une multitude de particules de couleur blanche et de tailles variées. Parmi elles, on en repère facilement quelques unes de grande dimension, de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre. La taille et la dispersion de ces tâches blanches rappellent très fortement les particules de talc observées sur la Figure VI-2.

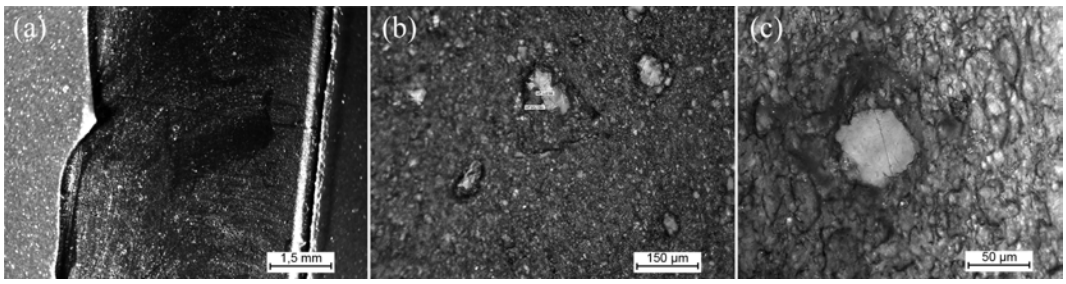


Figure VI-7 Observation par microscopie optique de la zone marquée d'une croix sur la Figure VI-5.

Les clichés réalisés par microscopie électronique à balayage montrés dans la Figure VI-8 confirment très clairement la nature de ces particules puisqu'on retrouve la géométrie en feuillet et à la surface plane, caractéristique du talc. Il est très intéressant de noter que les particules de talc semblent libres de polymère, c'est à dire « à nu ». Cela indique une faible adhésion entre le polymère et la surface du talc[4,5]. Chacune des particules est entourée d'une corolle de matière, plus ou moins visible selon sa taille. Cette corolle apparaît de couleur blanche sur ces clichés et indique un relief positif. Cela s'explique par l'effet de pointe qui est propre à la technique de MEB où les reliefs positifs (sur l'axe z) offrent un grand rendement, d'où la couleur blanche.

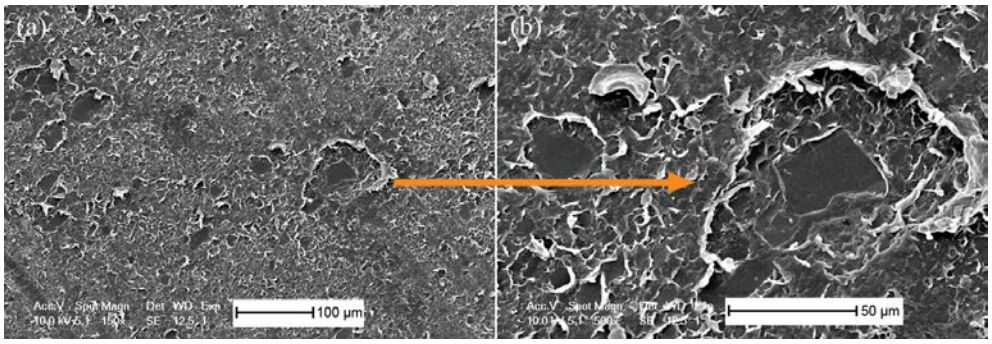


Figure VI-8 Clichés MEB d'une zone similaire à celle marquée d'une croix sur la Figure VI-5.

Une interprétation sur 3 dimensions de la Figure VI-8 (b) est proposée sur la Figure VI-9 et permet de mieux visualiser les reliefs. De cette façon, ces corolles peuvent être interprétées comme de la matière déformée de manière ductile par l'arrachement de la partie supérieure.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

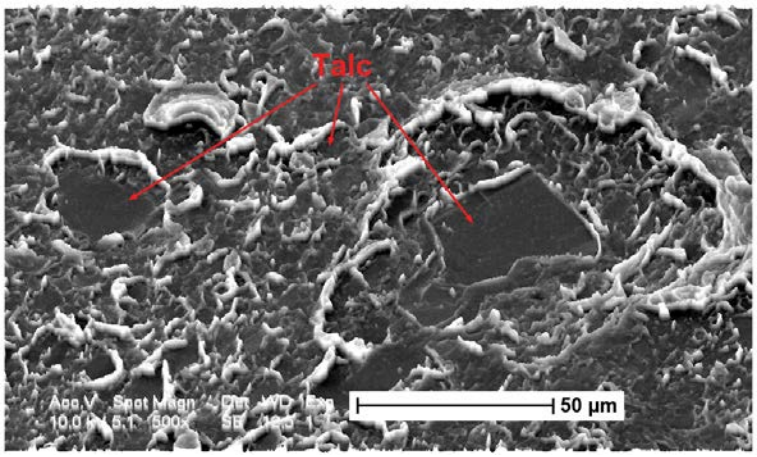


Figure VI-9 Interprétation en 3 dimensions de la Figure VI-8 (b) réalisée avec le logiciel Gwyddion.

Une schématisation de ce phénomène est présentée dans la Figure VI-10 où, sous l'effet de la pression du jet d'eau, le revêtement de peinture est arraché du substrat et entraine avec lui la partie supérieure de l'échantillon. Cela signifie que pour ce type de sollicitation, la contrainte nécessaire à la décohésion du substrat, est plus faible que celle pouvant séparer le primaire de la matrice PP, la base du primaire ou encore le vernis de la base.

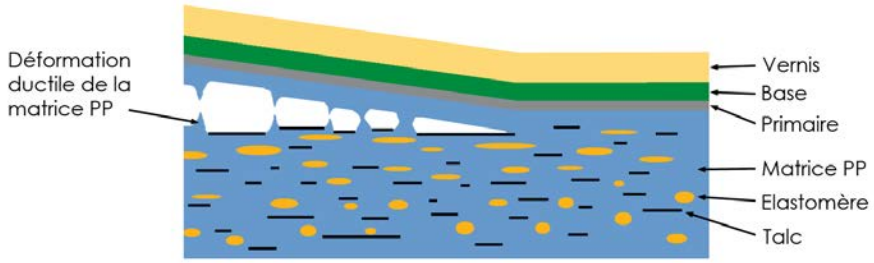


Figure VI-10 Vue schématisée d'une coupe après arrachement du revêtement selon le mode 3.

L'analyse des surfaces de rupture après les essais de tenue au Kärcher des pièces de carrosserie injectées en PP-T30 a très rapidement orienté nos réflexions sur la cohésion au sein même du matériau. Le talc, présent en grande quantité, semble jouer un rôle prépondérant dans la faiblesse de ce matériau composite. De plus, les résultats présentés au paragraphe 3.1 montrent que les défauts de cohésion apparaissent en des zones bien particulières de la pièce injectée. Pour cette raison, la suite de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'impact du talc sur les propriétés d'un compound PP/élastomère et l'effet des conditions de mise en œuvre.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4. Mise en évidence de l'impact d'un fort taux de talc sur les propriétés d'une pièce peinte

4.1. Préparation des échantillons

4.1.1. Formulation non chargée et préparation à 10 % de talc

Afin de pouvoir étudier l'influence du talc sur les différentes propriétés de notre compound PP/élastomère, le fabricant du PP-T30 nous a fourni une version non chargée que nous nommerons PP-T0. Une formulation à environ 10 % de talc a été réalisée par nos soins en introduisant, lors de la phase d'injection, 33 %m de PP-T30 et 66 %m de PP-T0. On constate dans le Tableau VI-2 que l'absence de talc permet naturellement à la densité de passer sous la barre de l'unité. Cette valeur proche de 0,9 est caractéristique des mélanges de polymère à base de polyoléfines lorsque ceux ci ne contiennent pas ou que peu de charges.

Tableau VI-2 Propriétés des PP-T0, PP-T10 et PP-T30.

	MFI [g.10min^{-1}]	Densité	Taux de matrice PP [%m]	Taux d'élastomère [%m]	Taux de charge [%m]
PP-T0	22	0,89	80	19 ± 0	< 1
PP-T10	15	1,05	70	20 ± 0	9,5 ± 0,5
PP-T30	12	1,14	45	22 ± 1	32,5 ± 0,5

4.1.2. Moulage par injection

De la même manière qu'au chapitre précédent, les pièces qui ont servi à cette étude comparative ont été obtenues par injection au Pôle Européen de Plasturgie à Oyonnax sur une presse Engel EM440 150T. L'injection s'est faite en nappe dans un moule de finition « poli miroir ». L'étude des effets croisés des paramètres de mise en œuvre et du taux de talc sur les propriétés morphologiques et de tenue peinture a été réalisée grâce à trois conditions d'injection définies dans le Tableau VI-3. La condition d'injection « standard » a été déterminée par l'opérateur de presse, telle qu'il convient généralement de mouler ce type de matériaux. Ainsi, le moule était maintenu à la température de 40 °C à l'aide d'un réchauffeur à eau et la vitesse d'injection ciblée était de 71 cm^3.s^{-1}. Avec ce réglage de vitesse, notre moule était rempli en 1 seconde. Ensuite, autour de ces paramètres d'injection que nous considérerons comme « standard », nous en avons sélectionné deux autres, relativement extrêmes. D'un côté, une injection « rapide », en 0,4 secondes dans un moule refroidi à 15 °C et à l'opposé, une injection « lente » en 10 secondes, dans un moule réchauffé à 90 °C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau VI-3 Détail des différents paramètres d'injection utilisés.

Type d'injection	T_{moule} consigne [°C]	T_{moule} mesure [°C]	Vitesse d'injection [$cm^3.s^{-1}$]	Temps d'injection équivalent [s]	$T_{fourreau}$ consigne [°C]
Rapide	15	19	171	0,4	200
Standard	40	42	70,3	1	200
Lente	90	92	7,6	9,9	200

Dans tous les cas, la température de consigne du fourreau de la vis était réglée à 200 °C.

De manière à ne pas affecter l'état des surfaces durant le transport des échantillons, ces derniers ont été conservés sans contacts les uns avec les autres comme présenté sur la Figure VI-11, dans une boite fermée.



Figure VI-11 Stockage des échantillons injectés.

4.1.3. Flammage

Les plaquettes injectées destinées à être peintes ont été flammées en accord avec les paramètres optimaux déterminés dans le chapitre précédent à l'aide du banc robotisé IPROS installé à Plastic Omnium Sigmatech. Ainsi, les débits d'air et de gaz ont été réglés respectivement à 343 $L.min^{-1}$ et 14,9 $L.min^{-1}$ pour obtenir un mélange air/gaz dans les conditions stœchiométriques. Le rapport d'équivalence φ vaut donc 1. Sauf mention contraire, la vitesse de déplacement du brûleur a été réglée à 1,2 $m.s^{-1}$ et la distance brûleur - surface fixée à 100 mm. Avant d'être flammées, les surfaces ont d'abord été délicatement nettoyées avec une lingette imbibée d'une solution d'alcool isopropylique (IPA). La mise en peinture a toujours été effectuée 10 minutes maximum après le flammage des surfaces.

4.1.4. Mise en peinture

Les échantillons ont été mis en peinture avec les mêmes produits que ceux utilisés dans le chapitre précédent. Le processus et les paramètres d'application sont les mêmes, exceptée l'épaisseur de la couche de base pigmentée qui a été revue à la baisse par rapport au chapitre précédent. Les essais de plot collé en traction avaient révélé que cette couche de peinture manquait de cohésion et pouvait rompre si les contraintes

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

devenaient trop importantes. L'épaisseur ciblée est maintenant de 10 µm. Les essais de tenue peinture ont été effectués au minimum 7 jours après application et cuisson du revêtement.

Le contrôle des épaisseurs de peinture a été effectué au microscope optique sur de fines coupes transversales des échantillons. Nous avons donc une épaisseur de primaire, de base et de vernis de respectivement 7 µm (± 0,5), 11 (± 2) et 31 (±2).

4.2. Influence du talc sur les propriétés du matériau

4.2.1. Effet sur les propriétés thermiques

L'effet de l'incorporation de talc sur les propriétés thermiques du mélange PP/EPDM a été déterminé par DSC, sous atmosphère inerte. Pour chaque matériau, un échantillon d'environ 4 mg a été pesé puis analysé. La Figure VI-12 (a) représente l'évolution des propriétés thermiques lors du refroidissement des échantillons. Chaque échantillon présente un pic exothermique qui traduit la cristallisation de la matrice de polypropylène. On constate cependant que ce pic de cristallisation n'intervient pas à la température en fonction du taux de talc dans le matériau. En effet, le PP-T0 qui ne contient pas de talc cristallise autour de 122 °C tandis que l'ajout de 10 %m de talc déplace cette transition de 6 °C vers les plus hautes températures. L'ajout de 30 %m de talc induit un décalage de près de 10 °C de la température de cristallisation ! La cristallisation anticipée du polypropylène lorsqu'elle se trouve en présence de talc peut s'expliquer par l'effet nucléant de cette charge minérale. Tout comme Samsudin, Ishak et al.[6] dans leurs travaux, de nombreux auteurs ont observé que l'arrangement en lamelles cristallines des molécules de PP était, non seulement modifié, mais aussi initié par les charges présentes dans le matériau[1,7–14].

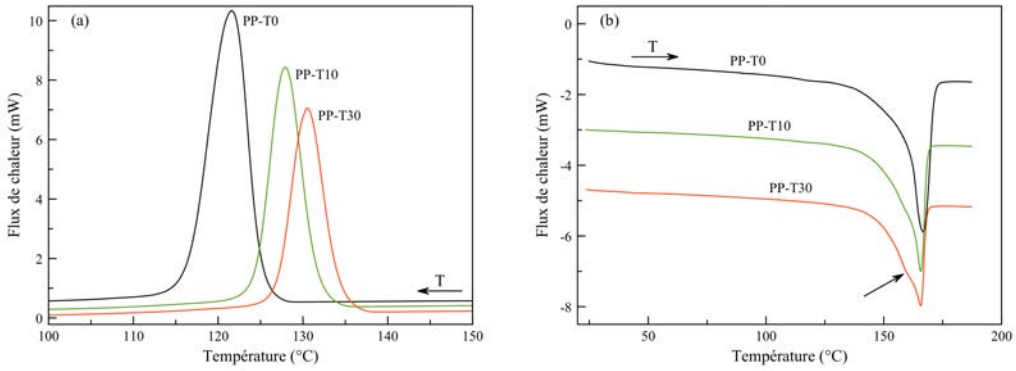


Figure VI-12 Courbes DSC de (a) 1ère descente et (b) 2nde montée en température. Vitesse de 10 °C.min-1.

Le taux de cristallinité de la matrice PP de nos échantillons a été calculé avec l'équation VI-3 :

$$\chi_c = \frac{\Delta H^{PP}_{mesuré}}{\phi_{m_{PP}} \times \Delta H^{PP}_{100\%\ cristallin}} \qquad \text{(VI-3)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Avec $\Delta H^{PP}_{mesuré}$ l'enthalpie de fusion (ou de cristallisation), correspondant à l'aire sous le pic (en J.g^{-1}), avec $\phi_{m_{PP}}$ la fraction massique de PP dans l'échantillon et avec $\Delta H^{PP}_{100\%\ cristallin}$ l'enthalpie théorique d'un PP 100 % cristallin[15]. On peut voir dans le Tableau VI-4 que le taux de cristallinité de la phase polypropylène se trouve considérablement augmenté en présence de talc. Ces observations viennent appuyer l'effet fortement nucléant des feuillets de talc. De plus, si on observe la Figure VI-12 (b) qui représente les pics de fusion de nos échantillons, on peut distinguer l'apparition d'un épaulement (signalé par une flèche) qui est de plus en plus évident à mesure que la fraction de talc augmente. Cet épaulement qui intervient quelques degrés avant le pic de fusion principal, qui lui reste inchangé, est la signature de la fusion d'une famille de cristaux moins stables.

Tableau VI-4 Propriétés thermiques du PP-T0, du PP-T10 et du PP-T30 mesurées par DSC. Vitesse de chauffe et de refroidissement de 10 °C.min^{-1}. Les Tf ont été mesurées sur la 2ème montée en température.

Matériau	T_{fusion} (pic) [°C]	ΔH_{fusion} [J.g^{-1}]	$T_{cristallisation}$ (pic) [°C]	$\Delta H_{cristallisation}$ [J.g^{-1}]	Xc de la phase PP [%]
PP-T0	167	74,8	122	70,3	31 ± 1
PP-T10	166	73,3	128	71,4	36 ± 1
PP-T30	166	54,6	131	53,1	41 ± 1

4.2.2. Effet sur les propriétés rhéologiques

L'influence du talc sur les propriétés rhéologiques du matériau a été évaluée en régime oscillatoire à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée, équipé d'une géométrie de type plan/plan, à la température de 190 °C et sous air. Les échantillons consistent en des disques de 25 mm de diamètre découpés à l'emporte-pièce dans des plaquettes injectées. Une fois que l'échantillon est fondu, l'écartement entre les plateaux est ajusté à 1 mm ± 50 µm. L'essai est lancé quand l'équilibre thermique est atteint.

Les échantillons ont dans un premier temps été sollicités à la fréquence de 1 Hz (6,28 rad.s^{-1}) avec une amplitude de déformation croissante. Cette analyse préliminaire est nécessaire pour déterminer le domaine linéaire de chaque matériau, là où les propriétés rhéologiques sont constantes quelle que soit la déformation. Cela correspond aux conditions de la loi de Hooke. En dehors de ce domaine linéaire, les propriétés rhéologiques ne sont pas constantes. Cela correspond généralement à un changement de morphologie, à une réaction chimique entre les composants ou encore à une dégradation induite par une déformation trop importante[16].

La Figure VI-13 (a) révèle des comportements rhéologiques très différents en fonction de la quantité de talc. En effet, il semble que le PP-T30 ne possède pas de domaine linéaire. Les propriétés rhéologiques de ce matériau sont très dépendantes de l'amplitude de la déformation, à l'inverse de celles du PP-T0 et du PP-T10. Le module élastique très élevé du PP-T30 aux faibles déformations indique un comportement semblable à celui d'un solide, qui tend à diminuer à mesure que l'amplitude de déformation augmente. Cela peut s'expliquer par l'existence, au repos, de contacts entre les particules de talc, rendus possibles par leur forte concentration. Ensuite,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

lorsque le mouvement, ou la contrainte, qui leur est imposé augmente, les interactions entre les particules de talc ne sont pas assez fortes pour résister et le réseau percolant se défait. Les particules s'alignent dans le sens du cisaillement. Par conséquent, le module élastique diminue et les propriétés se rapprochent alors de celles d'un matériau moins chargé. Ce type de comportement est typique des matériaux fortement chargés et peut parfois être caractéristique d'une mauvaise dispersion. Wang et Yu[17] sont témoins d'un effet en tous points similaire pour du PP chargé de $CaCO_3$ (carbonate de calcium). Ils constatent l'apparition de ce réseau percolant à partir de 20 %m de charges et évoquent un comportement thixotrope.

Comme il peut être observé sur la Figure VI-13 (b), le PP-T0 qui ne contient pas de talc présente un domaine linéaire large, qui s'étend jusqu'à environ 100 % de déformation. A 10 %m de talc, on remarque que ce domaine linéaire rétrécit quelque peu et il est possible de déterminer une amplitude de déformation critique de 20 %, au delà de laquelle le module complexe élastique chute de manière importante.

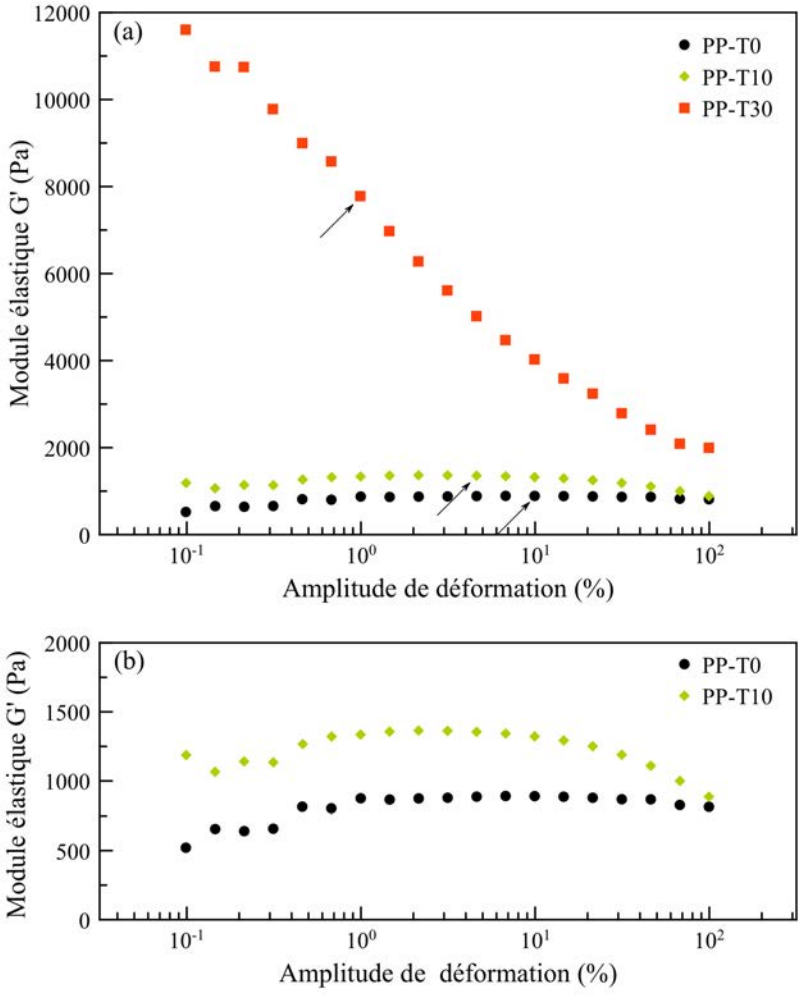


Figure VI-13 (a) Balayage en déformation à la fréquence fixe de 6,28 rad.s^{-1} du PP-T0, du PP-T10 et du PP-T30. (b) Zoom sur les courbes du PP-T0 et du PP-T10.

Les échantillons ont ensuite été soumis à une analyse fréquentielle, c'est à dire que cette fois ci l'amplitude de déformation a été fixée et qu'on a fait varier la fréquence entre 100 et 0,01 rad.s^{-1}. Pour les matériaux les plus fluides (c'est à dire qui opposent le moins de résistance à leur mise en mouvement) et aux plus faibles fréquences, le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

couple est tellement faible qu'il se situe en dehors de la gamme du capteur. C'est la raison pour laquelle toutes les courbes ne couvrent pas toute la gamme de fréquence. Par ailleurs, l'amplitude de la déformation doit être choisie comme appartenant au domaine linéaire viscoélastique de chaque échantillon. Conformément à la Figure VI-13, le PP-T0 et le PP-T10 ont été sollicités à respectivement 10 et 5 % de déformation. Le PP-T30 n'ayant pas présenté de domaine linéaire, la déformation a été fixée arbitrairement à 1 %.

La variation du module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence est présentée dans la Figure VI-14. D'abord, on constate que tous les échantillons possèdent un comportement rhéo-fluidifiant, où la viscosité diminue à mesure que la fréquence augmente. C'est le comportement classique des fluides pseudo plastiques comme le PP fondu. On remarque ensuite que la viscosité du PP augmente avec la concentration de talc. A 30 %m de talc, le module de la viscosité complexe est très nettement supérieur à celui du PP-T0 et il n'est plus possible de distinguer de plateau newtonien aux faibles fréquences. A la place, on assiste à une augmentation très importante de la viscosité complexe. Cela s'explique par la formation d'un réseau avec des interactions entre les particules de talc. Le même phénomène a été observé lors du balayage en déformation sur la Figure VI-13 (a). Cette conclusion est appuyée par les résultats de Jahani[18] qui constate un comportement similaire au delà de 30 %m de talc dans un PP homopolymère, tout comme nombre d'autres auteurs[17,19,20].

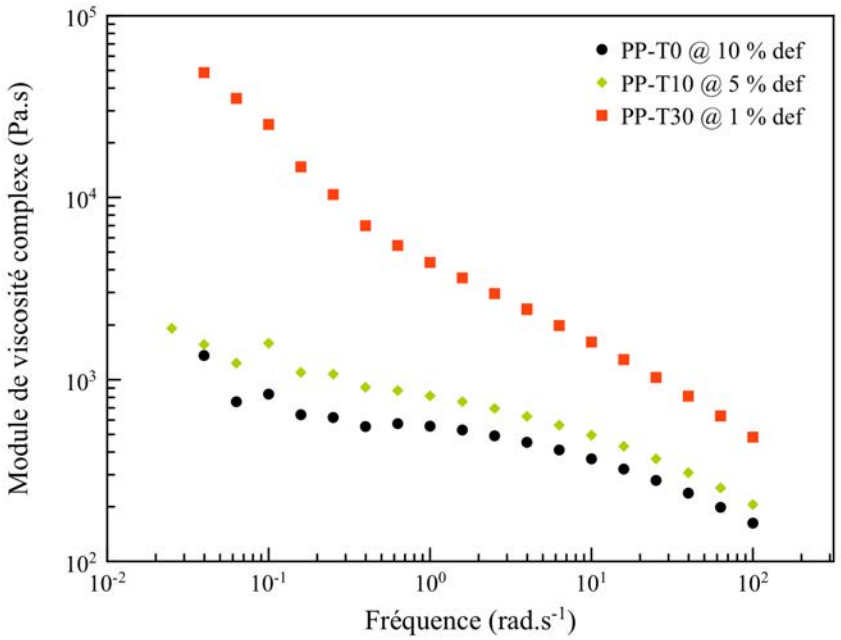


Figure VI-14 Balayage en fréquence du PP-T0, du PP-T10 et du PP-T30 à 190 °C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4.2.3. Effet sur la morphologie du matériau injecté

La morphologie de nos matériaux et l'impact du talc sur celle ci ont été étudiés à travers des observations au microscope électronique à balayage. Les échantillons observés ont été découpés dans des plaquettes injectées. L'obtention d'une surface d'observation lisse et nette a été rendue possible par un surfaçage à froid (-90 °C) à l'aide d'un microtome. Ensuite, afin de faire clairement ressortir la morphologie, la phase élastomère (EPDM) a été extraite par dissolution en plongeant l'échantillon durant environ 2 heures dans de l'heptane chauffé à 80 °C. La surface est ensuite rincée, séchée et finalement métallisée par une fine pellicule d'or pour en assurer la conductivité électrique.

Les clichés présentés dans la Figure VI-15 ont été réalisés dans l'épaisseur des échantillons à une distance de 1 mm environ sous la surface de la pièce. La morphologie du PP-T0 est tout à fait caractéristique de formulations de polypropylène modifiées choc, avec une phase continue de PP, la matrice, et une phase dispersée d'élastomère, en noir sur nos clichés. L'évolution de morphologie suite à l'introduction de 10 %m de talc n'est pas très prononcée. A l'inverse, le PP-T30, quand à lui, montre une morphologie qui semble tout à fait différente ! Comme attendu, les feuillets de talc sont fortement orientés dans l'axe de l'injection (parallèlement aux champs de cisaillement). Les domaines d'EPDM se sont allongés. Par ailleurs, il semble que la taille des domaines d'élastomère ait très nettement diminué. Globalement, la morphologie du PP-T30 évoque un mille feuilles avec une structure « feuilletée ».

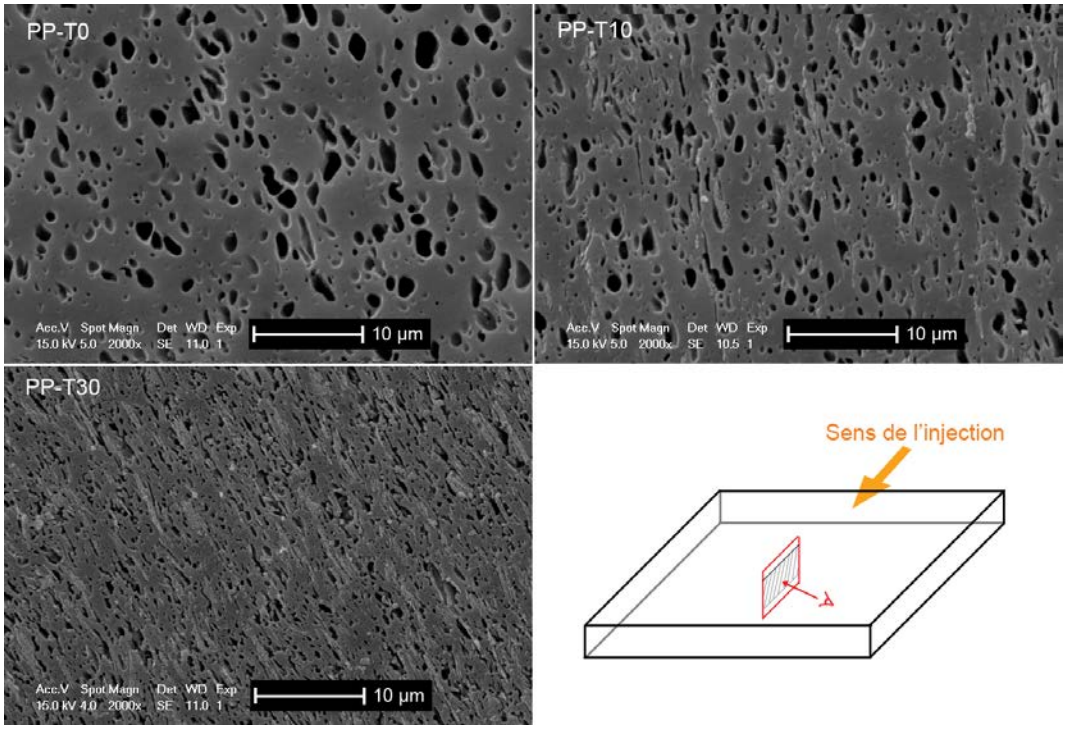


Figure VI-15 Clichés MEB dans la tranche des pièces injectées en PP-T0, PP-T10 et PP-T30. La phase d'EPDM a été extraite par une immersion de 2 h dans de l'heptane à 80 °C.

Afin de pouvoir quantifier cette évolution de la morphologie, les clichés ont été analysés à l'aide du logiciel ImageJ. Le logiciel attribue une ellipse à chaque zone

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

noire de l'image. Comme montré sur la Figure VI-17, les dimensions d'une ellipse se caractérisent par un petit diamètre (d) et un grand diamètre (D).

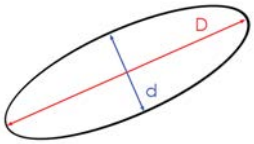


Figure VI-16 Schéma d'une ellipse.

On peut alors définir le rapport d'aspect RA d'après l'équation VI-4 :

$$RA = \frac{D}{d} \qquad \text{(VI-4)}$$

Des particules sphériques non déformées, donc de section circulaire, possèdent alors un RA de 1.

La Figure VI-17 représente toutes les particules observées sur les clichés MEB en Figure VI-15 disposées selon leur RA en fonction de leur grand diamètre. On constate effectivement que la présence de talc dans la matrice PP entraine une déformation des particules d'élastomère. Si cet effet est notable à 10 %m de talc, il est encore accentué à 30 %m.

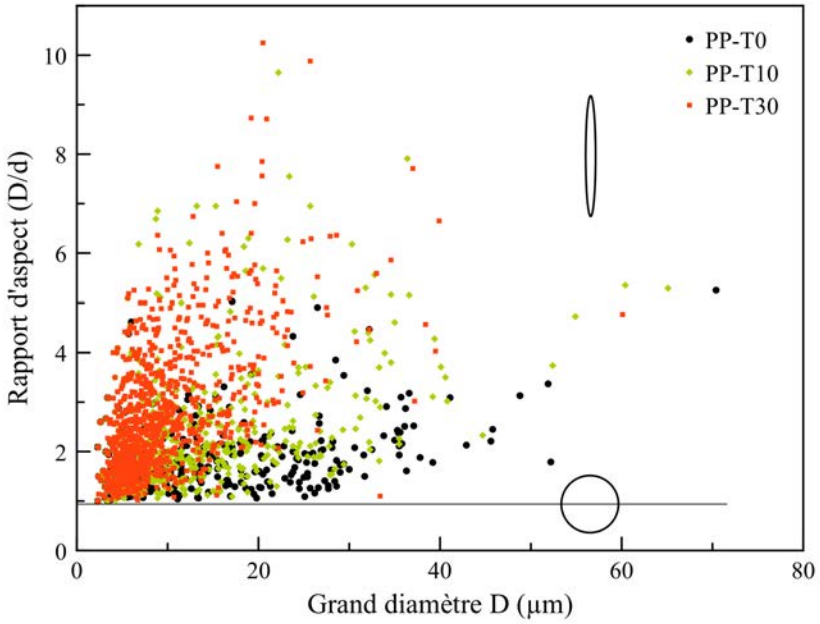


Figure VI-17 Rapport d'aspect des particules d'élastomère en fonction du plus grand diamètre.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

L'aire d'une ellipse s'obtient par l'équation VI-5 :

$$A = \pi \times \frac{D}{2} \times \frac{d}{2} \quad \text{(VI-5)}$$

La Figure VI-18 est un histogramme de la distribution de particules d'élastomère en fonction de l'aire de l'ellipse qui leur est associée. Comme cela a été constaté par Huneault[4] pour un mélange de PP, de copolymère éthylène-octène et de talc ou encore par Mehta, Mirabella et al.[21] pour un mélange de PP, d'EPR et de montmorillonite, nous assistons à une franche diminution de la taille des domaines d'élastomère lorsque la quantité de charges est augmentée.
Dans le chapitre 1 de ce rapport, nous avons vu quels sont les facteurs qui contrôlent l'équilibre entre la coalescence et la division des particules dispersées (et donc leur taille), dans un mélange de polymères non miscibles. Un de ces facteurs est le rapport de viscosité entre la matrice PP et la phase dispersée d'EPDM. La taille des domaines d'élastomère atteint ainsi un minimum lorsque le rapport des viscosités vaut 1 et si le rapport des viscosités s'éloigne de cette valeur, alors la taille des particules augmente.
Ce que nous observons pour nos matériaux peut ainsi être expliqué par ce phénomène. Les mesures rhéologiques réalisées ont révélé une augmentation de la viscosité en présence de talc et l'observation de la morphologie indique que celui ci se situe préférentiellement dans la matrice PP. L'épaississement de la matrice PP causé par le talc entraine une évolution du rapport des viscosités et donc une modification de l'équilibre entre coalescence et division des gouttelettes d'EPDM. Il s'ensuit donc un affinement de la morphologie, avec une meilleure dispersion de la phase élastomère.

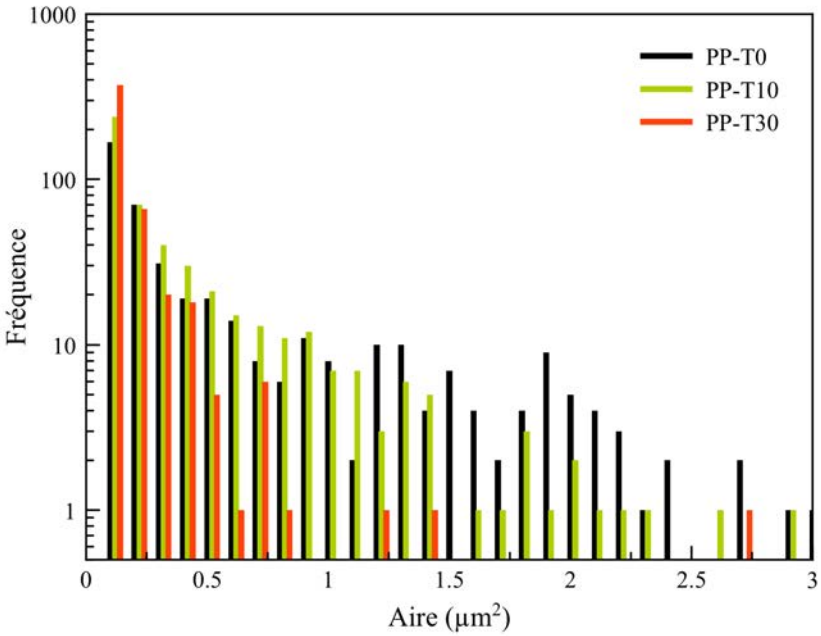


Figure VI-18 Distribution de taille de particules d'élastomère pour le PP-T0, le PP-T10 et le PP-T30.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

4.2.4. Effet sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de nos matériaux présentées dans le Tableau VI-5 ont été déterminées à 23 °C avec des éprouvettes injectées à 200 °C dans un moule régulé à 20 °C. Sans surprise, la présence de talc a pour effet d'augmenter de manière très nette le module de traction (module d'Young). Le talc est en effet couramment utilisé dans le but d'obtenir davantage de rigidité. Plusieurs études ont montré que la relation qui lie la rigidité au taux de charges consiste en une simple proportionnalité. Toutefois, jusqu'à environ 10 %m on peut observer une légère déviation de cette relation de proportionnalité[8,18,22,23]. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer cette déviation, comme la formation d'un réseau percolant de lamelles cristallines entre les particules de talc, un effet nucléant induit par le talc ou encore une modification de l'orientation de croissance des lamelles cristallines[24]. Les analyses thermiques présentées plus haut ont, dans notre cas, mis en évidence l'effet nucléant du talc, qui peut expliquer l'évolution de la rigidité.

Tableau VI-5 Propriétés mécaniques du PP-T0, PP-T10 et PP-T30, déterminées à 23 °C.

Matériau	Module de traction [MPa] (1 mm.min^{-1})	Contrainte au seuil [MPa] (50 mm.min^{-1})	Allongement à rupture [%] (50 mm.min^{-1})	Résilience au choc Charpy entaillé [kJ.m^{-2}]
PP-T0	1400 ± 25	23 ± 0,5	70 ± 7	10 ± 0,5
PP-T10	2400 ± 40	23 ± 0	57 ± 3	9 ± 0,5
PP-T30	3300 ± 30	23 ± 0	34 ± 3	13 ± 0,5

Nous n'observons pas de réelle évolution de la contrainte au seuil d'écoulement. Cela peut être expliqué par l'absence d'affinités entre les particules de talc et la matrice PP, ce qui ne permet pas le transfert des efforts.

On constate sur la Figure VI-19 une réduction de l'allongement à la rupture lorsque le taux de talc est augmenté. Ce phénomène est imputable à plusieurs facteurs :

- L'absence de liaison entre les feuillets de talc et la phase continue de PP qui ne permet pas de transmission des efforts
- La réduction de la proportion de PP dans la formulation, substituée par du talc.
- La création de points de concentration de contraintes à proximité des feuillets.
- La présence de talc « rigide » qui empêche, dans une certaine mesure, la déformation plastique de la phase continue de PP[10].

Les propriétés à l'impact du PP-T0 sont étonnement faibles pour un PP modifié choc, avec seulement 10 kJ.m^{-2} d'énergie absorbée et une rupture fragile. Il est possible de trouver un élément de réponse dans l'étude morphologique présentée au paragraphe 4.2.3 où l'on a souligné la présence de particules d'EPDM de taille importante. En effet, la quantité d'énergie absorbée lors d'un choc est liée à la capacité du matériau à :

- se déformer de manière plastique.
- disperser la fissure initiale dans plusieurs directions.

Or, une morphologie grossière avec des domaines élastomères de grande taille favorisera plutôt la propagation de la fissure au sein de la matrice PP, généralement fragile. Pour freiner la propagation de la fissure et ainsi augmenter la dissipation d'énergie, il est conseillé de complexifier son parcours. Cela peut être permis par

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

exemple en réduisant la taille des domaines d'élastomère ou en incorporant des charges. Weon et Sue[9] ont mis en évidence la complexification de la rupture d'une éprouvette de PP en présence de talc.

Ainsi, le rôle du talc dans l'amélioration des propriétés à l'impact constatée pour le PP-T30 est double :

- Sa présence favorise la diminution de la taille et une bonne dispersion des domaines d'élastomère[21].
- Sa présence complexifie la rupture de la matrice[9].

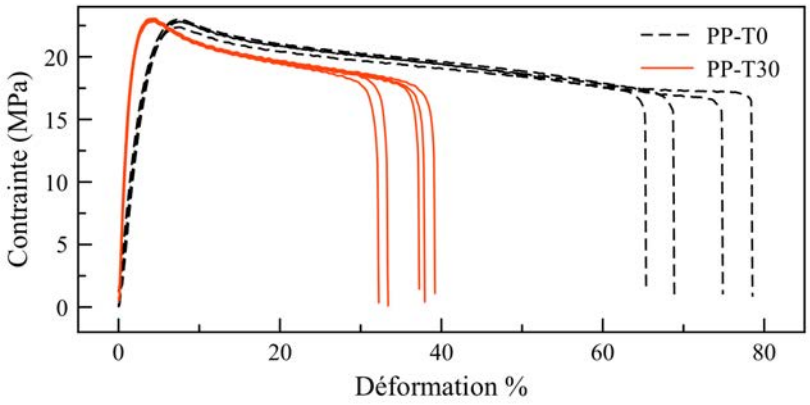


Figure VI-19 Courbes de traction du PP-T0 et PP-T30 obtenues à 23 °C et avec une vitesse de traction de 50 mm.min^{-1}.

4.3. Influence du taux de talc sur les propriétés de la pièce peinte

4.3.1. Essai du plot collé en traction

La quantification de la force de traction nécessaire à l'arrachement des plots collés a été réalisée selon le même mode opératoire et dans les mêmes conditions que celles définies dans le chapitre précédent pour l'étude de l'influence du flammage.

4.3.1.a. *Résultats et identification des faciès de rupture*

Les résultats des essais de traction des plots collés sont consignés dans le Tableau VI-6 et une partie des courbes de traction obtenues est présentée dans la Figure VI-20.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau VI-6 Résultats des essais de plot collé en traction.

Matériau	Mode injection	Charge max [N]	Type de rupture [%]			
			Adhésive substrat / peinture	RC-P	RC-SS	RC-TT
PP-T0	Standard	1200 ± 200	0	79	21	0
PP-T10	Standard	900 ± 100	0	68	8	24
PP-T30	Standard	600 ± 100	0	0	20	80

L'impact du talc présent dans le matériau apparaît assez clairement puisque la charge maximale supportée avant que le plot ne soit arraché diminue à mesure que la fraction de talc est augmentée. Elle vaut jusqu'à 1,5 kN pour le PP-T0 et chute de plus de moitié à 0,6 kN pour le PP-T30.

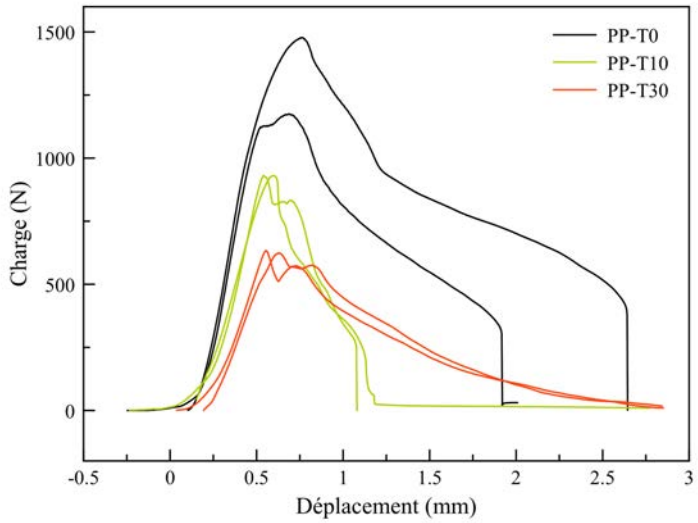


Figure VI-20 Exemples de courbes de traction de plots collés pour le PP-T0, le PP-T10 et le PP-T30. Vitesse de traction de 20 mm.min^{-1}, 20 °C.

Il a non seulement été constaté que la force maximale est dépendante du taux de talc mais que le mode de rupture est aussi fortement impacté. L'observation des plots et des pièces après l'essai a permis de qualifier de manière précise la localisation de la rupture. Il est important de préciser que tous les faciès de rupture rencontrés sont de type « cohésifs », c'est à dire que la rupture s'est toujours propagée au sein de la pièce thermoplastique, dans le substrat. Toutefois, il a été constaté que la profondeur à laquelle la rupture avait eu lieu pouvait varier, et ce, en fonction du taux de talc dans le matériau. Cela nous a donc amené à définir 3 modes de rupture cohésives distincts qui sont présentés ci dessous et dont un exemple est donné dans la Figure VI-21.

- Une rupture de type cohésive, prenant place dans le substrat en laissant sur le plot des traces d'aspect blanchâtre. Pour identifier la nature de ces traces, une analyse infrarouge du faciès côté plot (non présentée ici) a été réalisée. Cette analyse a identifié une polyoléfine de type PP ou copolymère d'éthylène-propylène. Les observations au MEB présentées plus loin dans ce chapitre sont venues confirmer la nature de ces traces. Il s'agit de la peau d'extrême surface mentionnée en début de chapitre dans le paragraphe 2.3,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

d'épaisseur micrométrique et composée essentiellement de matrice polypropylène. Ce faciès de rupture a donc été dénommé « Rupture Cohésive de la Peau » ou « RC-P ».

- Une rupture toujours de type cohésive mais intervenant plus profondément dans le support. L'analyse infrarouge a révélé la présence de polyoléfines mais surtout de talc avec un pic très intense à 1009 cm^{-1}, attribué à la liaison Si-O[25]. L'épaisseur de substrat résiduel sur le plot est cette fois comprise entre 50 et 200 µm. Ce faciès de rupture a été dénommée « Rupture Cohésive Sub-Surface » ou « RC-SS ».

- Une rupture encore cohésive mais assez particulière puisqu'elle se caractérise par la propagation de la fissure à travers toute la pièce, jusqu'à atteindre la surface de la face arrière. Le substrat se trouve donc littéralement « percé » d'un cône. Ce type de rupture a été dénommé « Rupture Cohésive à Travers Tout » ou « RC-TT ». Ce type de rupture est rendu possible par la déformation de la plaquette sous l'effet de la contrainte de traction, détaillé au paragraphe 4.3.1.b.

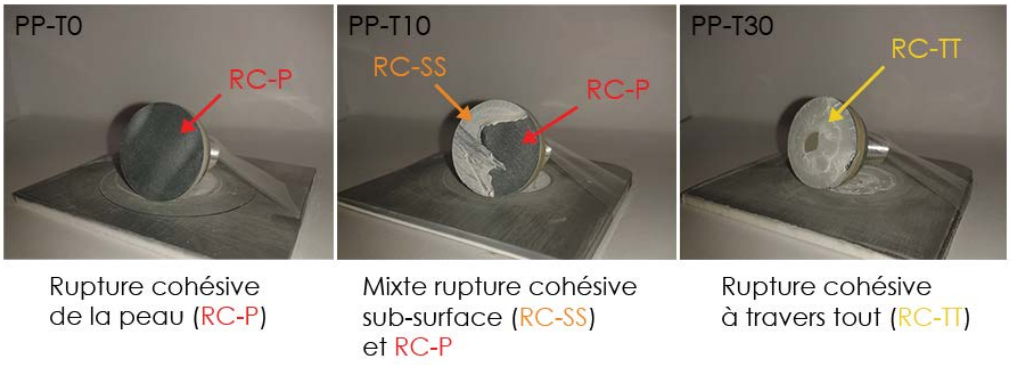


Figure VI-21 Exemples de plots arrachés, présentés sur leurs supports respectifs avec identification des différents modes de rupture cohésive rencontrés.

Pour chacun des plots, la proportion de chaque type de rupture a été évaluée (visuellement) puis moyennée. Les résultats sont consignés dans le Tableau VI-6. On remarque alors que seul le PP-T0 ne présente pas le moindre cas de rupture à travers tout (RC-TT) mais une fraction importante de rupture au niveau de la peau d'extrême surface (RC-P). C'est lorsque la fraction de talc est augmentée que l'on commence à voir apparaître le phénomène de RC-TT. De manière intuitive, ce changement de mode de rupture laisse entrevoir une faible cohésion du matériau, due à la faible adhésion entre le talc et la matrice PP et surtout favorisée par la forte orientation des particules de talc parallèlement à la surface.

4.3.1.b. *Limites de la technique*

La déformation en flexion de l'échantillon sous l'effet de la contrainte croissante lors de l'essai de traction influe sur la direction des sollicitations mécaniques au sein de l'assemblage collé. En effet, ce qui peut être négligé dans le cas de matériaux très résistants et à fort module élastique, comme les métaux, revêt dans notre cas une grande importance. La Figure VI-22 schématise la rupture de type RC-TT. On peut

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

observer que la contrainte de traction (flèche rouge, orientée verticalement) qui est également répartie sur la surface collée du plot entraine une déformation de l'échantillon. Cette déformation entraine localement la formation une nouvelle contrainte de traction (orientée horizontalement) qui se situe au niveau de l'incision. Cette incision dans le revêtement joue alors le rôle d'une amorce de rupture. Cette rupture se propage ensuite comme une déchirure le long du chemin de moindre résistance et fini par traverser intégralement l'échantillon.

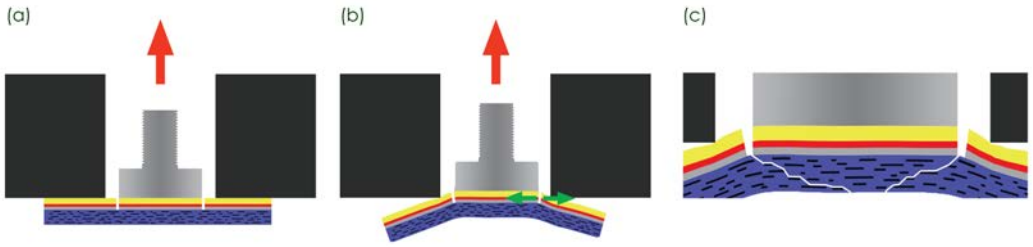


Figure VI-22 Représentation schématique de la rupture RC-TT de la sollicitation en traction d'un plot collé.

Il apparaît d'après la Figure VI-20 que la résistance à la déchirure est nettement inférieure pour les pièces injectées en PP-T30 que pour celles injectées sans talc. Le changement de sollicitation mécanique qui intervient pendant l'essai n'est donc pas favorable aux échantillons les plus chargés en talc et ne permet pas de quantifier de la même manière la résistance à l'arrachement de nos différentes formulations.

4.3.2. Développement de la méthode de plot collé en cisaillement

Nous avons vu que la sollicitation mécanique lors d'un essai de plot collé en traction pouvait évoluer en fonction de la déformation des supports. Une nouvelle méthode de sollicitation des interfaces a été proposée afin de permettre une comparaison de nos différents systèmes.

4.3.2.a. *Présentation de la méthode*

La méthode suivante est dérivée de la méthode du plot collé en traction, la différence réside dans le fait que l'effort appliqué au plot est une torsion. Par conséquent, la sollicitation qui en résulte au niveau des interfaces est en cisaillement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

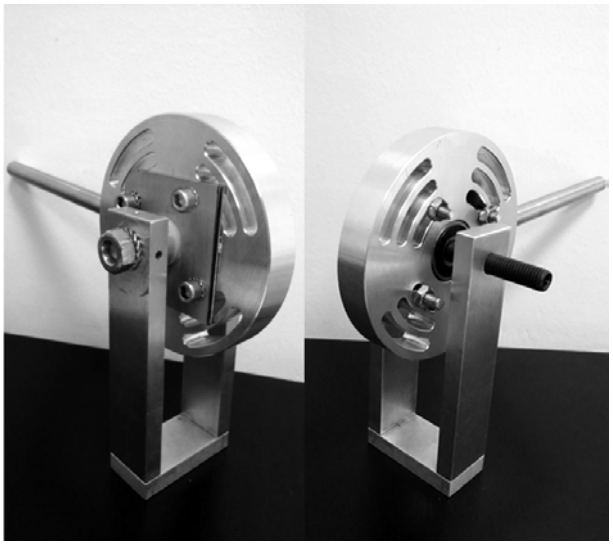


Figure VI-23 Clichés du montage de plot collé en cisaillement avec un échantillon.

Les plots d'aluminium sont collés sur le revêtement à tester de la même manière que pour l'essai en traction. L'échantillon est ensuite fixé sur un support métallique circulaire à l'aide de 4 vis. Le plot est immobilisé en rotation dans le support vertical à l'aide d'écrous de serrage hexagonaux et de rondelles à crans tel que montrés dans la Figure VI-23. L'application d'une force normale sur un bras de levier fixé au support circulaire transmet un couple au niveau du plot. La force appliquée sur le bras de levier est donnée par la cellule de charge de la machine de traction. Comme on peut le voir sur la Figure VI-24, la distance L entre le point d'appui et l'axe de rotation du dispositif varie en fonction de l'angle α imposé par la translation verticale du point d'appui, où la force F s'applique.

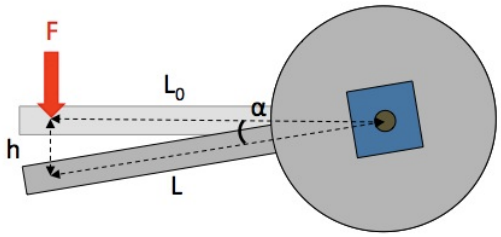


Figure VI-24 Schéma de principe du dispositif de sollicitation de plot collé en cisaillement.

Pour cette raison, le couple calculé à partir de la valeur de force renvoyée par la cellule de charge doit tenir compte de l'angle α. Par Pythagore, on obtient alors un couple « corrigé » exprimé par l'équation :

$$C = F \times \sqrt{h^2 + {L_0}^2} \qquad \text{(VI-6)}$$

Où F est la force mesurée (N), h la hauteur du point de levier où s'applique la force par rapport à sa position horizontale (mm) et L_0 la longueur initiale du bras de levier. Le couple induit donc un moment de torsion sur le système de plot collé et il en résulte la formation d'une contrainte de cisaillement, dans le plan parallèle à la surface du plot. La contrainte de cisaillement est proportionnelle à la distance par rapport à l'axe de torsion et se calcule par :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

$$\sigma_r = \frac{M_t}{I_G} \times r \quad \text{(VI-7)}$$

Avec M_t le moment de torsion, égal au couple C (N.mm), r la distance par rapport à l'axe (mm) et I_G le moment quadratique d'un disque en torsion donné par :

$$I_G = \frac{\pi \times D^4}{32} \quad \text{(VI-8)}$$

La contrainte de cisaillement est donc maximale au niveau de la périphérie du plot et l'angle de rotation total de l'éprouvette autour de l'axe du plot est calculé par :

$$Angle\ de\ rotation = \frac{180}{\pi} \times \operatorname{atan}\left(\frac{h}{L_0}\right) - \alpha_{initial} \quad \text{(VI-9)}$$

où $\alpha_{initial}$ est l'angle α que forme le bras de levier avec l'horizontale au moment où la sollicitation de l'assemblage débute.

4.3.2.b. *Limites expérimentales de la méthode*

La Figure VI-25 montre les courbes types de chacun de nos matériaux à 0, 10 et 30 %m de talc. L'interprétation de ces courbes demande un peu de recul vis à vis de la méthode employée. On voit par exemple pour le PP-T0 que l'éprouvette se désolidarise du plot plus tard, donc à un angle de rotation plus important, que pour les matériaux chargés en talc. Or, l'observation du déroulement de l'essai a montré qu'une partie de la rotation enregistrée provient en réalité du serrage des écrous de blocage du plot que nous pouvons apercevoir sur la Figure VI-23. De plus, il s'est avéré très délicat dans la pratique d'appliquer le même couple de serrage aux écrous pour tous les échantillons. Il n'est donc pas permis d'interpréter l'angle de rotation à rupture comme tel. Cela dit, la valeur de la contrainte de cisaillement maximale, atteinte au moment de la rupture, reste indépendante de cette problématique de serrage. Plusieurs solutions ont été envisagées pour palier à cette question de serrage non reproductible comme par exemple le perçage du plot pour permettre le passage d'une goupille ou encore le blocage par des vis pointeau, interdisant la rotation vis à vis du support. Malheureusement, aucune de ces solutions n'a été convaincante, en partie due à la plasticité des plots en aluminium qui ont rompu avant l'assemblage testé. Une solution peut être d'usiner les plots dans un métal plus résistant ou d'augmenter le diamètre de la partie filetée pour réduire les efforts.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

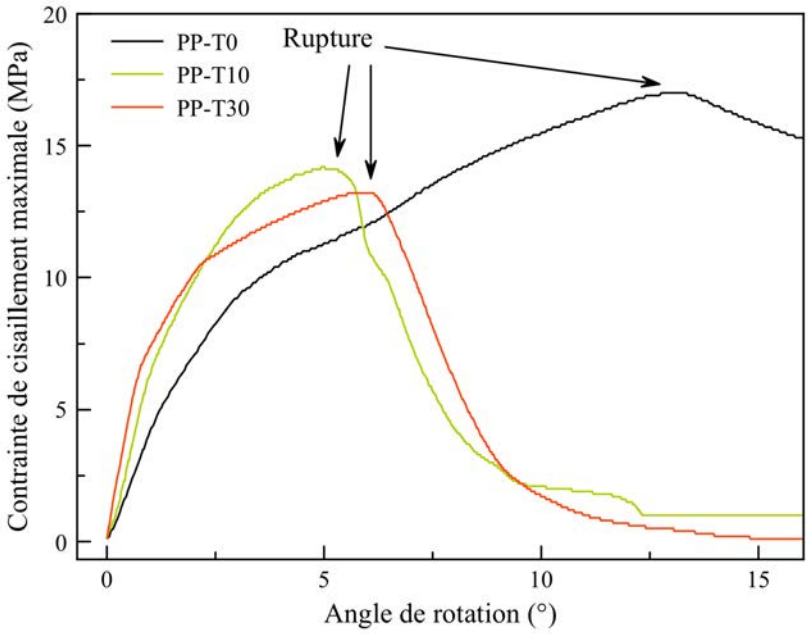


Figure VI-25 Exemples de courbes de plots collés sollicités en cisaillement obtenues pour le PP-T0, le PP-T10 et le PP-T30. Vitesse angulaire moyenne de 80 degrés.min^{-1}, 20 °C.

4.3.2.c. *Résultats et faciès de rupture à différents taux de talc*

Pour les raisons évoquées ci dessus, nous ne considérerons seulement que la contrainte de cisaillement atteinte sur le pourtour du plot (où elle est maximale) et aux faciès de rupture. Ces résultats sont consignés dans le Tableau VI-7 où on peut constater que l'ajout de talc a pour effet de diminuer la contrainte de cisaillement à la rupture.

Tableau VI-7 Résultats des essais de plot collé en cisaillement, à 23 °C

Matériau	Mode injection	Contrainte de cisaillement max à la rupture [MPa]	Type de rupture [%]			
			Adhésive	RC-P	RC-Film	RC-SS
PP-T0	Standard	15,5 ± 1	0	100	0	0
PP-T10	Standard	14 ± 0,5	0	5	95	0
PP-T30	Standard	13 ± 0,5	0	0	0	100

Cependant, l'amplitude de cette diminution reste assez faible et vraiment moins marquée que ce qui avait été observé par la méthode en traction. Il s'agit ici encore d'une question d'orientation puisque comme schématisé dans la Figure VI-26, lors d'une sollicitation en cisaillement, l'alignement des feuillets de talc est tel que la fraction de la surface qu'il occupe dans le plan (y,z) est nettement moins importante que celle qu'il occupe dans le plan (x,y), plan vu par la sollicitation en traction. C'est la raison pour laquelle la contrainte à la rupture mesurée par la méthode en cisaillement est impactée dans une moindre mesure par le taux de talc.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

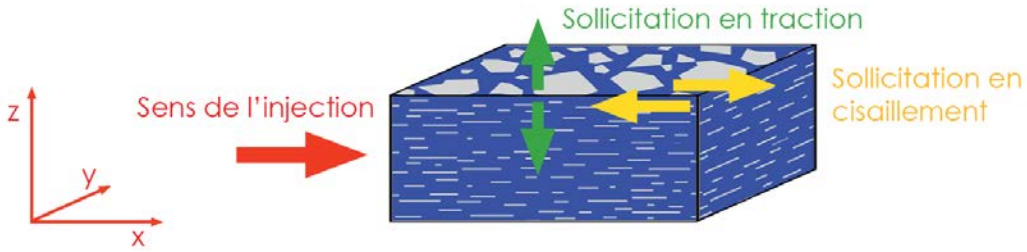


Figure VI-26 Schématisation des sollicitations en traction et cisaillement vis à vis de l'orientation des feuillets de talc.

Tout comme pour la sollicitation des plots en traction, on observe 3 faciès de rupture bien différents dont un exemple est présenté dans la Figure VI-27. L'étude de la surface des plots arrachés pour le PP-T0 a révélé la présence d'une peau similaire à celle observée pour le PP-T0 suite à la sollicitation en traction. Il s'agit d'une rupture cohésive du substrat au niveau de la peau de PP, d'épaisseur micrométrique et localisée à l'extrême surface de la pièce injectée (RC-P). A 30 %m de talc, on assiste encore une fois à une rupture de type cohésive, dans le substrat, avec un aspect plutôt homogène. Ce faciès de rupture est nommé RC-SS. Les échantillons à 10%m de talc ont aussi présenté une rupture de type cohésive de quelques microns dans l'épaisseur du substrat. Cependant, la surface de rupture est plus complexe et se caractérise par un aspect feuilleté, ce type de rupture est nommé RC-Film. Il s'agit d'un comportement intermédiaire, où les champs de cisaillements parviennent à faire glisser les une par rapport aux autres des couches constituées de matrice PP et de domaines d'EPDM allongés, certainement favorisé par la présence de talc.

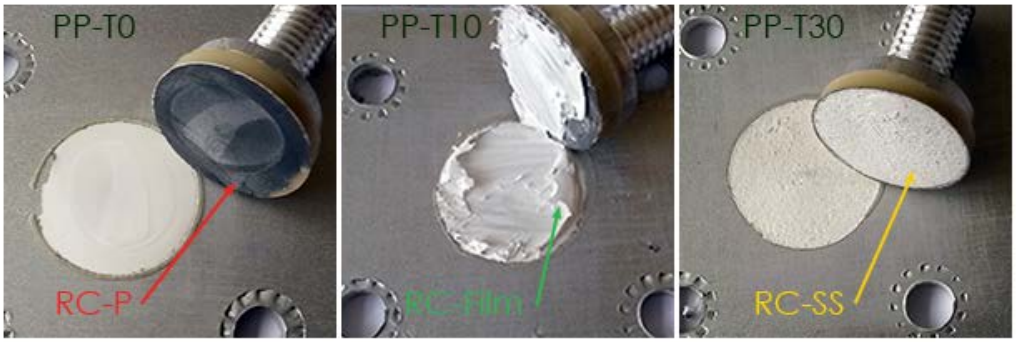


Figure VI-27 Exemples de plots arrachés en cisaillement, présentés sur leurs supports respectifs avec identification des différents modes de rupture cohésive rencontrés.

4.3.2.d. *Mise en évidence de deux modes de rupture par la méthode en cisaillement (MEB)*

Les clichés réalisés au microscope électronique à balayage de la surface des plots à 0 et 30 %m de talc ont mis en évidence de manière très claire la différence entre les 2 modes de rupture. On observe pour le PP-T0 une quantité de fibrilles d'un diamètre compris entre 0,1 et 0,3 µm et très fortement étirées. Il est aussi possible de distinguer un second type de particules allongée, plus larges cette fois ci avec un diamètre compris entre 1 et 4 µm correspondant aux nodules d'EPDM. Le cliché pour le PP-T30 quand à lui révèle aussi la présence de matière déformée mais d'un ordre de grandeur bien plus élevé. On distingue aussi quelques feuillets de talc de grande dimension. Encore une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

fois, ces derniers semblent vierges de tout polymère, confirmant le manque d'affinité avec la matrice PP ou avec l'EPDM.

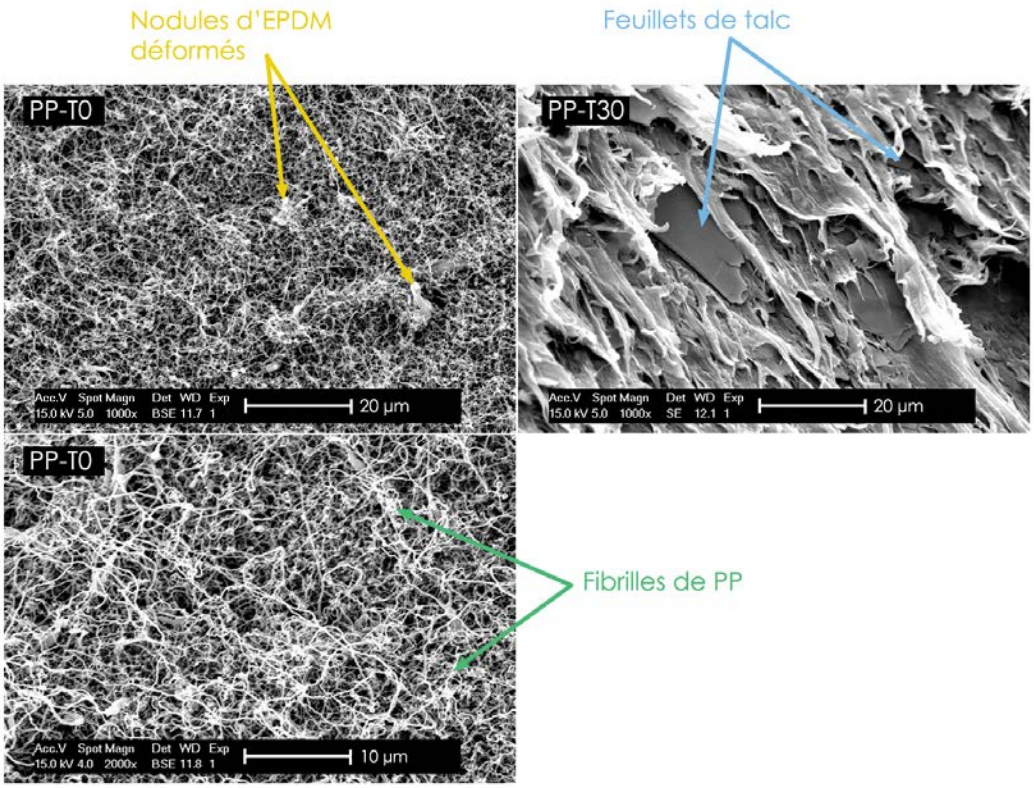


Figure VI-28 Clichés MEB des surfaces de rupture de plots collés sollicités en cisaillement, vue du côté du plot.

5. Les effets croisés des conditions d'injection et d'un fort taux de talc

L'influence du procédé d'injection sur la résistance du matériau a été évaluée par les méthodes de plot collé en traction et en cisaillement. Pour cela, deux configurations d'injection qui pourraient être considérées comme peu adaptées ont été choisies, de part et d'autre de la configuration standard. La Figure VI-29 correspond à la sollicitation des plots en traction. Il apparaît qu'une injection rapide dans un moule froid est plus favorable qu'une injection lente avec un moule maintenu à 90 °C puisque les faciès de rupture présentent une majorité de type RC-P et que la proportion de rupture « à travers tout » est nettement moins importante. La valeur de charge maximale à la rupture indique la même tendance avec toutefois un écart type important.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

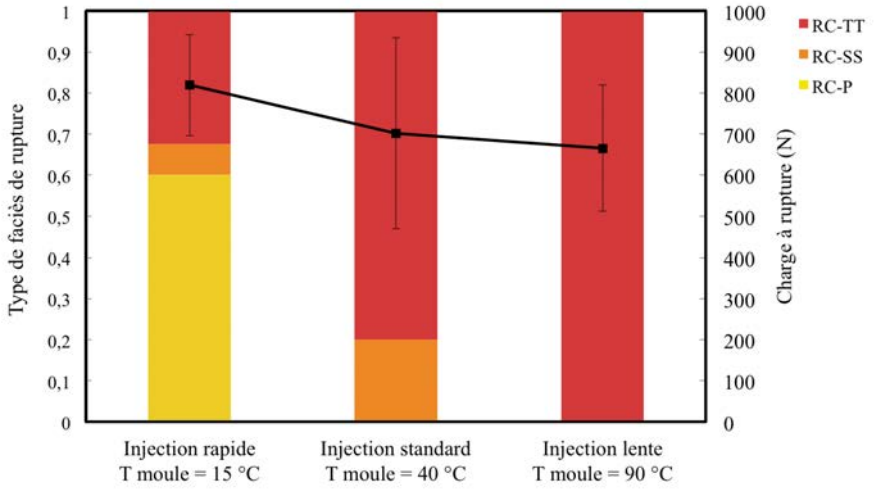


Figure VI-29 Evolution du type de faciès et de la charge à rupture en traction pour le PP-T30 en fonction des conditions d'injection.

Des auteurs ont étudié l'influence des paramètres d'injection sur les propriétés mécaniques des pièces en polyoléfines chargées[8]. Par exemple, la température du moule et la vitesse d'injection vont déterminer l'épaisseur de la gaine solide, cette couche de matière solidifiée qui se forme lorsque le front de polymère arrive au contact des parois du moule. Dans le cas d'une injection très rapide (0,4 secondes), le polymère n'a pas forcément le temps de commencer à se solidifier au contact des parois, aussi froides soient-elles. Nous assistons alors seulement au dépôt d'une peau de polypropylène de quelques microns d'épaisseur, peau que l'on retrouve sur l'envers du plot après son arrachement. La configuration avec une vitesse d'injection lente n'a été possible qu'en augmentant sensiblement la température du moule. En effet, lorsque le moule est trop froid, la matière se fige avant le remplissage complet du moule et donne lieu à des pièces incomplètes. Toutefois, avec une injection aussi lente (10 secondes), la cristallisation du matériau a lieu tandis que le polymère est encore en mouvement, soumis à des champs de cisaillement. Précédemment, nous constations l'effet nucléant ainsi que la forte orientation des particules de talc. De plus, Choi et Kim[1] ou plus récemment Fiorentino, Fulchiron et al.[26] ont constaté la croissance des lamelles cristallines de manière perpendiculaire au talc. Mais, dans notre configuration d'injection lente, la croissance des lamelles a lieu au sein d'un champ de cisaillement, si bien que ces dernières s'orientent le long de l'orientation d'injection, comme proposé dans la Figure VI-30. L'aspect mille-feuilles du matériau est alors d'autant plus important car il existe non seulement à l'échelle macroscopique avec l'alignement des particules de talc mais aussi à l'échelle moléculaire avec l'orientation des lamelles cristallines.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

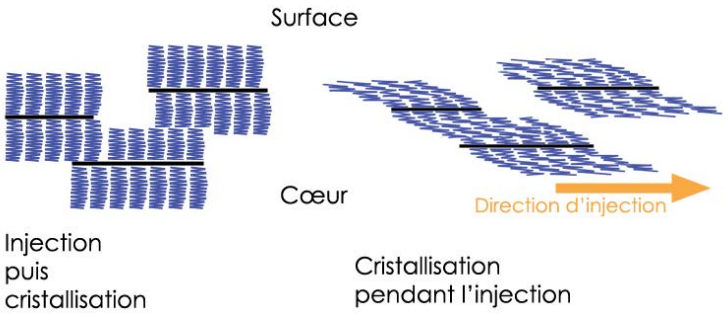


Figure VI-30 Schématisation de l'orientation cristalline sous l'effet du cisaillement induit par l'injection.

L'effet des conditions d'injection n'a malheureusement pas pu être mis en évidence par la méthode de plot collé en cisaillement, comme en atteste la Figure VI-31.

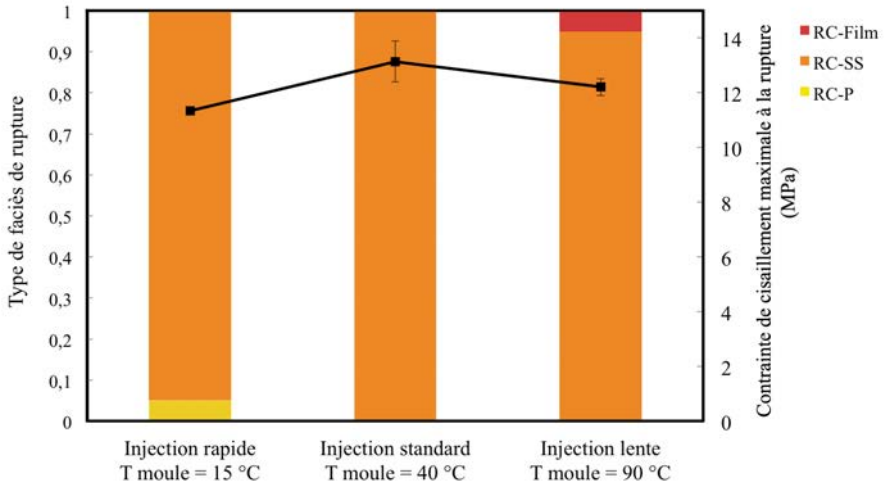


Figure VI-31 Evolution du type de faciès et de la contrainte maximale à rupture en cisaillement pour le PP-T30 en fonction des conditions d'injection.

6. Impact du talc sur la sensibilité de la surface au flammage

6.1. Effet du taux talc sur la mouillabilité de la surface

L'influence du pourcentage de talc sur la mouillabilité de la surface avant flammage et avant mise en peinture a été évaluée par des mesures d'angle de contact de l'eau. On constate sur la Figure VI-32 que l'angle que forme la goutte d'eau sur la surface n'est pas impactée par la présence de talc dans le matériau. Ces observations confirment le fait que le talc ne se situe pas à l'extrême surface de la pièce, mais qu'il est sous jacent. Cependant, on observe une différence significative de l'angle de contact de l'eau lorsque les échantillons ont été préalablement flammés. La présence de talc semble donc avoir un impact non négligeable sur la mouillabilité de la surface après flammage puisque sa présence dans le matériau augmente l'efficacité du traitement par la flamme. La question est de savoir si cette augmentation de mouillabilité provient du fait que des feuillets de talc ont été révélés à la surface ou

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

alors s'il s'agit d'un effet indirect provoqué par celui ci. Le talc est plutôt connu comme étant hydrophobe à cause de sa faible énergie de surface et d'un angle de contact de l'eau qui se situe aux alentours de 80 à 90 degrés[27,28]. Bien qu'hydrophobe, il reste quand même toujours plus hydrophile que la surface du PP !

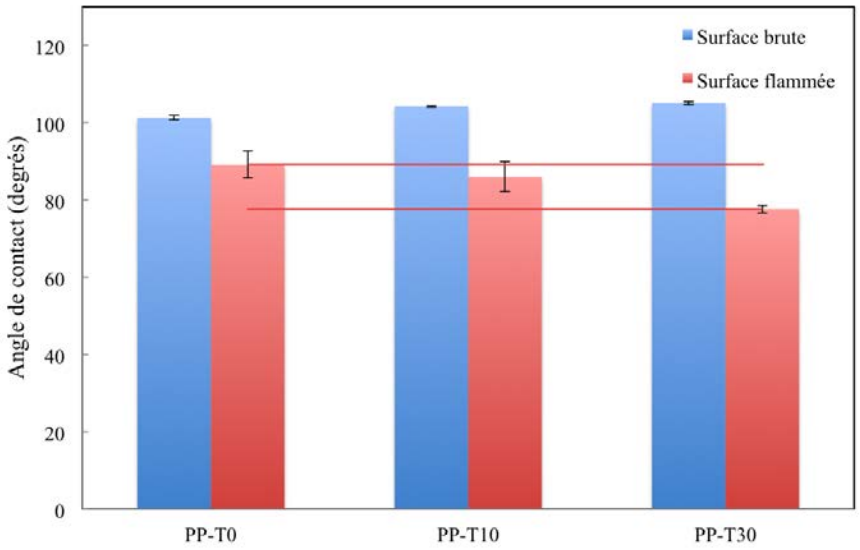


Figure VI-32 Angle de contact de l'eau sur les surfaces de pièces injectées en configuration « standard » avant et après traitement par la flamme (V = 1,2 m.s^{-1}, H = 100 mm, Rapport eq. = 1).

6.2. Effet du flammage sur l'aspect de la surface

Les clichés de la surface réalisés au microscope électronique à balayage avant et après flammage présentés dans la Figure VI-33 indiquent que l'action de flammer entraine une modification de l'aspect sans pour autant mettre à nu les particules de talc. Cette observation infirme donc l'hypothèse de la présence de talc en surface qui aurait un effet direct sur la mouillabilité. A l'inverse, il semble que la pellicule de polymère qui se trouve à la surface subisse une réorganisation dans l'espace. De plus, ce phénomène est d'autant plus accentué que la vitesse de passage de la flamme est lente, c'est à dire que le temps d'exposition de la surface à la flamme est plus grand. On constate une homogénéisation de la topographie de surface et les détails semblent adoucis lorsque la pièce est « sur-flammée ». Il peut s'agir d'une libération à l'échelle moléculaire des contraintes accumulées lors de la mise en œuvre. Cette réorganisation est favorisée par l'apport calorifique de la flamme, permettant une grande mobilité moléculaire. Les modifications de rugosité ainsi constatées peuvent donc expliquer pourquoi le matériau contenant du talc, à 10 ou à 30 %m voit sa mouillabilité augmenter davantage que celui n'en contenant pas.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

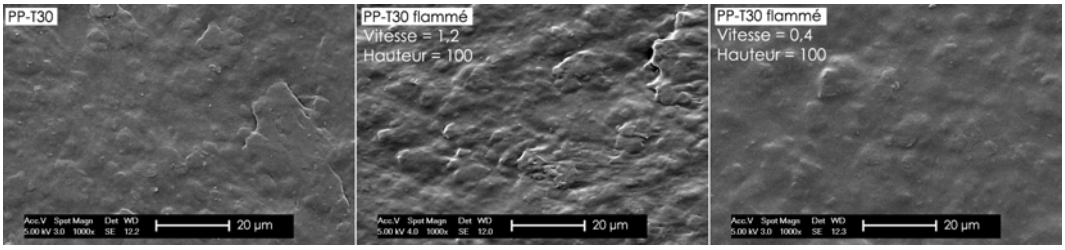


Figure VI-33 Clichés MEB de la surface d'une pièce injectée en PP-T30, brute et après traitement par la flamme (Rapport eq. = 1, vitesse en $m.s^{-1}$ et hauteur en mm).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

7. Amélioration de l'interface talc/matrice en vue de favoriser la tenue peinture

Il a été constaté que lorsque le matériau est injecté puis peint, la forte anisotropie des propriétés entraine une propension de la matière à délaminer. Les essais de résistance du revêtement réalisés par la méthode du Karcher et du plot collé ne présentent généralement pas de rupture à l'interface surface/peinture mais presque toujours une rupture au cœur même de la pièce. On appelle cela une rupture cohésive. Cependant, l'étude a montré que cette fragilité pouvait être en partie expliquée par un manque d'adhésion entre les charges minérales et la matrice polymère. Les effets de cette faible adhésion sont d'autant plus marqués lorsque les charges sont toutes alignées dans le même sens, comme c'est le cas en surface des pièces moulées par injection. Plusieurs pistes ont été envisagées afin de palier à ce point, parmi lesquelles l'introduction de charges au facteur de forme = 1, une étude plus précise des conditions d'injection ou encore la compatibilisation charge/matrice. C'est l'étude de cette troisième piste qui est présentée ici. Nous y évaluons l'effet de l'introduction de polymères fonctionnalisés avec de l'anhydride maléique sur les propriétés rhéologiques dans un premier temps puis mécaniques.

7.1. Présentation de polyoléfines greffées anhydride maléique

L'anhydride maléique est la forme déshydratée de l'acide maléique. Cette molécule est appréciée dans le secteur des polymères pour la réactivité chimique que lui confèrent ses doubles liaisons. Elle peut jouer le rôle de modifiant choc, d'agent de couplage ou de compatibilisant. Pour cette dernière raison, on retrouve souvent l'anhydride maléique greffé à des macromolécules de type polyoléfines comme le PP[23, 29, 30], le PE[31], l'EPR[32,33], l'EOC[34] ou encore le SEBS[35-37].

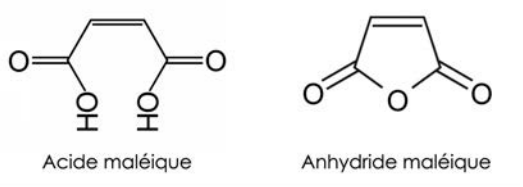


Figure VI-34 Molécules d'acide maléique et de son anhydride

Le greffage sur les polyoléfines peut s'obtenir par voie fondue lors du passage en extrudeuse ou bien en solution[38]. Le mécanisme de greffage sur le PP est détaillé dans l'équation VI-1. Le radical issu de la décomposition par la chaleur du peroxyde[39,40] capte un atome d'hydrogène sur le carbone tertiaire de la chaîne alkyle. Deux cas de figure sont possibles :

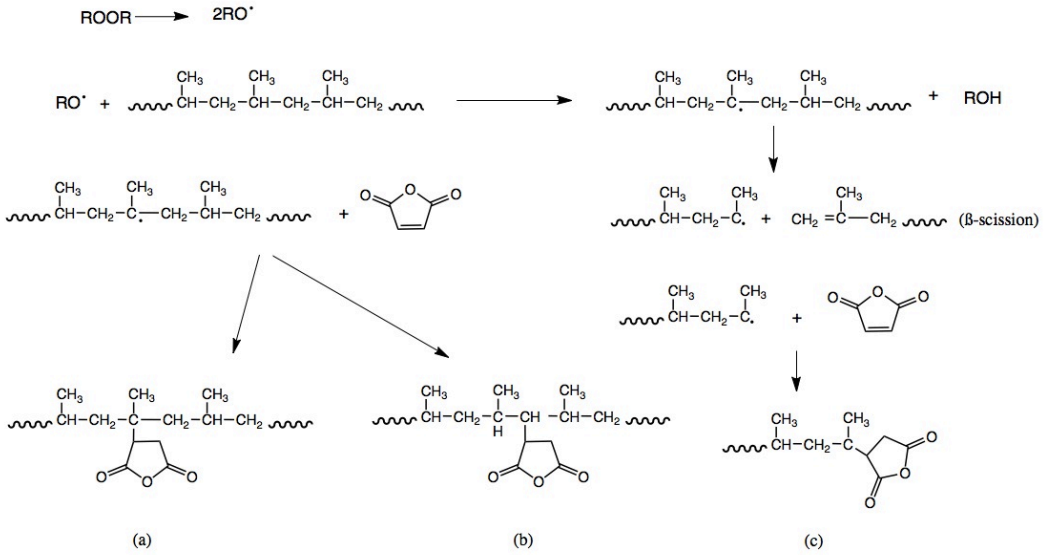
- Si le site macroradicalaire est à proximité d'une molécule d'AM on peut assister au greffage de celle ci sur la chaîne alkyle au niveau de carbone tertiaire ou du carbone secondaire (exemples a et b dans l'équation VI-1).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

- Si le site n'est pas à proximité d'une molécule d'AM, alors on assiste dans un premier temps à la β-scission de la chaîne alkyle, puis au greffage de l'AM sur le radical en bout de chaîne (exemple c).

Mécanismes de greffage de l'anhydride maléique sur le PP

(VI-1)



Machado, Covas et al.[41] ont montré que le taux de greffage n'est pas dépendant de la technique utilisée mais plutôt de la nature de la molécule lui servant de support. Nous avons vu dans la première partie de ce rapport, au chapitre I, que toutes les polyoléfines ne réagissent pas de la même manière lorsqu'elles rencontrent des radicaux libres. Le polyéthylène va principalement se brancher et réticuler tandis que le polypropylène va subir des coupures de chaînes par le mécanisme de β-scission[42]. Le taux de greffage des fonctions AM sur le PP est limité par la dégradation induite par le peroxyde et de fait, la viscosité du polymère diminue considérablement à mesure que le taux de greffage augmente. Dans le cas du polyéthylène, c'est l'apparition d'une fraction insoluble correspondant à la réticulation des chaînes qui limite le greffage. Dans un copolymère d'éthylène et de propylène, le taux de greffage que l'on peut atteindre est dépendante du rapport E/P[41].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

7.2. Extrusion des mélanges

Pour cette dernière étude, deux polymères greffés d'anhydride maléique ont été utilisés. Un polypropylène homopolymère et terpolymère styrénique d'éthylène butène, le SEBS. On remarque dans le Tableau VI-8 que le PPgMA possède un indice de fluidité très élevé. Cela témoigne de la coupure de chaînes par β-scission opérée par le peroxyde au moment de l'opération de greffage de l'AM.

Tableau VI-8 Propriétés des polymères greffés AM employés.

	Nom commercial	Fraction d'anhydride maléique [%m]	MFI [g.10min^{-1}] (2,16 kg, 230 °C)	T_{fusion} [°C]	T_g [°C]
PPgMA	Exxelor PO1020	0,5 – 1[43–45]	430	162	-
SEBSgMA	Kraton FG 1901	1,7 – 2[45–48]	3,2[49]	-	-53 (EB) 85 (S)[48]

Les mélanges de PP-T30 et de plusieurs polyoléfines greffées d'anhydride maléique ont été réalisés à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotative Clextral EV025. Les vis possèdent un rapport L/D de 48 et un profil optimisé pour favoriser le malaxage et la dispersion de charges avec des blocs de malaxage et de recirculation. Les mélanges ont été extrudés selon les mêmes réglages et sous atmosphère inerte avec circulation d'azote. La température consigne est de 200 °C, la vitesse de rotation des vis est de 300 tours.min^{-1} et le débit d'alimentation est de 8 kg.h^{-1}. En sortie de filière, les joncs de polymère sont refroidis dans un bain d'eau à température ambiante puis granulés. L'anhydride maléique est connu pour sa grande affinité avec les métaux[50,51].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

7.3. Influence de l'introduction de PO-g-MA au PP-T30

7.3.1. Propriétés rhéologiques des mélanges

L'impact du PPgMA et du SEBSgMA sur le mélange a été observé à travers l'évolution des propriétés rhéologiques des mélanges à l'état fondu.

7.3.1.a. *Influence du PPgMA sur la stabilité du PP-T30*

Nous avons vu au début du chapitre que contrairement aux PP plus modestement chargés en talc, le PP-T30 ne possède pas de domaine linéaire (gamme de déformations où le module élastique complexe est indépendant de la déformation).

La Figure VI-35 montre que l'ajout de 1,5 %m de PPgMA fait apparaître un domaine linéaire. Ce domaine linéaire s'étend de 0,1 à environ 5 % de déformation. Cette différence très claire de comportement peut s'interpréter d'un point de vue physique. Le réseau percolant de talc qui a été constaté pour le PP-T30 semble ne plus exister en présence de PPgMA. Aux plus grandes déformations nous pouvons constater que le G' des mélanges à 1,5 et 3 %m de PPgMA est supérieur à celui du PP-T30. Cela traduit alors davantage d'interactions dans le matériau. Il semble donc que le PPgMA soit capable de limiter l'écoulement de la matière. Ceci va dans le sens d'un effet compatibilisant, où l'affinité de l'anhydride maléique pour les charges minérales permet un enrobage des feuillets de talc par le PPgMA et sa miscibilité avec la matrice de PP assure une réponse à la sollicitation plus homogène.
Par ailleurs, il est interessant de constater que la courbe à 1,5 %m de PPgMA et celle à 3 %m de PPgMA sont comme « inversées ». Ceci signifie qu'il existe plus d'interaction avec 3 % de PPgMA qu'avec 1,5 ou 15 %m. A 15 %m, la quantité de PPgMA est certainement trop importante et l'effet observé à 3 %m est masqué par la petite taille des molécules du PPgMA. (Nous observerons une attitude similaire avec le MFI dans la Figure VI-39.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

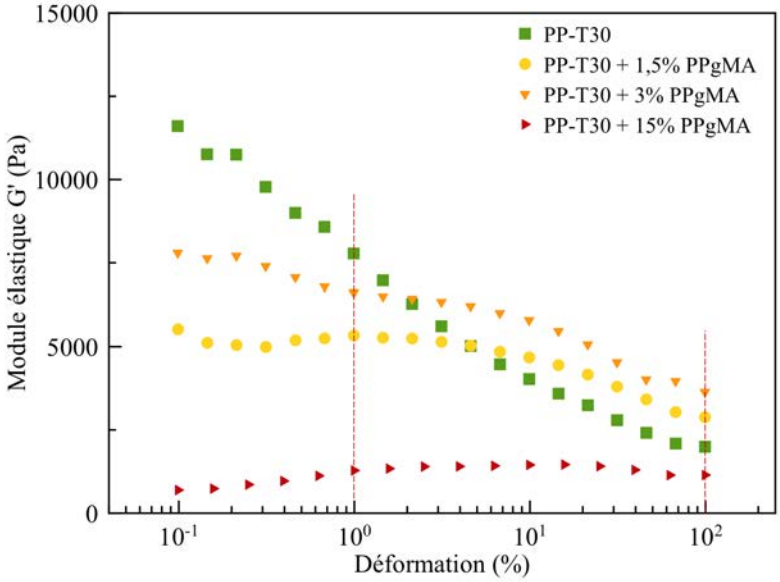


Figure VI-35 Balayage en déformation du PP-T30 additionné de PPgMA. Sous azote, à 190 °C et fréquence de 1 Hz.

7.3.1.b. *Influence du PPgMA sur la viscosité du PP-T30*

La Figure VI-36 montre la variation du module de la viscosité complexe pour le PP-T30 et les mélanges avec du PPgMA, mesuré avec une déformation de 1 %. Le comportement est évidemment rhéofluidifiant et :

$$|\eta^*_{15\ \%m\ PPgMA}| < |\eta^*_{3\ \%m\ PPgMA}| < |\eta^*_{1,5\ \%m\ PPgMA}| < |\eta^*_{PP-T30}|$$

Ceci s'explique par un effet de dilution étant donné la très faible viscosité (ou la grande fluidité) du PPgMA, son MFI est de 430 g.10min^{-1}. La petite taille des macromolécules de PPgMA entraine une diminution de la densité d'enchevêtrement et facilite l'écoulement du matériau. Attention, ceci n'est seulement valable qu'aux petites déformations puisque nous avions vu sur la Figure VI-35 qu'avec une déformation plus importante les propriétés rhéologiques sont très différentes.

Lors de la détermination du MFI, le polymère qui passe à travers la filière est soumis à un taux de déformation très important. Le MFI est donc la plupart du temps mesuré « en dehors » du domaine linéaire. C'est pourquoi nous observons que l'évolution du MFI présentée dans la Figure VI-39 n'est pas linéaire. La fluidité diminue puis augmente, à partir de 5 %m de PPgMA. Il existe donc une compétition entre une augmentation de la fluidité par un effet de dilution et un épaississement de la matière par l'effet compatibilisant de l'anhydride maléique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

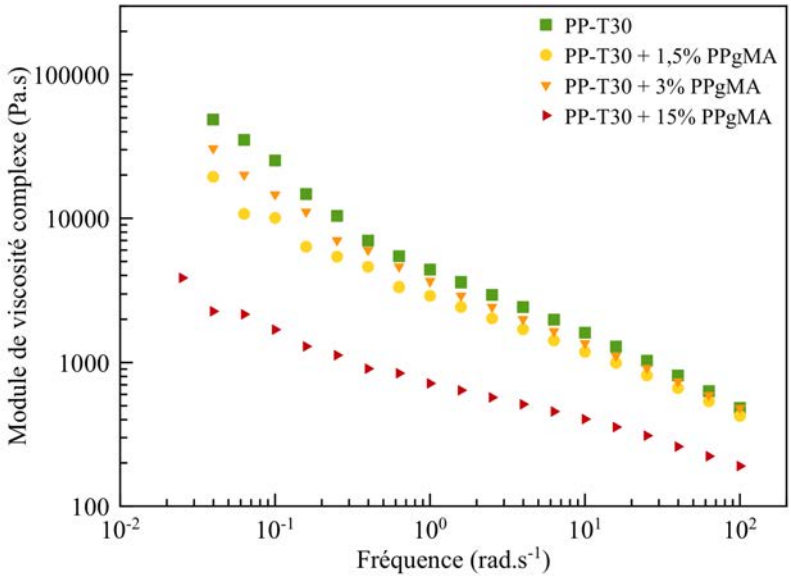


Figure VI-36 Module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les mélanges de PP-T30 additionné de PPgMA. Sous azote, à 190 °C et à la déformation de 1 %.

7.3.1.c. *Influence du SEBSgMA sur la stabilité du PP-T30*

La Figure VI-37 montre que l'ajout de SEBSgMA fait aussi apparaître un domaine linéaire, mais d'une manière différente du PPgMA. En effet, contrairement au PPgMA, le SEBSgMA n'est pas miscible avec la matrice de polypropylène et forme, comme l'EPDM, des domaines discrets sous la forme de nodules[46]. L'affinité de la fonction anhydride maléique pour la charge inorganique peut favoriser un enrobage du talc par le SEBS greffé. La grande taille des molécules de SEBSgMA (comme en atteste son MFI de 3,2 g.10min^{-1}) peut expliquer pourquoi le domaine linéaire est très élevé (G' > 10 000 Pa).

Le SEBS greffé semble donc lui aussi jouer un rôle de stabilisateur de morphologie car le réseau percolant dans lequel les particules de talc enrobées de SEBSgMA sont en contact est assuré sur une plus grande gamme de déformations. Ensuite, si on augmente encore la déformation, les particules enrobées s'alignent, le réseau se défait et l'aspect « solide » du matériau disparaît petit à petit. A partir de ce moment là, ce sont essentiellement les interactions entre les macromolécules et la reptation des chaînes qui s'opposent au mouvement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

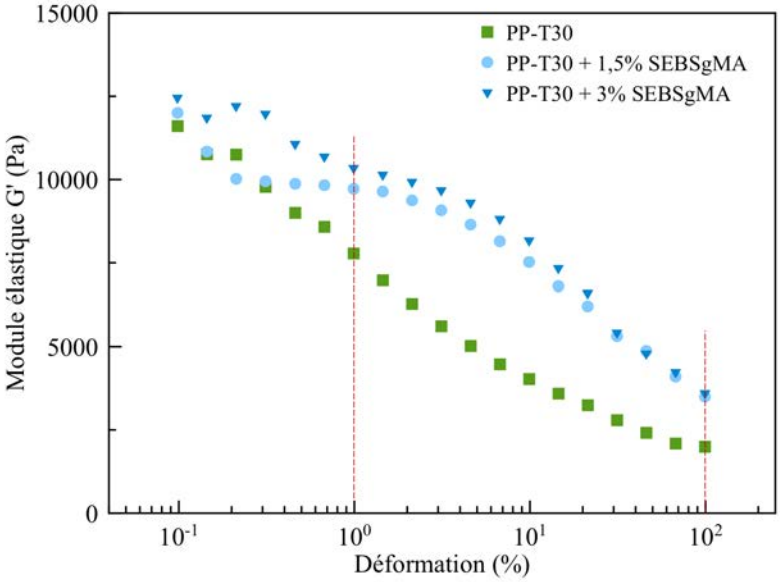


Figure VI-37 Balayage en déformation du PP-T30 additionné de SEBSgMA. Sous azote, à 190 °C et fréquence de 1 Hz.

7.3.1.d. *Influence du SEBSgMA sur la viscosité du PP-T30*

La Figure VI-38 montre la variation du module de la viscosité complexe pour le PP-T30 et les mélanges avec du PPgMA, mesuré avec une déformation de 1 %. Le comportement est évidemment rhéofluidifiant et, sans surprise, la viscosité complexe des mélanges est de plus en plus importante à mesure que la quantité de SEBSgMA est augmentée.

$$|\eta^*_{3\ \%m\ SEBSgMA}| > |\eta^*_{1,5\ \%m\ SEBSgMA}| > |\eta^*_{PP-T30}|$$

Ceci s'explique par la viscosité très importante du SEBSgMA et donc de sa masse molaire élevé, comme en atteste son MFI de 3,2 g.10min^{-1} (contre 430 pour le PPgMA).

Ce comportement se retrouve dans l'évolution du MFI, présenté dans la Figure VI-39. La fluidité chute très rapidement lorsqu'on ajoute le SEBSgMA pour deux raisons, d'abord l'affinité de l'anhydride maléique avec les particules de talc qui crée cet effet épaississant et puis la simple présence de grandes molécules de SEBS.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

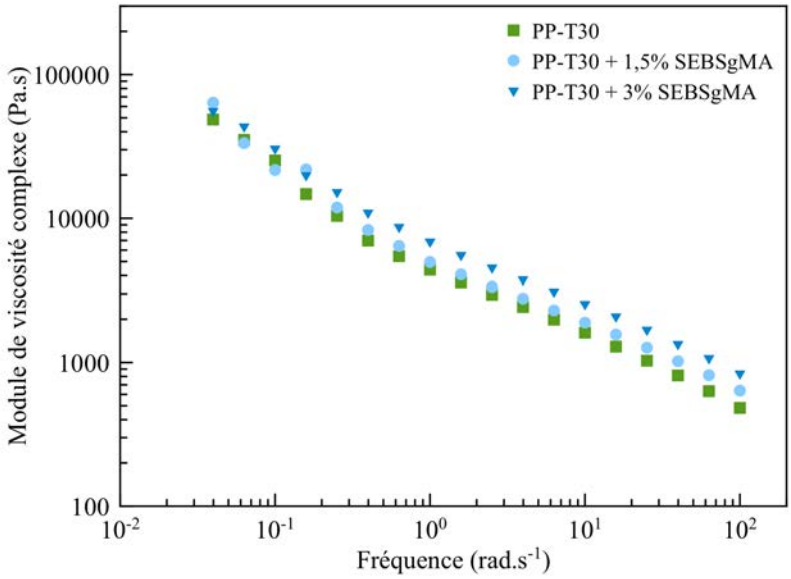


Figure VI-38 Module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les mélanges de PP-T30 additionné de SEBSgMA. Sous azote, à 190 °C et à la déformation de 1 %.

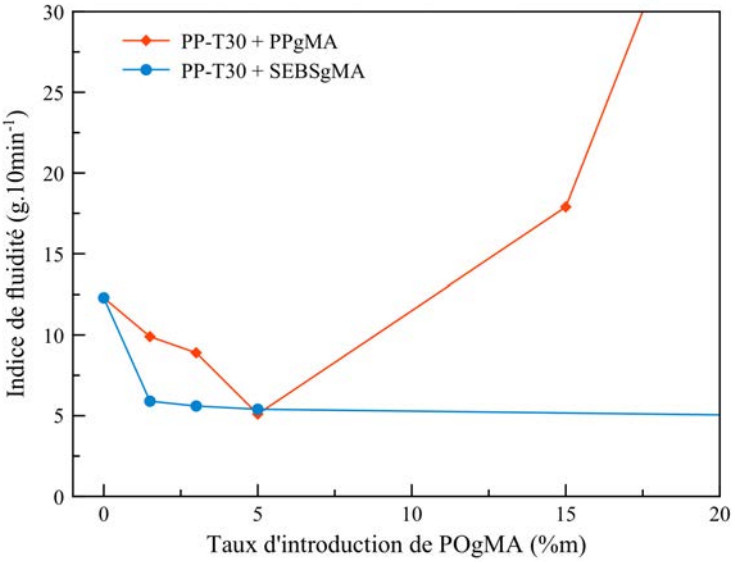


Figure VI-39 Evolution du MFI en fonction du taux d'introduction de PPgMA et de SEBSgMA. 2,16 kg et 230 °C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

7.3.2. Propriétés mécaniques des mélanges

Les propriétés mécaniques des mélanges ont été évaluées au minimum 7 jours après injection des éprouvettes.

Influence du PPgMA

On constate sur la Figure VI-40 (a) que l'introduction de PPgMA induit une augmentation significative de la contrainte à la rupture en traction, et ce, dès 1,5 %m. Ce phénomène est aussi observé par Salmah, Ruzaidi et al.[23] pour un mélange de PP, d'EPDM, de kaolin à diverses quantités et de 3 %m de PPgMA ou par Jahani[18] pour un mélange de PP, de 30 %m de talc et de PPgMA. Ce phénomène est expliqué par un effet de couplage entre la charge et la matrice de polypropylène.

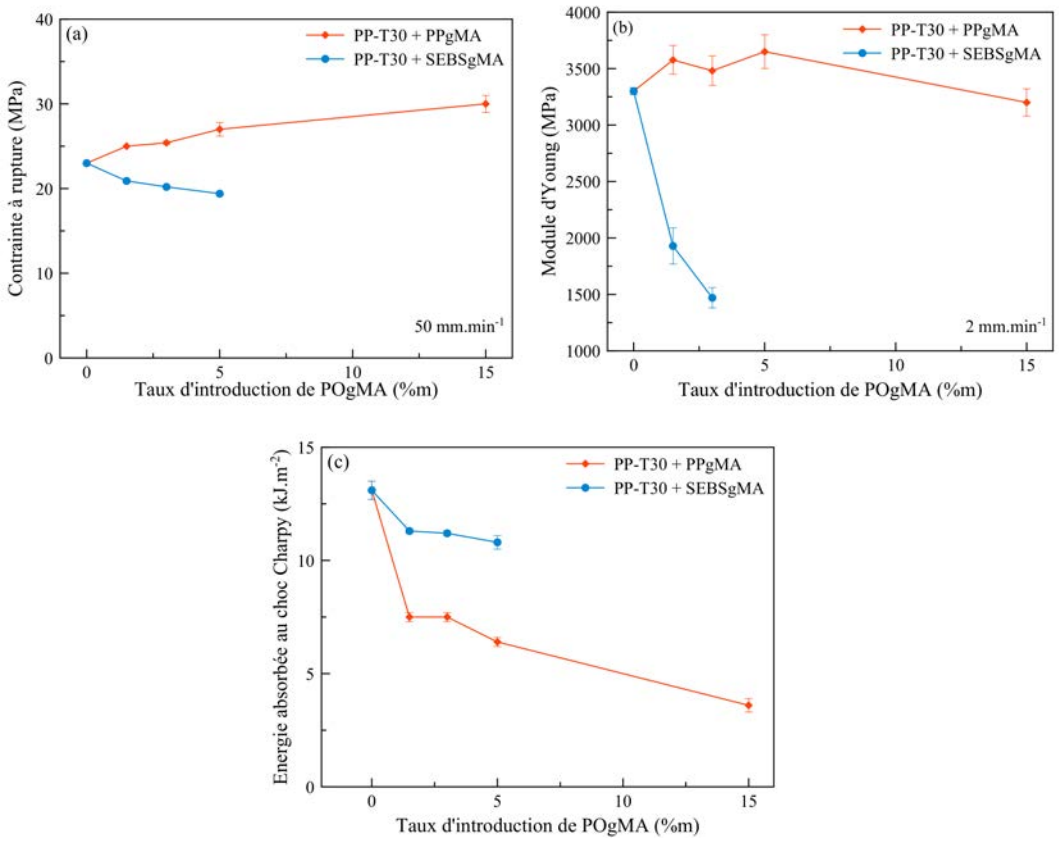


Figure VI-40 Variation de (a) la contrainte à rupture en traction, (b) le module d'Young et (c) l'énergie absorbée au choc Charpy, en fonction de taux d'introduction de PPgMA et de SEBSgMA. 23 °C, éprouvettes Charpy entaillées.

Ce couplage est schématisé dans la Figure VI-41 où les chaînes de polypropylène du PPgMA s'enchevêtrent avec les macromolécules de la matrice. Ceci permet alors une dispersion des charges plus importante, un meilleur transfert des efforts entre les différents constituants du mélange et, finalement, une réponse à la déformation qui est plus homogène et plus globale. Ces nouvelles interactions induisent néanmoins un inconvénient qui peut être constaté lors d'une sollicitation au choc Charpy. On observe très clairement dans la Figure VI-40 (c) une franche diminution de l'énergie absorbée, dès 1,5 %m d'introduction de PPgMA. L'interphase qui existe entre la charge et la matrice rend, non seulement, le matériau plus homogène, mais elle va aussi

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

s'opposer aux phénomènes de cavitation de l'interface lorsque celle ci est soumise à une déformation très rapide.

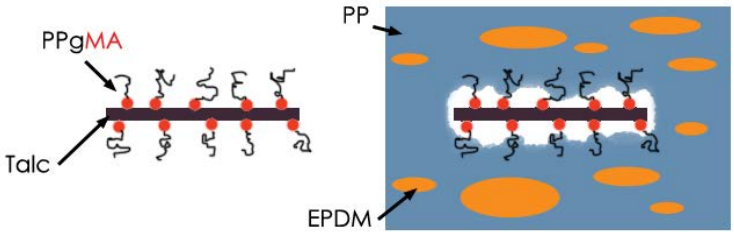


Figure VI-41 Schématisation de l'action du PPgMA autour d'une particule de talc. L'espace représenté entre la matrice PP et la surface du talc est volontairement exagéré, il souligne l'absence d'adhésion entre ces deux constituants.

Influence du SEBSgMA

La Figure VI-40 (a) révèle une faible diminution de la contrainte à rupture quand le SEBSgMA est ajouté. Il s'agit de l'effet contraire au PPgMA, indiquant un mécanisme différent. La Figure VI-40 (b) montre un effet extrêmement prononcé du SEBSgMA sur le module de traction. On constate qu'il chute de plus de 30 % avec seulement 1,5 %m de SEBSgMA. Comme cela avait été suggéré par les mesures rhéologiques, cette dernière observation traduit la présence (et l'action) très ciblée du SEBSgMA à la surface du talc. Contrairement au PPgMA, le SEBSgMA est immiscible avec la matrice PP, il n'y a pas d'interpénétration entre les deux matières et on assiste alors à la formation de deux phases séparée, avec le SEBSgMA enrobant le talc étant donné son affinité avec celui-ci. Ceci est schématisé dans la Figure VI-42.
La perte des propriétés au choc Charpy est nettement moins marquée avec le SEBSgMA qu'avec le PPgMA. Cela s'explique par la ductilité importante du SEBSgMA, dont la température de transition vitreuse des domaines d'éthylène-butène se situe aux alentours de -50 °C et par la facilité de l'interface PP/SEBSgMA à caviter.

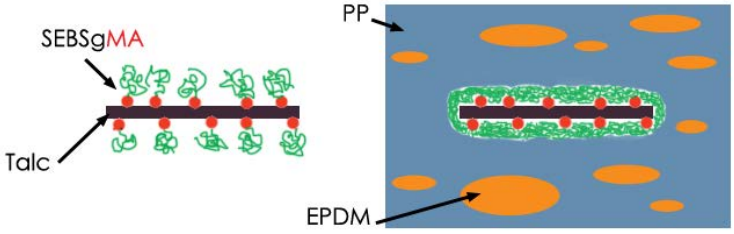


Figure VI-42 Schématisation de l'action du SEBSgMA autour d'une particule de talc.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

7.3.3. Impact sur la cohésion du matériau lors des essais de tenue peinture

Les essais de tenue peinture ont été réalisés sur les plaquettes peintes à l'aide du dispositif de plot collé en cisaillement sur les formulations de polypropylène chargées à 30 %m de talc contenant 0, 1,5 et 3 %m de polyoléfines greffées. Les résultats sont présentés dans le Tableau VI–9 ainsi que dans la Figure VI-43. L'addition de 1,5 %m de PPgMA au PP-T30 permet d'augmenter d'environ 20 % la contrainte de cisaillement à la rupture, atteinte sur le pourtour du plot. On constate qu'à 3 %m de PPgMA, la contrainte diminue jusqu'à atteindre une valeur légèrement inférieure à celle du PP-T30 seul. Les formulations comprenant le SEBS fonctionnalisé montrent quant à elles une assez faible augmentation de la contrainte maximale de cisaillement à la rupture, ce qui est plutôt cohérent avec les résultats des essais mécaniques en traction présentés précédemment.

Tableau VI-9 Résultats des essais de plot collé en cisaillement, à 23 °C

Matériau		Contrainte de cisaillement max à la rupture [MPa]	Type de rupture [%]		
			Adhésive	RC-P	RC-SS
PP-T30	-	14 ± 0,5	0	0	100
	+ 1,5 % PPgMA	17 ± 1	0	13	87
	+ 3 % PPgMA	13 ± 1	0	37	63
	+ 1,5 % SEBSgMA	14 ± 1	0	22	78
	+ 3 % SEBSgMA	15 ± 0.5	0	40	60

Ce sont plutôt les faciès de rupture qui présentent une évolution significative. Nous avons évalué la fraction de chaque mode de rupture rencontré, c'est à dire, d'une part, une rupture cohésive en profondeur du substrat (RC-SS) et, d'autre part, une rupture cohésive de l'extrême surface (la peau de PP) du substrat (RC-P). C'est cette dernière qui est observée lorsque la formulation ne contient pas ou très peu de talc. Aucun des échantillons testés n'a présenté de rupture adhésive entre la peinture et le substrat, ce qui aurait pu témoigner d'une mauvaise préparation de la surface par flammage.

On constate dans le Tableau VI–9 que la proportion de rupture cohésive en profondeur (RC-SS) diminue, au profit du faciès de type RC-P, à mesure que la quantité de polymère greffé d'anhydride maléique est augmentée. La compatibilisation entre la matrice et le talc qui avait été observée en rhéologie se révèle assez bénéfique pour limiter la propension du matériau à délaminer. Toutefois elle n'offre pas l'excellente cohésion mécanique d'une matière non chargée (PP-T0).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

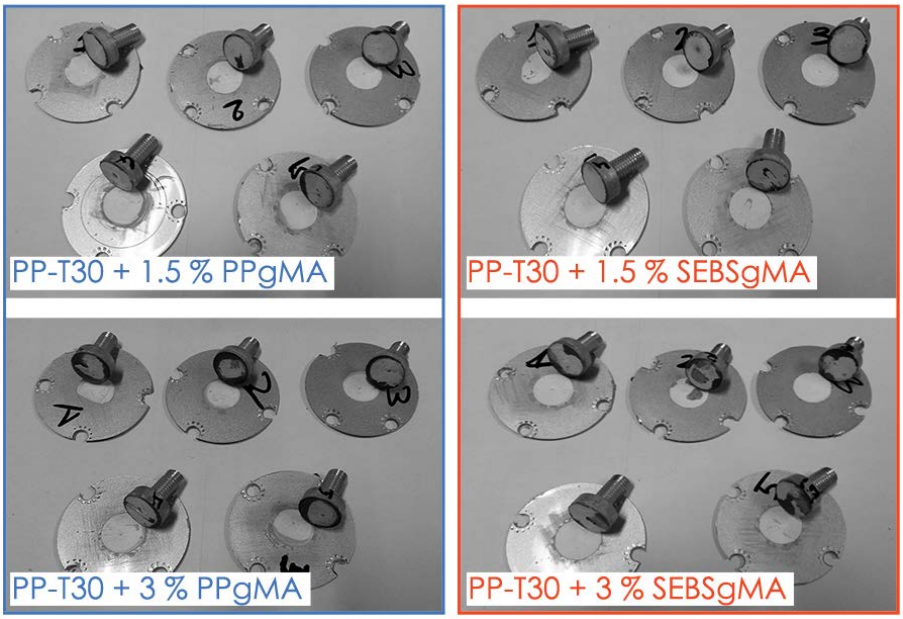


Figure VI-43 Photographies des plots collés après rupture en cisaillement pour les différentes formulations

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

8. Synthèse sur les difficultés de mise en peinture du PP choc chargé à 30 % de talc

L'introduction de charges minérales dans les formulations de PP choc apporte de nombreux avantages, comme une augmentation du module élastique en traction ou en flexion, une réduction du retrait dimensionnel lors de la cristallisation ou encore une limitation du coefficient de dilatation thermique. A l'inverse, l'ajout de charges a des conséquences sur d'autres propriétés comme la fluidité ou l'allongement à la rupture. Parmi les charges minérales, le talc reste le plus largement répandu dans le secteur automobile. Il s'agit d'un minéral se présentant sous la forme de feuillets, donc à rapport de forme important.

Parfois, les cahiers des charges nécessitent qu'une grande quantité de talc soit introduite au PP choc. C'est le cas du PP-T30 utilisé par Plastic Omnium pour l'injection de pièces extérieures de véhicule. Pour des raisons esthétiques et de vieillissement, ces pièces sont revêtues de peinture et de vernis. Cependant, les essais de validation des pièces peintes montrent une non conformité quasi systématique au test de résistance au nettoyeur haute pression. L'analyse des pièces défectueuses a révélé que l'arrachement du revêtement est très souvent de nature cohésive, c'est à dire que la rupture se situe au sein même du substrat, et non pas à l'interface entre la pièce plastique et le primaire d'adhésion ou entre les différentes strates du revêtement.

Dans un premier temps, une étude approfondie des faciès de rupture par imagerie électronique à balayage a donc été menée et a révélé la présence de particules de talc de grandes dimensions, d'un diamètre parfois supérieur à 50 µm. Ce constat a été confirmé par analyse du talc par granulométrie laser.

Puis nous avons mis en évidence l'influence du pourcentage de talc et des conditions de mise en œuvre sur diverses propriétés physiques du matériau. Il a été constaté que l'introduction de 30 %m de talc entraine une modification des propriétés thermiques avec un décalage de 10 °C de la température de cristallisation du PP et une augmentation du taux de cristallinité. Cela est expliqué par l'effet nucléant des particules de talc.
D'un point de vue mécanique, le module élastique de traction se trouve naturellement augmenté par le talc. De même, la résilience au choc Charpy est légèrement améliorée. Ce dernier point est expliqué par deux phénomènes : une partie de l'énergie est absorbée par la cavitation de la matrice autour des feuillets de talc et une autre partie de cette énergie est absorbée par les domaines d'élastomère, dont la taille est considérablement réduite en présence de talc. Cette seconde hypothèse a été vérifiée par une étude morphologique où on constate une très nette diminution de la taille des particules d'EPDM pour 10 et 30 %m de charges.
Les propriétés rhéologiques des mélanges à 10 %m et à 30 %m de talc à l'état fondu montrent des différences notables. La réponse en déformation du PP-T30 ne présente pas de domaine linéaire clair. Ceci est caractéristique d'un système fortement chargé où les particules solides se touchent et forment un réseau percolant. La viscosité complexe du PP-T30 est très largement supérieure à celle des systèmes moins chargés.
Comme attendu, il a été constaté que le rapport de forme du talc, combiné aux champs de cisaillement induits par l'écoulement forcé de la matière donne lieu à une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

orientation des charges. Cette orientation se fait parallèlement à la surface de la pièce, dans le sens de l'injection et donne lieu à une morphologie très anisotrope, semblable à un « mille-feuilles ». Il en résulte donc une hétérogénéité des propriétés, encore aggravée par la cristallisation sous cisaillement qui peut avoir lieu dans le cas d'une injection lente. Ceci a été mis en évidence par des essais de plot collé en traction et en cisaillement où on a pu observer des modes de rupture et des forces à la rupture différents en fonction du pourcentage de talc. L'absence de PP ou d'EPDM sur les feuillets de talc est caractéristique d'un manque d'adhésion entre la charge et la matrice.

D'autre part, des mesures de mouillabilité couplées aux observations microscopiques ont montré l'influence du talc sur le comportement de la surface lors de son activation par flammage. En cas de traitement trop intense, l'apport calorifique est suffisant pour provoquer une fusion partielle de la surface. Les contraintes accumulées pendant le refroidissement sous cisaillement par la matrice PP autour des particules de talc sont alors capables d'être relarguées et on assiste à une réorganisation spatiale de la surface. Il convient donc de porter une grande attention aux paramètres de flammage pour ce type de matériaux.

Pour résumer, la présence de talc en grande quantité dans cette formulation de PP choc se traduit, lorsqu'elle est injectée, par une forte anisotropie des propriétés. Ce sont les effets combinés du rapport de forme des particules, de leur effet nucléant et de leur orientation qui crée cette propension à la délamination. Cet effet est d'autant plus important que le talc et le polymère n'ont pas d'affinités particulières. Il s'agit donc d'améliorer ce dernier point et cela passe par la compatibilisation entre la charge et la matrice. Cette piste d'amélioration a été explorée par une étude de l'influence de deux polymères fonctionnalisés anhydride maléique au PP-T30, le PPgMA et le SEBSgMA.

Ces deux produits ont été introduits au PP-T30 par extrusion puis les mélanges ont été injectés pour former les éprouvettes d'essais mécaniques et les substrats à peindre.

L'étude rhéologique a montré que l'addition de PPgMA, comme celle de SEBSgMA, donne lieu à un mélange dont les propriétés sont plus homogènes. Le réseau percolant de talc qui existe pour le PP-T30 disparaît dès 1,5 %m d'introduction de polymère greffé AM. On assiste même à l'apparition d'un domaine linéaire, qui est la traduction d'une augmentation de la stabilité du système dans son ensemble. Ces différentes observations s'expliquent par l'achèvement d'une compatibilité entre le talc et la matrice de polypropylène. Cette compatibilité nouvelle se traduit d'ailleurs par une diminution de l'indice de fluidité à chaud à mesure que la quantité de polymère greffé est augmentée. Toutefois, on observe plutôt un effet lubrifiant du PPgMA lorsque le mélange est sollicité aux faibles fréquences. L'addition de SEBSgMA ne présente pas cet effet.

D'un point de vue mécanique, on assiste à une faible augmentation de la contrainte à rupture à mesure que le taux de PPgMA est augmenté. Ici encore, cet effet n'est pas observé pour le SEBSgMA, qui a plutôt tendance à rendre le matériau plus ductile. La compatibilisation des feuillets de talc avec la matrice lorsque le PPgMA est ajouté entraîne cependant une baisse de la résistance au choc Charpy qui s'explique par une propagation plus aisée des fissures à travers le matériau et une habilité moindre à

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

absorber l'énergie par cavitation. L'utilisation du SEBSgMA, qui est un élastomère thermoplastique à la basse Tg, permet toutefois de limiter un tant soit peu la perte des propriétés au choc tout en assurant une compatibilisation du talc.

L'influence de la compatibilisation du talc sur la tenue du revêtement a été évaluée par l'arrachement en cisaillement de plots collés. Tous les échantillons ont montré une rupture de type cohésive, au sein du substrat avec toutefois des différences sur la localisation en profondeur de la décohésion. L'addition de polymère greffé AM favorise une rupture au niveau de la peau de PP situé à l'extrême surface, telle qu'elle intervient dans le cas des formulations non chargées. Malheureusement, nous n'observons pas d'évolution vraiment significative de la contrainte nécessaire à l'arrachement du plot.

La stratégie d'amélioration de l'interface talc/matrice par l'ajout de polymères greffés d'anhydride maléique pour limiter la décohésion au sein de la matière et palier aux nombreuses non conformités à l'essai Karcher apparaît comme pertinente. Toutefois, la compatibilisation entraine un épaississement du matériau fondu qui risque de venir entraver la facilité de mise en œuvre en augmentant les pressions nécessaires à son injection.

La forte influence de la charge sur la problématique de tenue du revêtement de peinture laisse entrevoir de nouvelles pistes qu'il sera intéressant d'explorer. Par exemple l'usage de charges au rapport de forme plus faible, comme des sphères, ou bien l'usage de charges déjà fonctionnalisées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

9. Références bibliographiques

1. W. J. Choi, S. C. Kim, *Polymer .* 2004, *45*, 2393.
2. J. Karger-Kocsis, I. Csikai, *Polym. Eng. Sci.* 1987, *27*, 241.
3. H. Tang, D. C. Martin, *J. Mater. Sci. J. Mater. Sci.* 2002, *37*, 4777.
4. M. Huneault, *Polym. Eng. Sci.* 1999, *39*.
5. M. Jaziri, N. Mnif, V. Massardier-Nageotte, H. Perier-Camby, *Polym. Eng. Sci.* 2007, *47*, 1009.
6. M. S. F. Samsudin, Z. A. M. Ishak, S. S. Jikan, Z. M. Ariff, A. Ariffin, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, *102*, 5421.
7. N. Kocic, K. Kretschmer, M. Bastian, P. Heidemeyer, *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, *126*, 1207.
8. G. Guerrica-Echevarría, J. I. Eguiazábal, J. Nazábal, *Eur. Polym. J.* 1998, *34*, 1213.
9. J.-I. Weon, H.-J. Sue, *J. Mater. Sci.* 2006, *41*, 2291.
10. L. Lapcik, P. Jindrova, B. Lapcikova, R. Tamblyn, R. Greenwood, N. Rowson, *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, *110*, 2742.
11. Y. W. Leong, M. B. Abu Bakar, Z. A M. Ishak, A. Ariffin, B. Pukanszky, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, *91*, 3315.
12. A. L. N. Da Silva, M. C. G. Rocha, M. A R. Moraes, C. A R. Valente, F. M. B. Coutinho, *Polym. Test.* 2002, *21*, 57.
13. Z. Liu, M. Gilbert, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, *59*, 1087.
14. P. S. Ferrage E, Martin F, Boude A, *J. Mater. …* 2002, *7*, 1561.
15. H. Jin, J. Gonzalez-Gutierrez, P. Oblak, B. Zupančič, I. Emri, *Polym. Degrad. Stab.* 2012, *97*, 2262.
16. A. Franck, *B. TA instruments* 2004, 1.
17. Y. Wang, M.-J. Yu, *Polym. Compos.* 2000, *21*, 1.
18. Y. Jahani, *Polym. Adv. Technol.* 2011, *22*, 942.
19. D. M. Bigg, *Polym. Eng. Sci.* 1983, *23*, 206.
20. M. Gahleitner, K. Bernreitner, B. Knogler, W. Neibl, *Macromol. Symp.* 1996, *108*, 127.
21. S. Mehta, F. M. Mirabella, K. Rufener, A. Bafna, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, *92*, 928.
22. K. Wang, N. Bahlouli, F. Addiego, S. Ahzi, Y. Rémond, D. Ruch, R. Muller, *Polym. Degrad. Stab.* 2013, *98*, 1275.
23. H. Salmah, C. M. Ruzaidi, A. G. Supri, *J. Phys. Sci.* 2009, *20*, 99.
24. Y. Obata, T. Sumitomo, T. Ijitsu, *Polym. Eng. Sci.* 2001, *41*, 408.
25. M. A. Karakassides, *Clay Miner.* 1999, *34*, 429.
26. B. Fiorentino, R. Fulchiron, J. Duchet-Rumeau, V. Bounor-Legaré, J.-C. Majesté, *Polymer .* 2013, *54*, 2764.
27. F. E. Bartell, H. H. Zuidema, *J. Am. Chem. Soc.* 1936, *58*, 1449.
28. R. F. Giese, P. M. Costanzo, C. J. van Oss, *Phys. Chem. Miner.* 1991, *17*, 611.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

29. M. Sclavons, V. Carlier, B. De Roover, P. Franquinet, J. Devaux, R. Legras, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, *62*, 1205.
30. R. Uotila, U. Hippi, S. Paavola, J. Seppälä, *Polymer .* 2005, *46*, 7923.
31. C. R. Santi, J. Hage, J. Vlachopoulos, C. A. Correa, *Int. Polym. Process.* 2009, *24*, 346.
32. N. Hasegawa, H. Okamoto, A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, *93*, 758.
33. M. Mehrabzadeh, K. H. Nia, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, *72*, 1257.
34. S. Bagheri-Kazemabad, D. Fox, Y. Chen, L. M. Geever, A. Khavandi, R. Bagheri, C. L. Higginbotham, H. Zhang, B. Chen, *Compos. Sci. Technol.* 2012, *72*, 1697.
35. M. Gaztelumendi, J. Naza, A. Aro, *Polymer .* 2001, *42*, 9565.
36. G.-M. Kim, G. . Michler, *Polymer .* 1998, *39*, 5699.
37. S. C. Tjong, S.-A. Xu, R. K.-Y. Li, Y.-W. Mai, *Compos. Sci. Technol.* 2002, *62*, 831.
38. S. N. Sathe, G. S. S. Rao, S. Devi, *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, *53*, 239.
39. N. G. Gaylord, M. K. Mishra, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1983, *21*, 23.
40. M. Sclavons, M. Laurent, J. Devaux, V. Carlier, *Polymer .* 2005, *46*, 8062.
41. A. V. Machado, J. A. Covas, M. Van Duin, *Polymer .* 2001, *42*, 3649.
42. P. A. R. Muñoz, S. H. P. Bettini, *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, *127*, 87.
43. T. T. L. Doan, H. Brodowsky, E. Mäder, *Compos. Sci. Technol.* 2007, *67*, 2707.
44. S. L. Gao, E. Mäder, R. Plonka, *Compos. Sci. Technol.* 2008, *68*, 2892.
45. İ. Özen, K. Dirnberger, C. Rustal, H.-G. Fritz, C. D. Eisenbach, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2013, *52*, 101.
46. X. Wang, W. Feng, H. Li, E. Ruckenstein, *Polymer .* 2002, *43*, 37.
47. M. Tasdemir, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, *89*, 3485.
48. S. Pavlovsky, A. Siegmann, *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, *114*, 1390.
49. R. M. Holsti-Miettinen, J. V. Seppala, O. T. Ikkala, I. T. Reima, *Polym. Eng. Sci.* 1994, *34*.
50. B. H. Mahlman, *Brevet* 1969.
51. H. Bertilsson, M. Rigdahl, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, *80*, 2865.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusion de la seconde partie

Au cours de cette partie, nous avons pu voir que la mise en peinture des surfaces de polyoléfines injectées requiert une expérience et un grand savoir faire. La quantité de paramètres pouvant potentiellement influer sur la qualité finale du revêtement est très importante, aussi il est préférable de maitriser ceux qui peuvent l'être facilement.

Une étude bibliographique a d'abord permis de poser les bases de la mise en peinture de ce type de surfaces. Nous y avons vu quels sont les systèmes peinture généralement utilisés dans l'industrie ainsi que les différents moyens de préparation des surfaces, naturellement apolaires. L'apport de polarité se fait la plupart du temps par flammage, durant lequel nous assistons au greffage chimique d'atomes d'oxygène à la surface du polymère. Ce chapitre bibliographique passe donc en revue les nombreux paramètres qui peuvent influer sur l'efficacité de ce traitement par la flamme ainsi que les techniques de caractérisation des surfaces comme l'analyse XPS ou la mesure de mouillabilité.

L'étude expérimentale de la mise en peinture de nos matériaux a été précédée d'une étude préliminaire de la technique de flammage telle que réalisée à Plastic Omnium. Cette étude a permis de déterminer les paramètres permettant d'obtenir un niveau maximal d'adhérence du revêtement sur la surface. Ces paramètres sont :

- un rapport entre débit d'air et de gaz (un mélange à base de propane) proche du rapport stœchiométrique
- une vitesse de passage de la flamme supérieure à 1 $m.s^{-1}$
- une distance brûleur - surface comprise entre 40 et 125 mm
- un débit de gaz minimal de 15 $L.min^{-1}$.

Lors de la sollicitation mécanique du revêtement, la rupture est de type cohésive, au sein de la peinture, tandis qu'elle est de type adhésive pour les échantillons non flammés.

Nous nous sommes ensuite intéressés à une problématique rencontrée par Plastic Omnium lors de la mise en peinture de pièces en polyoléfines fortement chargées en talc. Les tests de validation au nettoyeur haute pression des pièces peintes présentent une non conformité quasi systématique. Une analyse multi-échelle a révélé la nature cohésive de l'arrachement qui met donc hors de cause la qualité de l'interface substrat – peinture. Il a été démontré que la forte concentration de talc associée à son orientation donne lieu à un matériau aux propriétés fortement isotropes à l'état solide. Les propriétés du matériau à l'état fondu se sont elles aussi révélées complexes avec notamment la formation d'un réseau percolant de talc. Il a été montré que les paramètres de mise en œuvre ont un rôle déterminant pour la cohésion du matériau fini. De plus, l'absence d'interface chimique et physique entre le talc et la matrice PP (ou les particules d'EPDM) ne permet pas un transfert des contraintes et participe donc à la délamination de la pièce.

Une piste d'amélioration a donc été étudiée, où nous avons cherché à établir d'avantage d'interactions entre le talc et le polymère. Cela a été achevé en introduisant une fraction de polyoléfines greffées d'anhydride maléique. On assiste avec le PPgMA à l'homogénéisation des propriétés rhéologiques du matériau et à une plus grande stabilité du système dans son ensemble. Toutefois, les interactions entre

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

charge et matrice ont pour effet d'augmenter la viscosité du matériau ce qui peut nuire à sa facilité de mise en œuvre. Bien que pertinente, cette stratégie n'offre pas une amélioration suffisante des propriétés mécaniques du matériau pour satisfaire aux exigences industrielles.

Il sera intéressant d'envisager l'usage de charges comme la silice, celui de particules sphériques, de talc au rapport de forme plus faible ou encore celui de charges déjà fonctionnalisées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale

La nécessité de réduction de la consommation énergétique des véhicules a poussé les constructeurs automobiles à substituer une partie des pièces métalliques par des matériaux plastiques comme les polyoléfines. De fait, une grande quantité d'études tant industrielles qu'académiques a permis la compréhension de phénomènes liés à leur transformation et à leurs propriétés.

Nous avons vu que la fluidité est un paramètre majeur à prendre en compte dans la formulation d'un polypropylène choc car c'est elle qui détermine son aptitude à être facilement mise en œuvre par injection. La fluidité du PP peut être contrôlée au moment de la synthèse du polymère en jouant sur le degré de polymérisation ou plus tard, en utilisant des radicaux « coupeurs de chaînes ». Cette technique qui fait appel aux peroxydes doit être évitée en présence de polymères à base d'éthylène. C'est le cas des formulations de PP/EPR correspondant à du « PP choc », qui contiennent un élastomère d'EPR, avec des segments d'éthylène.

Dans ce contexte, une solution originale de fluidification du PP choc en absence de peroxydes a été évaluée. Celle ci consiste à extruder le PP/EPR avec un PP de forte fluidité (PP_{800}), contenant des espèces réactives. Cette caractéristique a donc pour effet d'abaisser la viscosité du mélange final de deux manières :
- un effet de dilution des grandes molécules par les petites
- une coupure de chaînes initiée par les espèces radicalaires résiduelles dans le PP_{800}.

L'intérêt majeur de cette méthode réside dans le fait que le PP_{800} est surtout miscible avec la phase continue de polypropylène de la formulation de PP/EPR. Ainsi, les espèces radicalaires ne se trouvent, a priori, guère en contact avec l'élastomère d'EPR. Ce dernier est donc préservé et ne subit pas (ou très peu) de réticulation. L'utilisation d'un modèle rhéologique a permis d'estimer la perte de viscosité (donc le niveau de dégradation) imputable au caractère réactif du PP_{800}. Il a été constaté que l'effet de dégradation du PP_{800} était maximal pour environ 10 %m d'introduction. Ce sont naturellement les grandes chaînes de la phase PP qui sont les plus impactées, celles là mêmes qui s'opposent majoritairement à l'écoulement du polymère fondu.

Il a tout de même été constaté que l'augmentation de la fluidité se fait au détriment de certaines propriétés mécaniques comme l'allongement à la rupture ou la résistance à l'impact. Pour palier à cela, nous avons pu montrer que l'introduction d'un copolymère à blocs d'éthylène-propylène à hauteur de quelques pourcents permet de restaurer les bonnes propriétés mécaniques du matériau, tout en conservant une fluidité jusqu'à quatre fois supérieure à celle du matériau original. En effet, une de nos formulations qui comprend 70 %m de PP/EPR, 20 %m de PP_{800} et 10 %m d'un copolymère d'éthylène-propylène à blocs possède un MFI de 47 $g.10min^{-1}$ (230 °C, 2,16 kg) et une résistance à l'impact de 50 $kJ.m^{-2}$ ainsi qu'un allongement à la rupture de 550 %. Pour comparaison, la formulation de PP/EPR référence pour l'injection de pare-chocs possède, pour des propriétés mécaniques similaires, un MFI de seulement 10 $g.10min^{-1}$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Ensuite, lorsque certaines propriétés comme la rigidité ou le retrait dimensionnel doivent être maitrisées, les formulateurs ajoutent couramment du talc, une charge minérale. Cependant l'ajout de ce talc n'est pas sans effet vis à vis d'autres propriétés. On a vu que le comportement rhéologique du matériau pouvait être très fortement impacté par la présence de feuillets de talc, dont la forme est très anisotrope. Les champs de cisaillement induits par la mise en œuvre ont une influence majeure sur la structure du matériau et ainsi sur les propriétés de la pièce finale.
Par exemple, cette caractéristique s'est traduite par la formation d'une structure en « mille-feuille » propice aux problèmes de délaminage. Ceci est particulièrement problématique pour des raisons esthétiques, lorsque la pièce est recouverte d'une couche de peinture et que le revêtement est sollicité à l'arrachement.

Par ailleurs, l'étude de l'impact de la charge sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et esthétiques du matériau injecté nous ont amené à nous intéresser aux différentes étapes de production d'une pièce peinte. Depuis l'activation de la surface hydrophobe par flammage pour lequel les paramètres influents ont été étudiés physiquement et chimiquement jusqu'à l'amélioration de l'interface charge-matrice en vue de limiter les phénomènes de délaminage. Pour cela, les essais réalisés ont montré que l'extrusion du composite thermoplastique avec une faible fraction de polyoléfines fonctionnalisées avec de l'anhydride maléique permettait l'obtention d'un matériau aux propriétés plus stables et homogènes, directement lié aux interactions entre le talc et l'anhydride maléique. Par exemple, l'ajout de seulement 1,5 %m de PPgMA est capable de modifier profondément la viscosité aux faibles cisaillements du composite PP-T30.

Les résultats obtenus au cours de nos travaux ont permis d'acquérir plus de compréhension des phénomènes liés aux interactions entre les propriétés physiques, les propriétés mécaniques et le comportement des composites thermoplastiques injectés pour l'automobile. Les solutions innovantes ayant été présentées sont à ce jour utilisées par Plastic Omnium pour la modification de formulations à base de plastiques recyclés en vue de leur ouvrir la porte à un plus grand nombre d'applications. Ceci permet de faire un pas de plus vers la nécessaire sobriété énergétique de nos véhicules.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSEI042/these.pdf
© [C. Jossé], [2016], INSA Lyon, tous droits réservés