



**HAL**  
open science

# **Modélisation micromécanique du comportement de composites thermoplastiques élastomères à matrice polypropylène**

Thomas Parenteau, G. Ausias, Philippe Pilvin, Yves Grohens, S. Wiessner, H. Michael

## ► To cite this version:

Thomas Parenteau, G. Ausias, Philippe Pilvin, Yves Grohens, S. Wiessner, et al.. Modélisation micromécanique du comportement de composites thermoplastiques élastomères à matrice polypropylène. CFM 2007 - 18ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2007, Grenoble, France. <hal-03362092>

**HAL Id: hal-03362092**

**<https://hal.science/hal-03362092v1>**

Submitted on 1 Oct 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

## Modélisation micromécanique du comportement de composites thermoplastiques élastomères à matrice polypropylène

T. Parenteau<sup>1</sup>, G. Ausias<sup>1</sup>, P. Pilvin<sup>1</sup>, Y. Grohens<sup>2</sup>, S. Wiessner<sup>3</sup>, & H. Michael<sup>4</sup>

<sup>1</sup>LG2M - <sup>2</sup>L2PIC, Université de Bretagne-Sud, Rue de Saint-Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex

<sup>3</sup>Leibnitz-Institute of Polymer Research Dresden e V, Hohe Str. 6, D-01069 Dresden, Allemagne

<sup>4</sup>IMK / Technische Universität Chemnitz, Reichenhainer Strasse 70, Zi. D 19, D-09126 Chemnitz, Allemagne  
thomas.parenteau@univ-ubs.fr

### Résumé :

L'objectif de cette étude est la caractérisation expérimentale et la modélisation du comportement mécanique de composites thermoplastiques élastomères (TPEs). Ils sont constitués d'une matrice en polypropylène isotactique (PP) et de particules d'élastomère recyclées en propylène diène monomère (EPDM). Le diamètre moyen de celles-ci est de 67 $\mu$ m. La loi de comportement des composites est construite à partir du comportement mécanique de chacune des phases et d'une démarche d'homogénéisation. Le comportement mécanique de la matrice est analysé grâce à des essais de charge / décharge à différentes vitesses de déformation, ainsi qu'à l'aide d'essais intégrant des phases de relaxation et de recouvrance. Le PP est modélisé par une loi élastoviscoplastique. En analysant les propriétés élastiques des TPEs, un modèle micromécanique de type autocohérent généralisé a été retenu.

### Abstract :

The aim of this study is to conduct experimental characterization and to develop a micromechanical model for thermoplastic elastomer composites. They are made with polypropylene and particles of rubber waste (EPDM filled with black carbon). EPDM particle diameter average is 67 $\mu$ m. The TPEs constitutive equations were established from the mechanical behaviour of the two phases with a micro-mechanical approach. Mechanical behaviour of the matrix is studied through a series of tensile tests composed of load / unload at different strain rates and creep / relaxation steps. The PP is modelled as an elastoviscoplastic solid. Using linear elasticity behaviour at different rubber contents, a generalized self-consistent model is developed for the TPEs.

### Mots-clefs :

thermoplastique élastomère ; composites ; modélisation multi-échelle

## 1 Introduction

Une quantité importante d'élastomères vulcanisés est consommée en Europe chaque année. Une des voies de revalorisation de ces matériaux, en provenance principalement de pneumatiques usagés et de rebuts industriels, est leur réutilisation sous forme de charge dans les composites afin de diminuer la rigidité de certains polymères. Des études déjà réalisées sur ces composites TPEs ont montré qu'ils pouvaient avoir des propriétés similaires à des TPEs industriels [Ismail *et al.* (2002)][Michael *et al.* (1999)]. Pour en décrire le comportement, on peut utiliser des modèles de type phénoménologique [Dupend (2000)]. L'inconvénient de ce type de démarche est leur difficulté à décrire des comportements complexes et la nécessité d'identifier les coefficients du modèle pour chaque composition. Une autre possibilité consiste à établir le modèle à partir des lois de comportement des différents constituants et de définir le comportement macroscopique du matériau en utilisant une méthode d'homogénéisation. Cette démarche très utilisée dans le domaine des matériaux métalliques [Feaugas *et al.* (1997)] peut également être employée pour les matériaux polymères. Dommelen *et al.* (2003) et Bedoui *et al.* (2006)

proposent des modèles de comportement mécanique de polyoléfines à partir du comportement de leur phase amorphe et de leur phase cristalline. De même, Makradi *et al.* (2005) utilisent un modèle autocohérent pour un poly(éthylène téréphtalate) avec un taux de cristallisation qui évolue avec la déformation.

## 2 Elaboration des composites

Les TPEs étudiés sont constitués d'un polypropylène isotactique (Moplen 501H) et de particules d'élastomères recyclées. La matière première de ces dernières est du propylène diène monomère vulcanisé à partir de soufre, renforcée par du noir de carbone (2,5%) et du silicate (48%). Après broyage, le diamètre moyen des particules d'EPDM est de  $67\mu\text{m}$ . La réalisation des éprouvettes de traction s'effectue en deux étapes. On mélange d'abord les deux constituants en température par l'intermédiaire d'une extrudeuse bi-vis sans adjuvant, puis on met en forme les éprouvettes à l'aide d'une presse à injecter. Trois fractions massiques d'EPDM sont étudiées : 30%w, 50%w et 70%w (soit 22%v, 40%v et 61%v). Les essais thermomécaniques et physico-chimiques ont tous été réalisés dans la zone utile des éprouvettes de traction.

## 3 Morphologies et propriétés des TPEs

L'observation au microscope électronique à balayage révèle que le matériau est constitué de particules en élastomère plongées dans la matrice en PP (Fig 1). Cette constatation est évidente sur les TPEs constitués à 30%w et 50%w d'EPDM, mais reste imprécise en ce qui concerne la fraction la plus élevée. Sur l'ensemble des micrographies aucune décohésion entre la matrice et les charges n'est visible, la miscibilité des constituants est élevée. Les micrographies ont été obtenues par analyse des électrons rétrodiffusés en vide dégradé. Des essais de nanoindentation ont également été conduits sur le TPE chargé à 30%w. L'estimation du module d'Young ( $E$ ) en fonction de la position au sein du TPE est présentée Fig.1. On constate un module moyen de 1600MPa pour la matrice et un fort gradient au voisinage d'une particule. En périphérie, le module est supérieur à 500MPa, alors qu'au centre ce dernier vaut 180MPa. La présence d'une matrice "raide" semble affecter les propriétés des charges confinées.  $E$  est déterminée en étudiant la pente à la décharge de l'indentation ; on affecte un coefficient de Poisson  $\nu$  de 0.44 à la matrice et de 0.49 aux charges.

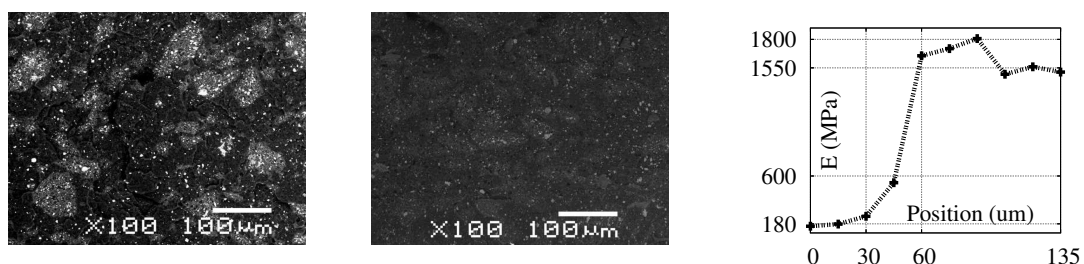


FIG. 1 – Micrographies MEB avec 30%w-70%w d'EPDM - Estimation de  $E$  par nanoindentation (MPa)

## 4 Comportement mécanique de la matrice

Plusieurs essais mécaniques ont été réalisés afin de caractériser le comportement mécanique de la matrice. Les essais de tractions permettant de déterminer la contrainte interne sont présentés (Fig 2). Après avoir imposé une déformation dans le domaine EVP, l'éprouvette est

déchargée par paliers avec maintien de la force appliquée durant une minute. Ces essais sont réalisés à une vitesse de déformation de  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-2} s^{-1}$ . Outre les propriétés élastiques, ce protocole permet de mettre en évidence la composante cinématique de l'écouissage associée à la notion de contrainte interne [Dupend (2000)]. On évalue ainsi le sens de l'écoulement plastique pour différents niveaux de contrainte à la décharge. Quand l'écoulement est nul on obtient la contrainte interne.  $E$  a été déterminé à  $10^{-2} s^{-1}$  à  $1518 MPa \pm 50$  et la limite élastique  $\sigma_y$  à  $9.5 MPa \pm 0.5$ . La valeur de la contrainte interne est estimée à  $22 MPa \pm 1$ .

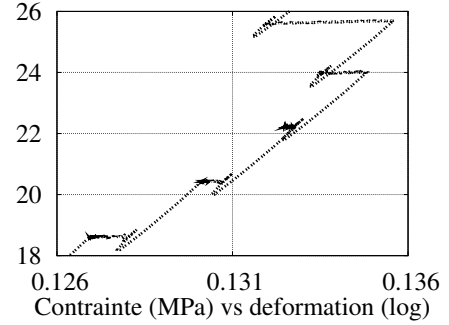
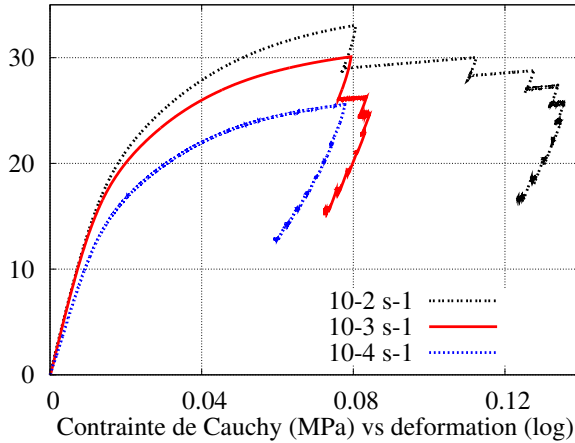


FIG. 2 – Ecouissage cinématique : identification du seuil et dépendance du PP à la vitesse de sollicitation

La modélisation du comportement mécanique du PP reprend l'idée proposée par Dupend (2000) qui partitionne la déformation en une composante viscoélastique ( $\epsilon^{ve}$ ) et une autre viscoplastique ( $\epsilon^{vp}$ ) :  $\epsilon = \epsilon^{ve} + \epsilon^{vp}$ . La composante viscoélastique est décrite par un modèle de Maxwell généralisé avec une partie hydrostatique purement élastique. On note  $\beta$  la variable interne associée à l'élément visqueux dont la loi d'évolution est donnée par une expression non linéaire en loi puissance. En traction uniaxiale, la partie déviatorique de la contrainte  $S$  s'exprime par :

$$S = (2\mu_0 + 2\mu_1)\epsilon^{ve} - 2\mu_1\beta \quad \text{et} \quad \dot{\beta} = \left( \frac{\sqrt{S^2}}{\eta_1} \right)^n \frac{S}{\sqrt{S^2}}$$

Compte tenu de la contrainte interne mise en évidence expérimentalement, le critère de plasticité de la composante viscoplastique introduit une variable d'écrouissage cinématique  $X$ . Lors des essais de charge-décharge, on a pu noter que la taille du domaine d'élasticité diminuait avec la déformation. Dans ce modèle, cet effet a été introduit par un terme quadratique dans le critère de plasticité et ainsi, faire tendre le domaine d'élasticité vers un point à forte déformation.

$$F(S, X) = \sqrt{(S - X)^2} - \sigma_y + \frac{1}{4} \frac{X^2}{\sigma_y}$$

Les lois d'évolution de la composante viscoplastique et de la variable  $\alpha$  associée à  $X = C\alpha$  sont données par la règle de normalité généralisée :

$$\dot{\epsilon}^{vp} = \dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{F}{N}\right) \frac{\partial F}{\partial S} \quad ; \quad -\dot{\alpha} = \dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{F}{N}\right) \frac{\partial F}{\partial X}$$

Après identification des 9 paramètres de la loi à l'aide du logiciel SiDolo (Tab 1), les résultats de la modélisation sont comparés aux expériences par l'intermédiaire de l'essai Fig 3. On pilote l'essai en déplacement avec sauts de vitesse ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-4} s^{-1}$ ) ainsi que des phases de relaxation de  $5min$  entre chaque saut. A la fin du dernier chargement, l'éprouvette est

Paramètres	$\nu$	$\mu_0$	$\mu_1$	$\eta_1$	$n$	$\sigma_y$	$N$	$C$	$\dot{\epsilon}_0$
Unités	-	MPa	MPa	MPa s <sup>1/n</sup>	-	MPa	MPa	MPa	s <sup>-1</sup>
Valeurs	0.44	330	197	54	1.6	10	1.95	545	0.9810 <sup>-5</sup>

TAB. 1 – Paramètres matériau identifiés pour le PP

déchargée jusqu'à effort nul à une vitesse de déformation de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . D'un point de vue identification, ce type d'essai est intéressant car complet. Hormis à la décharge, le modèle représente bien la réponse de la matrice (Fig 3).

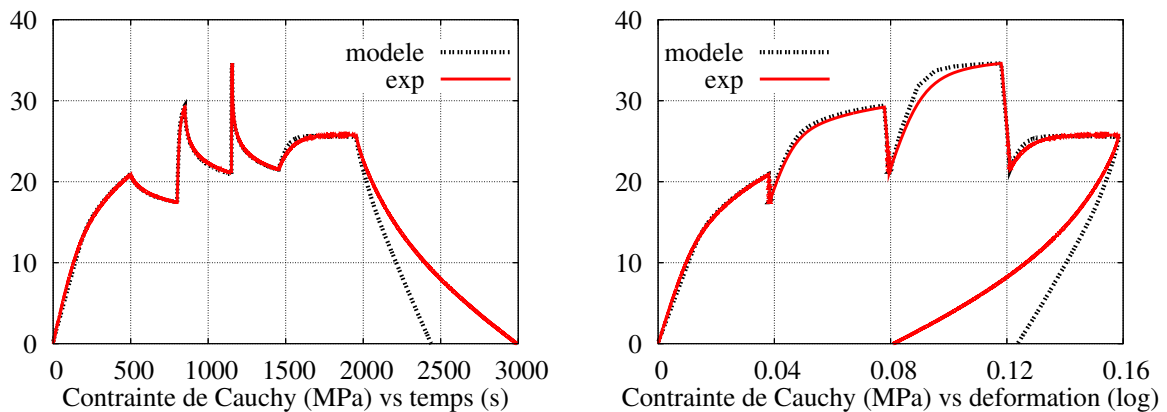


FIG. 3 – Comparaison simulation / essai sur le PP

## 5 Modélisation micromécanique des TPEs - approche en élasticité linéaire

La première étape dans une démarche d'homogénéisation est de préciser les différentes échelles du milieu hétérogène. Un volume élémentaire représentatif (VER) est alors défini, suffisamment grand devant les dimensions des hétérogénéités. Le comportement global du VER est alors représenté par un milieu homogène équivalent (MHE). Il faut ensuite proposer une représentation morphologique des phases du matériau hétérogène en précisant le comportement mécanique de celles-ci. L'étape de localisation consiste à établir la relation entre les grandeurs macroscopiques ( $\Sigma$ , contrainte macroscopique et  $E$ , déformation macroscopique) et les grandeurs moyennes dans chaque phase d'indice  $k$  ( $\sigma_k$ , contrainte et  $\epsilon_k$ , déformation). En élasticité linéaire, la relation qui lie ces grandeurs est  $\sigma_k = A_k : \Sigma$ , où les tenseurs de localisation  $A_k$  dépendent du motif morphologique adopté. Si la connaissance du matériau se réduit aux fractions volumiques de chaque phase, les hypothèses de Voigt et Reuss peuvent être utilisées. Ces approches fournissent des bornes pour les modules élastiques du MHE. Pour améliorer la modélisation du comportement du composite, il est nécessaire de prendre en compte la morphologie du matériau. Le modèle autocohérent classique (ACC) consiste à placer successivement dans le MHE les différentes phases. En ce qui concerne le modèle autocohérent généralisé (ACG), on place simultanément dans le MHE les différentes phases. Dans ce cas, plusieurs motifs peuvent être envisagés. Pour ces matériaux à deux phases il est possible de placer soit l'élastomère dans le thermoplastique (ACG-EinP), soit le thermoplastique dans l'élastomère (ACG-PinE). Cette deuxième solution peut être envisagée pour les fractions volumiques élevées d'élastomère. Pour estimer les propriétés élastiques des TPEs avec ces approches il est nécessaire de connaître  $E_k$  et  $\nu_k$  des deux phases.  $E_P$  est déterminé par les essais de traction. En ce qui concerne les particules d'EPDM,  $E_E$  a été estimé à 200MPa au vue des résultats de la nanoindentation. Cette

phase est considérée comme quasi-incompressible. La Fig 4-a illustre les différentes estimations de  $E_{TPE}$  en fonction de la fraction volumique de charge.

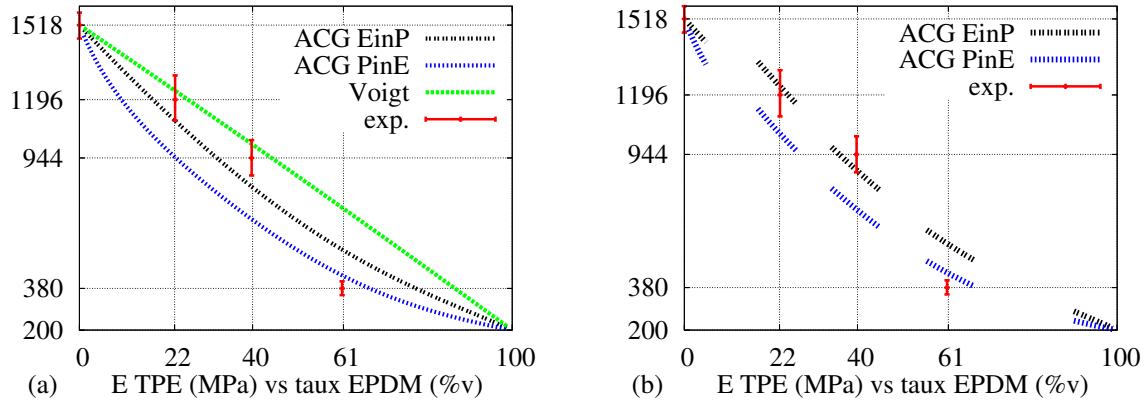


FIG. 4 – Estimation de  $E_{TPE}$  par approches micromécaniques sans (a) et avec prise en compte de  $\chi_c$  (b)

Cette première démarche en élasticité linéaire (Fig 4-a) donne des résultats mitigés. En effet, les modules élastiques expérimentaux sont trop proches de la borne de Voigt. Une des explications serait un changement des propriétés des constituants en fonction de leur teneur dans le TPE. Après analyse par calorimétrie différentielle, on constate que le taux de cristallinité  $\chi_c$  du PP évolue en fonction du taux de charge (Tab 2). Cette observation a également été faite par Arroyo *et al.* (2000). van der Wal *et al.* (1998) montrent à partir d'essais de traction que  $\chi_c$  a une influence sur le comportement du PP. La phase cristalline étant ordonnée, elle possède des propriétés mécaniques très élevées par rapport à la phase amorphe. Ward *et al.* (1983) détermine pour cette dernière un module d'Young  $E_a$  égale à 0.9MPa. En ce qui concerne la phase cristalline, celle-ci a un comportement anisotrope dont les modules élastiques sont de l'ordre de quelques milliers de MPa. En exploitant ces résultats nous avons estimé  $E_P$  en utilisant l'approche décrite précédemment pour les TPEs. Dans un premier temps nous supposons les phases du PP isotropes. Nous avons alors fixé  $E_a$  et ajusté le module d'Young  $E_c$  de la phase cristalline. La Fig 5 nous indique que seul le motif ACG avec la phase amorphe encapsulée dans la phase cristalline permet de décrire les ordres de grandeur du module élastique, les autres motifs s'effondrant pour des  $\chi_c$  faibles.

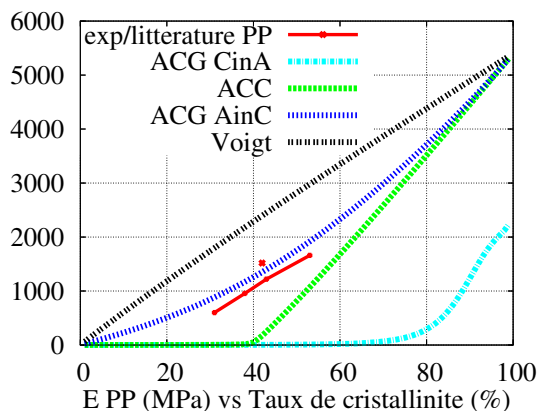


FIG. 5 – Estimations du module d'Young  $E_P$  en fonction de  $\chi_c$  par différentes approches micromécaniques

Partant de ce constat, nous avons déterminé le module élastique macroscopique du PP en fonction de  $\chi_c$  obtenu pour nos taux d'EPDM (Tab 2). Nous avons ensuite repris l'analyse faite sur les TPEs en modifiant  $E_P$  pour obtenir les résultats de la Fig 4-b. Seules les estimations des

EPDM %w	$E_{exp-TPE}$ MPa	$\chi_c$ %w	$E_{ACG-TPE}$ MPa		$E_{ACG-P}$ MPa	$E_{ACG-TPE}^{modif}$ MPa	
			$E_{inP}$	$P_{inE}$		$A_{inC}$	$E_{inP}$
0	1518 ± 56	42					
30	1196 ± 98	45.5	1107	949	1710	<b>1234</b>	1034
50	944 ± 77	44.5	817	676	1650	<b>874</b>	708
70	380 ± 30	43.5	544	433	1600	563	<b>440</b>

TAB. 2 – Tableau récapitulatif. Estimations des modules d'Young des TPEs par approche micromécanique, avec ( $E_{ACG-TPE}^{modif}$ ) ou sans ( $E_{ACG-TPE}$ ) prise en compte de l'évolution de  $\chi_c$  ( $\Delta H_0 = 207J/g$ ).

motifs ACG sont représentées.  $\chi_c$  étant supérieur, les modules des TPEs sont mieux représentés. Jusqu'à 40% de charge, le motif ACG avec l'EPDM encapsulé dans le PP est la meilleure estimation. Pour un taux de charge élevé, c'est l'autre motif avec le PP encapsulé dans l'EPDM qui approxime bien l'expérimental. Au vu des morphologies observées au MEB, ces résultats semblent cohérents. Toutefois il serait intéressant de pousser les analyses physico-chimiques pour mieux cerner l'influence des charges sur la matrice. Pour modéliser le comportement élastique des TPEs, nous avons montré qu'il est nécessaire de prendre en compte le taux de cristallinité. L'approche en élasticité linéaire sur la matrice doit être poursuivie en non linéaire. Le modèle ainsi développé pour la matrice pourrait être appliqué au comportement de la phase cristalline, en y ajoutant pour la phase amorphe une loi de type viscoélastique.

## Références

- M. Arroyo, R. Zitzumbo, F. Avalos 2000 Composites based on PP/EPDM blends and aramid short fibres. Morphology/behaviour relationship *Polymer* **41** 6351-6359
- F. Bedoui, J. Diani, G. Regnier, W. Seiler 2006 Micromechanical modeling of isotropic elastic behavior of semicrystalline polymers. *Acta Materialia*
- J. A. W. van Dommelen, D. M. Parks, M. C. Boyce, W. A. M. Brekelmans, F. P. T. Baaijens 2003 Micromechanical modeling of the elasto-viscoplastic behavior of semi-crystalline polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **51** 519-541
- N. Dupend-Brusselle 2000 Comportement viscoélastoplastique d'un polymère semi-cristallin, le polypropylène, avant la striction : caractérisation expérimentale et modélisation phénoménologique. *UTC, Compiègne*
- X. Feaugas, P. Pilvin, M. Clavel 1997 Cyclic deformation behaviour of an alpha/beta titanium alloys - II. Internal stresses and micromechanic modelling. *Acta Materialia* **45** 2703-2714
- H. Ismail, Suryadiansyah 2002 Thermoplastique elastomers based on polypropylene/natural rubber and polypropylene/recycle rubber blends. *Polymer Testing* **21** 389-395
- A. Makradi, S. Ahzi, R.V. Gregory, D.D. Edie 2005 A two-phase self-consistent model for the deformation and phase transformation behavior of polymers above the glass transition temperature : application to PET. *International Journal of Plasticity* **21** 741-758
- H. Michael, H. Scholz, G. Menning 1999 Blend from recycled rubber and thermoplastics. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **52** 510-513
- A. van der Wal, J.J. Mulder, J. Oderkerk, R.J. Gaymans 1998 Polypropylene-rubber blends : 1. The effects of the matrix properties on the impact behaviour. *Polymer* **39** 6781-6787
- I. M. Ward 1983 Mechanical Properties of Solid Polymers. *Wiley*