



THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉS

par

Jacques HAUSSY

•

ANALYSE THERMODYNAMIQUE

DE LA DÉFORMATION DES POLYMÈRES VITREUX:

CAS DU POLYMÉTHYLMÉTHACRYLATE



Soutenue le 9 mai 1978 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

| | | |
|----|------------|----------------------|
| M. | B.ESCAIG | <i>Président</i> |
| M. | L.KUBIN | <i>Rapporteur</i> |
| M. | F.RIETSCH | <i>Examineur</i> |
| M. | D.FROELICH | <i>Membre invité</i> |

A ma Famille.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance aux membres du jury d'avoir bien voulu examiner ce mémoire. Je me dois de citer Monsieur ESCAIG, non seulement de m'avoir accueilli dans le laboratoire qu'il dirige, mais également d'avoir partagé ses connaissances théoriques sur les processus d'activation thermique.

Je remercie les personnes qui ont aidé d'une manière efficace à l'avancement de cette étude, notamment Monsieur CLEMENT par l'apport de ses connaissances technologiques.

Je désire enfin témoigner toute ma gratitude à Mademoiselle CHOMBART et à l'équipe de la reliure qui se sont respectivement chargées de la frappe du manuscrit et du tirage de ce mémoire.

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| §1 - DEFORMATION DES POLYMERES AMORPHES EN DESSOUS DE Tg | 3 |
| 1.1 Homogénéité de la déformation des polymères | 4 |
| 1.2 Anélasticité de la déformation des polymères | 5 |
| 1.3 Modèles de déformation des polymères | 6 |
| §2 - THERMODYNAMIQUE DE LA DEFORMATION THERMIQUEMENT ACTIVEE DES POLYMERES | 9 |
| 2.1 Détermination des paramètres thermodynamiques | 10 |
| 2.2 Relations avec l'expérience | 12 |
| 2.2-1 Relations entre $V_0 - V_a$ et $\Delta H_0 - \Delta H_a$ | 12 |
| 2.2-2 Détermination expérimentale de V_0 | 13 |
| 2.2-3 Détermination expérimentale de ΔH_0 | 15 |
| §3 - ASPECT EXPERIMENTAL | 16 |
| 3.1 Conditions de déformation | 17 |
| 3.2 Elaboration des échantillons | 22 |
| 3.2-1 Moulage des échantillons | 22 |
| 3.2-2 Recuit des échantillons | 24 |
| 3.2-3 Rectification des échantillons | 25 |
| 3.3 Mesure du module de cisaillement | 25 |
| §4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX | 29 |
| 4.1 Limite élastique | 30 |
| 4.1-1 Influence du traitement thermique | 30 |
| 4.1-2 Limite élastique σ_y | 32 |
| 4.1-3 Limite élastique en fonction de la température | 32 |
| 4.2 Volume V_0 à la limite élastique | 37 |
| 4.3 Enthalpie ΔH_0 | 40 |
| 4.4 Energie libre d'activation ΔG_a | 42 |
| §5 - DISCUSSION | 47 |
| 5.1 Analyses thermodynamiques de la déformation des polymères | 48 |
| 5.2 Mode de déformation au-dessous de 200 K | 49 |
| 5.2-1 Volume critique de nucléation | 49 |
| 5.2-2 Densité maximale de défauts | 51 |
| 5.3 Mode de déformation haute température | 52 |
| CONCLUSION | 55 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Annexe I : | DIFFUSION DE MACROMOLECULES DANS UN POLYMERE AU-DESSUS DE T _g | 58 |
| Annexe II : | VOLUME D'ACTIVATION LE LONG D'UNE COURBE CONTRAINTE-DEFORMATION | 61 |
| Annexe III : | ANTI-RELAXATION | 64 |
| | BIBLIOGRAPHIE | 66 |
| | LISTE DES FIGURES | 70 |

INTRODUCTION

L'étude de la déformation des polymères amorphes à l'état vitreux s'attache à relier par des équations générales les paramètres physiques de cette déformation afin de prévoir le comportement dans le temps du matériau soumis à un champ de contraintes données. Des analogies avec des études semblables menées sur des cristaux peuvent apporter des contributions appréciables à la compréhension des mécanismes de déformation des polymères. Il s'avère notamment intéressant de transposer aux matériaux macromoléculaires, l'analyse thermodynamique développée pour le glissement thermiquement activé des dislocations.

Cette étude présente l'application de celle-ci au cas d'un polymère amorphe, le polyméthylméthacrylate. Dans ce but, nous avons entrepris des essais de compression uniaxiale à vitesse de déformation constante sur une grande gamme de températures. Compte tenu de la nature macromoléculaire du matériau, nous avons porté une attention particulière au traitement thermique de nos échantillons, de nombreux auteurs soulignant l'importance du recuit sur certaines de leurs propriétés.

Nous avons comparé à chaque développement de l'analyse nos résultats expérimentaux avec ceux, aussi bien théoriques qu'expérimentaux, publiés dans la littérature.

Nous avons ainsi mis en évidence que, dans la plupart des articles qui traitent du rôle de l'activation thermique dans les polymères, une définition imprécise des paramètres thermodynamiques conduit à une confusion entre enthalpie d'activation et énergie libre d'activation de Gibbs ainsi qu'à l'emploi abusif du terme volume d'activation.

**§1- DEFORMATION DES POLYMERES
AMORPHES EN DESSOUS DE T_g**

Nous rappelons dans ce paragraphe de généralités quelques faits expérimentaux relatifs à l'homogénéité et à l'anélasticité de la déformation des polymères, ainsi que les principaux modèles qui tentent de rendre compte de la déformation des polymères à l'état vitreux.

1.1 HOMOGENEITE DE LA DEFORMATION DES POLYMERES

Dans l'essai de compression uniaxiale à vitesse constante, la déformation macroscopique d'un polymère amorphe est plus ou moins homogène suivant qu'elle s'effectue par zones diffuses ou par bandes de cisaillement. Ces deux modes de déformation sont bien représentés respectivement par le polyméthylméthacrylate PMMA et par le polystyrène P.S. En effet sous l'action d'une contrainte, des bandes de cisaillement sont nucléées dans le P.S. à température ambiante et elles coïncident grossièrement avec les plans de cisaillement maximale [1,2].

Une bande de cisaillement est constituée par un ensemble de micro-bandes toutes identiques et parallèles entre elles et d'épaisseur constante, inférieure au micron. Le taux de déformation dans ces micro-bandes est tel, 100 ou 200 % par rapport au reste du matériau, que la déformation imposée se trouve concentrée dans ces bandes : la déformation est hétérogène. En revanche, dans les mêmes conditions, le PMMA ne présente que des zones diffuses dans lesquelles la déformation n'excède celle du reste du matériau que de quelques pour cents [3].

En réalité il existe une température de transition à partir de laquelle la déformation d'un polymère passe du type bandes de cisaillement au type zones diffuses. Cette température dépend évidemment de la vitesse de déformation mais également du traitement thermique : un échantillon de P.S. trempé se déforme à température ambiante par zones diffuses. Pour des échantillons bien recuits, BOWDEN et RAHA estiment cette température à 65°C pour le P.S. à $\dot{\epsilon} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et à -131°C pour le PMMA à $\dot{\epsilon}$ comparable. Dans la plus grande partie de la gamme de températures accessibles la déformation du PMMA est donc relativement homogène.

Notons que ce type de comportement n'est pas spécifique aux polymères. Les métaux amorphes présentent eux aussi, de part et d'autre

d'une température T_g , un mode de déformation hétérogène par bandes de cisaillement et un mode de déformation plus homogène qui survient à haute température et à basse vitesse de déformation [4].

1.2 ANELASTICITE DE LA DEFORMATION DES POLYMERES

Un test simple permet d'attribuer à une déformation un caractère élastique, pseudo-élastique (ou anélastique) ou plastique. Il consiste à décharger un échantillon à partir d'un certain point de la courbe contrainte-déformation et à observer sa restauration.

Une déformation élastique correspond au retour instantané des dimensions de l'éprouvette à leur valeur initiale. En revanche, un écoulement purement visqueux qui entraîne un déplacement relatif des centres de gravité des macromolécules, sans déformation de ces dernières, est définitif : il caractérise la déformation plastique. Entre ces deux cas extrêmes, il est plus rigoureux de parler de déformation anélastique ; il y a alors restauration de la déformation, comme l'expérience le montre dans le cas des polymères.

En effet, un échantillon de PMMA déformé de 30 % conserve après décharge une déformation rémanente qui tend très rapidement vers zéro dès que sa température est portée aux environs de T_g . SHERBY et DORN ont également montré que le fluage du PMMA au-dessus de la température ambiante est anélastique, même pour des taux de déformation très importants [5]. A température ambiante, l'échantillon tend aussi à revenir à sa dimension initiale mais le temps de restauration est très long, l'élévation de température ayant pour seul effet d'accélérer le processus.

La déformation du PMMA étudiée dans ce travail est donc toujours essentiellement anélastique. Toutefois, en cédant à l'usage courant plus laxiste, et parce qu'aucune confusion n'est ici possible, nous avons continué dans la suite d'utiliser pour la désigner le terme "déformation plastique".

Du point de vue thermodynamique, un polymère vitreux n'est jamais dans un véritable état d'équilibre. Toutefois, il est possible de

considérer que pendant la déformation, le polymère est dans une configuration moléculaire figée, analogue à un état métastable du fait que le temps de restauration est beaucoup plus long que le temps de réponse caractéristique du processus de déformation [6].

1.3 MODELES DE DEFORMATION DES POLYMERES

Pour rendre compte de la déformation des polymères à l'état vitreux, des théories phénoménologiques et des théories moléculaires ont été développées. Afin de les confronter avec les résultats expérimentaux obtenus, une description rapide des divers processus qu'elles impliquent est nécessaire.

Les théories phénoménologiques s'attachent essentiellement à décrire l'écoulement des polymères à contrainte constante au moyen d'une loi de comportement rhéologique.

Le modèle d'EYRING est le modèle moléculaire de base qui a été utilisé pour décrire les processus visqueux [7]. Ce modèle repose sur le fait que les segments moléculaires vibrent dans un puits de potentiel de hauteur E_0 . L'application d'une contrainte σ a pour effet de diminuer la hauteur de cette barrière de σV pour les sauts en direction de la contrainte et d'augmenter cette barrière de la même quantité pour les sauts en direction opposée à celle de la contrainte, V étant le volume disponible pour chaque segment. La vitesse de déformation est proportionnelle au nombre de sauts effectifs dans le sens de la contrainte. L'équation obtenue, dite d'EYRING, permet de relier E_0 et V à des paramètres accessibles expérimentalement.

Le modèle de ROBERTSON tient compte des changements structuraux dans la configuration des chaînes macromoléculaires [8,9]. Il est fondé sur trois hypothèses :

- 1- les segments moléculaires possèdent deux états conformationnels stables, cis et trans, dont la différence d'énergie est Δu ;
- 2- en-dessous de la température de transition vitreuse, tous les segments moléculaires sont gelés dans une configuration donnée ;

- 3- en-dessous de T_g , la contrainte de cisaillement permet aux segments moléculaires dont l'orientation avec la contrainte est propice, un saut vers la position cis d'énergie supérieure.

La fraction d'éléments en position cis dans le polymère sous contrainte est alors identique à celle qu'on obtiendrait avec une distribution de BOLTZMAN à une certaine température θ , supérieure à T_g . La vitesse de déformation est alors fournie par l'application de l'équation de WILLIAM-LANDEL-FERRY à la température θ et permet la détermination de Δu et du volume V dans lequel s'effectue le saut.

Deux modèles moléculaires ont été développés pour tenter d'expliquer plus spécifiquement l'allure des courbes contrainte-déformation. Ils font tous deux appel à des analogies avec les dislocations.

BOWDEN et RAHA suggèrent que la limite élastique est contrôlée par la nucléation, sous l'action de la contrainte appliquée et avec l'aide des fluctuations thermiques, de petits disques cisailés dont le champ de contraintes est analogue à celui des boucles de dislocations [10]. Un calcul classique montre que ces zones cisailées atteignent, sous contrainte, une taille critique à partir de laquelle elles croissent spontanément, expliquant ainsi qualitativement l'effet d'adoucissement (crochet de compression) observé avec certains polymères.

Le modèle d'ARGON suppose également la nucléation thermiquement activée d'un défaut qui contrôle la limite élastique puis d'une phase de propagation qui conduit à l'écoulement du polymère [11]. Le défaut est représenté par le pliage d'une chaîne polymérique ; le calcul de son énergie de nucléation se développe par analogie avec celui de l'énergie de formation d'une paire de disclinations dans un continuum élastiquement isotrope.

L'analyse thermodynamique que nous allons présenter constitue une transposition à la déformation des polymères vitreux, de l'analyse du glissement activé des dislocations. Elle ne nécessite pas de description particulière du modèle moléculaire de déformation. Il est seulement nécessaire de reprendre l'hypothèse suivant laquelle la déformation s'effectue à partir de certains germes (défauts) de taille critique V_c , instables,

nucléés par la contrainte de cisaillement avec l'aide des fluctuations thermiques. Ce volume V_C est supposé suffisamment petit pour pouvoir être activé de façon efficace, c'est-à-dire pour que les segments moléculaires qu'il contient puissent vibrer thermiquement en phase avec une probabilité non négligeable.

**§2- THERMODYNAMIQUE DE LA DEFORMATION
THERMIQUEMENT ACTIVEE DES POLYMERES**

2.1 DETERMINATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

HIRTH et NIX ont montré que l'étude du glissement activé des dislocations peut être développée à partir de deux systèmes thermodynamiques différents [12]. Dans l'analyse qui suit, le système thermodynamique est formé par l'échantillon tout entier plus la source extérieure de contrainte.

L'énergie libre d'activation ΔG_a représente la contribution des fluctuations thermiques au franchissement de la barrière d'énergie, depuis une position d'équilibre jusqu'à la position de col, par un certain nombre de segments moléculaires. La vitesse de déformation s'écrit ainsi :

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

ou de façon équivalente

$$\Delta G_a = \alpha kT \quad \text{avec} \quad \alpha = \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \quad (2)$$

Dans l'étude thermodynamique développée dans les matériaux cristallins [13,14,15] cette énergie ΔG_a n'est fonction, pour une pression et une sous-structure données, que de la contrainte appliquée σ_a et de la température T :

$$d \Delta G_a = \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right)_{P, \sigma_a} \cdot dT + \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma_a} \right)_{T, P} \cdot d\sigma_a$$

L'entropie d'activation ΔS_a et le volume d'activation V_a sont définis à partir des dérivées de l'énergie libre ΔG_a respectivement par rapport à la température et à la contrainte appliquée :

$$\Delta S_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right)_{P, \sigma_a} \quad ; \quad V_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \sigma_a} \quad (3)$$

Dans les cristaux, le terme entropique provient essentiellement des seuls phonons élastiques de grande longueur d'onde, le terme de vibrations localisées au voisinage du défaut étant de façon générale

négligeable [14]. Appliquant la théorie de l'élasticité linéaire, on admet l'hypothèse selon laquelle l'énergie de la barrière et celle d'activation sont proportionnelles au module de cisaillement $\mu(T)$. Ce module de cisaillement intervient alors dans l'expression de l'entropie, sous la forme d'une dérivée logarithmique par rapport à la température, $\frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT}$:

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

où ΔH_a représente l'enthalpie d'activation.

Dans les polymères, il apparaît un terme entropique supplémentaire ΔS_{el} lié à la diminution d'entropie due à l'orientation des segments moléculaires pendant la déformation [6]. Le terme ΔS_{el} s'évalue par analogie avec la théorie de l'élasticité caoutchoutique [16] :

$$\Delta S_{el} = - \frac{k v_e V_a \Delta e_0}{2} \quad (4)$$

où v_e figure le nombre de chaînes actives par unité de volume et Δe_0 le cisaillement caractéristique produit à l'intérieur des germes de cisaillement. Sans plus d'hypothèses particulières sur le mécanisme de déformation, il est clair que Δe_0 est un paramètre moléculaire compris entre 0,5 et 2 [10] pour un polymère amorphe et peut donc être considéré de l'ordre de l'unité. Finalement, l'entropie d'activation ΔS_a s'écrit sous la forme d'une somme de deux termes :

$$\Delta S_a = \Delta S_{\mu} + \Delta S_{el}$$

L'énergie libre d'activation ΔG_a se calcule à partir de cette dernière équation :

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a = \Delta G_{\mu} + \Delta G_{el} \quad (5a)$$

avec

$$\Delta G_{\mu} = \frac{\Delta H_a + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma_a V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}} \quad (5b)$$

$$\Delta G_{el} = - T \Delta S_{el} \quad (5c)$$

Une seconde méthode fondée sur l'intégration du volume d'activation permet également d'obtenir ΔG_a . Toutefois, ΔG_a est une fonction de deux variables indépendantes σ_a et T et ne peut donc se calculer par intégration directe de l'une seulement de ses deux dérivées partielles $V_a(\sigma)$ le long d'un trajet quelconque. Cependant, CAGNON a montré que l'utilisation de la variable réduite $\tau(\sigma_a, T)$ permet l'intégration sous la forme [17] :

$$\Delta G_a(T) = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau}^{\tau_M} V_a(\tau) d\tau \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \sigma_a(T) \quad (6)$$

où $\mu(0)$ représente le module de cisaillement au zéro absolu. Cette méthode, comme la précédente, suppose que l'entropie provient de la seule variation thermique du module de cisaillement. Appliquée au cas des polymères, cette hypothèse implique que le terme d'élasticité caoutchoutique ΔS_{el} soit négligeable devant ΔS_{μ} [6], ce qui paraît raisonnable à basse température (voir §-4).

2.2 RELATIONS AVEC L'EXPERIENCE

Quelles que soient les méthodes expérimentales utilisées, l'étude de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte et de la température, conduit aux deux seuls paramètres directement accessibles V_0 et ΔH_0 :

$$V_0 = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma_a} \right)_T \quad ; \quad \Delta H_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma_a} \quad (7)$$

Il faut donc déterminer comment ces paramètres sont reliés aux grandeurs d'activation ΔG_a , ΔH_a , ΔS_a .

2.2-1 Relations entre $V_0 - V_a$ et $\Delta H_0 - \Delta H_a$

D'une façon générale, la loi de vitesse de déformation s'écrit sous la forme :

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^m \exp - \frac{\Delta G_a}{kT} \quad (8)$$

d'où, en prenant le logarithme népérien des deux membres :

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A + m \ln \sigma - \frac{\Delta G_a}{kT} \quad (9)$$

La dérivée par rapport à σ_a de l'équation précédente, jointe aux définitions de V_0 (7) et de V_a (3) mènent à la relation :

$$V_0 = \frac{m kT}{\sigma_a} + V_a \quad (10)$$

D'autre part, lorsque le terme pré-exponentiel de l'expression (8) est indépendant de la température, la dérivée par rapport à T des deux membres de (9) conduit à la relation :

$$\Delta H_a = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma_a} \quad (11)$$

tout à fait analogue à la relation (7) : dans ce cas $\Delta H_0 = \Delta H_a$.

2.2-2 Détermination expérimentale de V_0

Dans les matériaux cristallins, V_0 se mesure souvent par la méthode de relaxation de contrainte [18]. Bien que cette méthode ait été rarement utilisée dans l'étude des polymères amorphes (à notre connaissance, seul PINK la mentionne dans une étude sur la validité des différentes méthodes de détermination de V_0 [19]), elle s'applique aussi intégralement à ce type de matériau.

Elle consiste à stopper la déformation totale machine-échantillon au cours d'un test de déformation à vitesse constante et à enregistrer la variation de la chute $\Delta\sigma(t)$ de contrainte en fonction du temps durant les premières minutes. Sur une machine de déformation du type INSTRON, il suffit d'arrêter le mouvement de la traverse à l'instant voulu. L'énergie élastique emmagasinée dans le système de compression sert à déformer "plastiquement" l'échantillon pendant la relaxation. Cette remarque mène à l'équation fondamentale utilisée dans l'analyse mathématique de la relaxation :

$$\dot{\epsilon}_{\text{totale}} = \frac{\dot{\sigma}_a}{M} + \dot{\epsilon}_p = 0 \quad (12)$$

avec M module élastique de l'ensemble machine-échantillon et $\dot{\epsilon}_p$ vitesse de déformation "plastique" de l'échantillon.

Un développement limité de $\ln \dot{\epsilon}$ par rapport à la contrainte appliquée, valable pour $\Delta\sigma \ll \sigma_a(t=0)$, où $\Delta\sigma$ est la différence de contraintes entre l'instant initial $t=0$ et l'instant t considéré, permet l'intégration de (12) :

$$\ln \dot{\epsilon} = (\ln \dot{\epsilon})_{t=0} + \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma_a} \right]_{t=0} \cdot (-\Delta\sigma) \quad (13)$$

Compte tenu de la définition de V_0 (7), il vient :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{00} \exp -\frac{V_0 \Delta\sigma_a}{kT} \quad (14)$$

En reportant cette relation dans (12), on obtient :

$$- dt = \frac{1}{M \dot{\epsilon}_{00}} \exp \frac{V_0 \Delta\sigma_a}{kT} \cdot d\sigma_a$$

L'intégration des deux membres de cette équation entre l'instant initial $t=0$ et l'instant t , conduit à la relation classique :

$$\Delta\sigma_a = \frac{kT}{V_0} \ln \left(\frac{t}{c} + 1 \right) \quad \text{avec } c = \text{constante} \quad (15)$$

La pente de la courbe $\Delta\sigma_a = f(\ln t)$ donne donc, à un coefficient près, le volume V_0 . D'autre part, dans la zone de préplasticité où le coefficient de durcissement de l'échantillon $K \left(K = \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)$ n'est pas négligeable, la relaxation de contrainte permet seulement de mesurer le paramètre V_0^* , avec $V_0^* = V_0 \left(1 + \frac{K}{M} \right)$ (Voir §-4).

Les deux autres méthodes possibles de détermination de V_0 consistent, soit à effectuer un saut de vitesse pendant un essai de déformation et à noter le saut de contrainte correspondant, soit à déformer plusieurs échantillons à des vitesses différentes et à prendre la pente de la courbe $\sigma = f(\ln \dot{\epsilon})$ [19].

En résumé, les relations (7), (10) et (15) mettent en évidence que seul V_0 est mesurable expérimentalement et que le véritable volume

d'activation V_a n'est atteint que dans le cas où $\frac{mkT}{\sigma_a} \ll V_a$, c'est-à-dire dans le cas où V_a représente l'essentiel de la sensibilité à la contrainte de la vitesse de déformation ou, en d'autres termes, que si $\dot{\epsilon}$ dépend exponentiellement des contraintes.

2.2-3 Détermination expérimentale de ΔH_0

L'enthalpie ΔH_0 peut s'évaluer à partir de la relation de Maxwell qu'on peut écrire sur la vitesse de déformation lorsque celle-ci est fonction seulement des deux variables σ_a et T . Dans ces conditions, lors d'un essai de déformation à vitesse constante, ou lors d'un essai de fluage en régime stationnaire, nous avons :

$$d \ln \dot{\epsilon} = \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma_a} \right)_T \cdot d\sigma_a + \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma_a} \cdot dT = 0 \quad (16)$$

Compte tenu des définitions de V_0 et de ΔH_0 (7), l'équation précédente se simplifie :

$$\Delta H_0 = - V_0 T \left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} \quad (17)$$

En réalité, il est clair que la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ dépend également de la sous-structure de l'échantillon : cette dépendance se manifeste dans la relation (8) par l'intermédiaire du coefficient A . Afin de pouvoir appliquer la relation (17), il faut donc se placer dans des conditions expérimentales telles que la sous-structure reste le plus possible identique, bien que contrainte et température soient différentes ; par exemple, le long du plateau caractéristique d'écoulement "plastique" dans un essai de déformation à vitesse constante. Cela impose de mesurer V_0 et $\frac{\partial \sigma_a}{\partial T}$, soit sur un même échantillon, dans le même état de déformation en effectuant une relaxation de contrainte et un saut de température dans un intervalle de temps aussi court que possible, soit sur des échantillons différents mais dans des "états correspondants" c'est-à-dire à des stades de déformation impliquant des états de micro-structure comparables comme à la limite élastique.

§3- ASPECT EXPERIMENTAL

Les essais de déformation à diverses températures ont nécessité la construction d'un système de compression et l'utilisation de différents bains thermostatiques que nous décrivons dans la première partie de ce chapitre. Nous précisons ensuite la procédure de moulage retenue : celle-ci permet d'obtenir, après recuit et rectification, des échantillons cylindriques et transparents exempts de toute biréfringence. Puis nous présentons la dépendance en température du module de cisaillement du polymère que nous avons mesuré sur un appareil du type Rhéo-Vibron. Après comparaison avec les courbes publiées dans la littérature qui mettent en évidence une certaine imprécision de notre détermination, nous montrons la relative importance qu'il faut accorder à la valeur absolue de ce module.

3.1 CONDITIONS DE DEFORMATION

Les essais de déformation ont été effectués à l'aide d'un système de compression inversée qui s'adapte sur une machine de déformation du type INSTRON. Le choix du matériau s'est porté sur un acier austénitique inoxydable qui garde de bons comportements mécanique et thermique à basse température. La compression des échantillons est assurée par deux plateaux, l'un fixe relié au capteur de force et l'autre mobile solidaire de la traverse (Figure 1). Afin de limiter le cisaillement hétérogène des échantillons, six roulements à billes guident le plateau relié au capteur sur les trois tiges solidaires de la traverse. Le parallélisme entre les deux plateaux est acquis par un réglage grossier avec une cale d'épaisseur rectifiée, suivi d'un réglage fin utilisant un capteur de déplacement promené sur toute la surface des plateaux.

Un soufflet métallique en laiton crée une zone étanche qui isole l'échantillon du bain thermostatique employé lors des essais en température (Figure 2). Un balayage continu d'azote dans cette zone permet une déformation en atmosphère contrôlée. La mise en température est assurée à la fois par l'immersion complète de la zone de compression dans le bain thermostatique et par le courant d'azote qui, avant d'entrer dans la zone étanche, circule dans un serpentin lui-même plongé dans le bain. Un thermocoaxe chromel-alumel traverse l'un des plateaux dans un passage étanche et indique la température au niveau de l'échantillon avec une précision de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

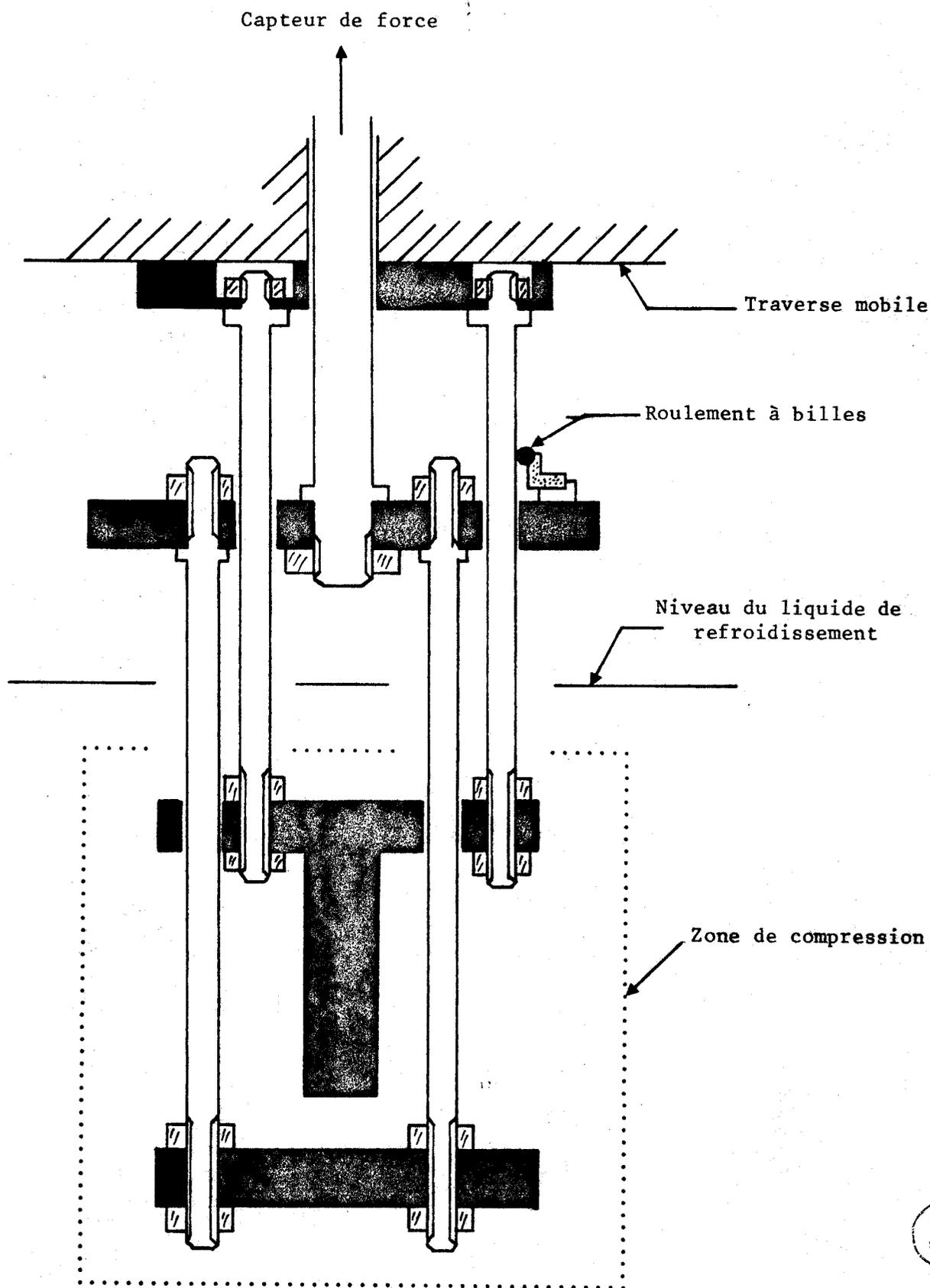


Figure 1 : Coupe du système de déformation.



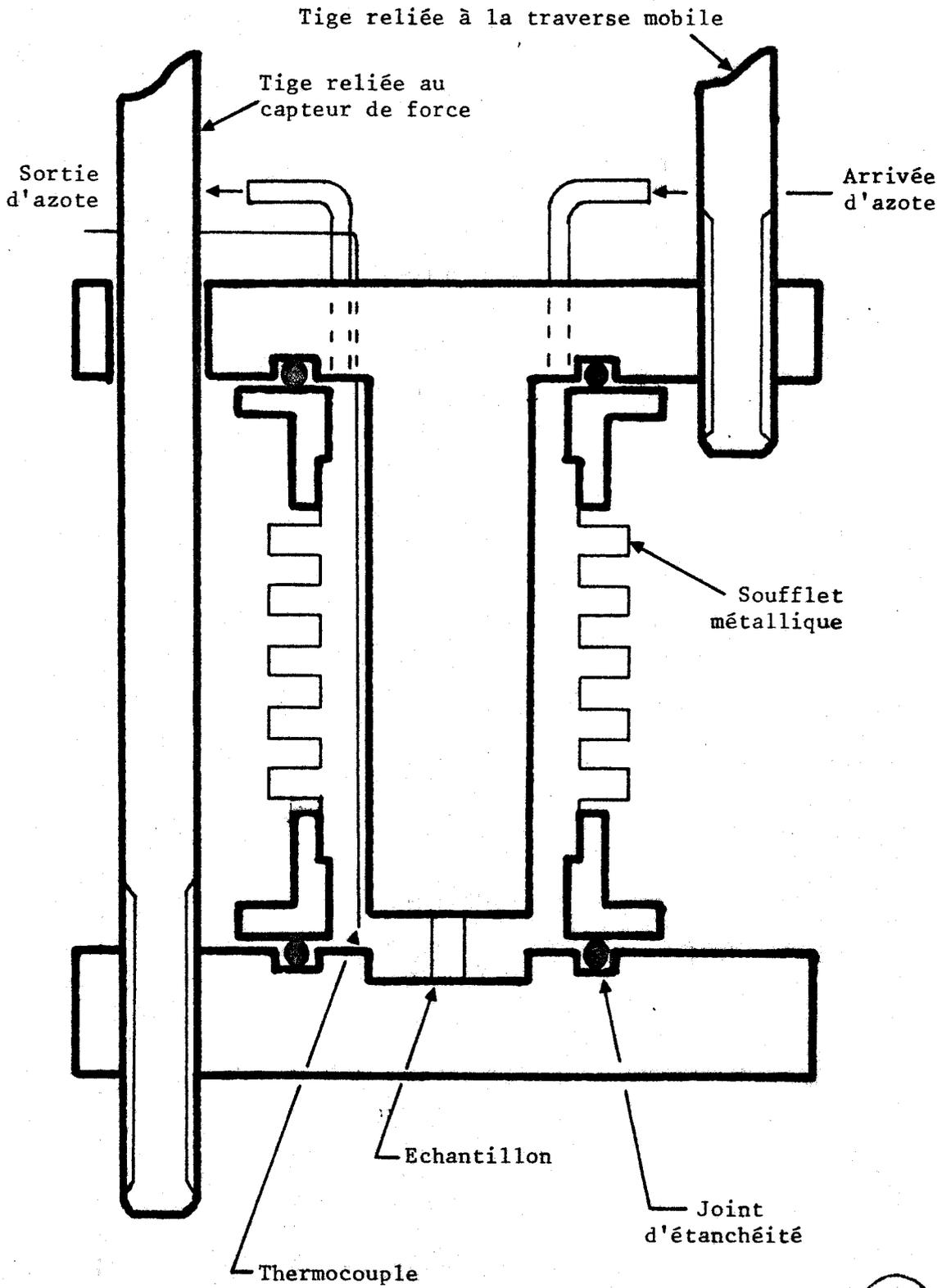


Figure 2 : Coupe de la zone de compression.



L'immersion du système de compression dans un bain d'huile régulé par une sonde au platine permet d'exécuter les tests de déformation au-dessus de la température ambiante.

Pour les températures particulières, celles de l'azote liquide 77 K et de la glace fondante, une immersion dans un simple vase DEWAR contenant le liquide approprié est suffisante.

Enfin, pour toutes les autres températures inférieures à celle de l'ambiante, le système de compression est plongé dans un bain réfrigéré thermostatique BRT, fourni par la Société AIR-LIQUIDE (Figure 3). Ce bain, constamment agité, est rempli d'isopentane pour des températures inférieures à 200 K et d'alcool éthylique pour des températures supérieures.

La régulation est assurée par une sonde au platine qui commande soit un refroidissement, par ouverture d'une électrovanne qui laisse passer de l'azote liquide dans un serpentin métallique noyé dans le bain, soit un réchauffement, grâce à une résistance électrique plongée elle aussi dans le bain. L'azote liquide est stocké dans un réservoir mis sous pression par de l'air comprimé préalablement déshuilé et desséché. La régulation des bains et leur inertie thermique garantissent une stabilité thermique du degré au niveau de l'échantillon.

A partir des enregistrements, nous avons tracé des courbes contrainte-déformation rationnelles dont les variables sont définies par les relations :

$$\sigma_R = \sigma_0(1 - \epsilon_p) \quad ; \quad \epsilon_R = -\ln(1 - \epsilon_{\text{totale}})$$

où ϵ_p représente la déformation plastique. Ces équations supposent une déformation homogène de l'échantillon et traduisent le fait que la déformation plastique s'effectue à volume constant [20.a].

D'autre part, nous avons calculé numériquement les volumes V_0 à l'aide d'un programme instituant une recherche de la constante c de l'équation (15) par approximations successives. Nous avons tenu compte

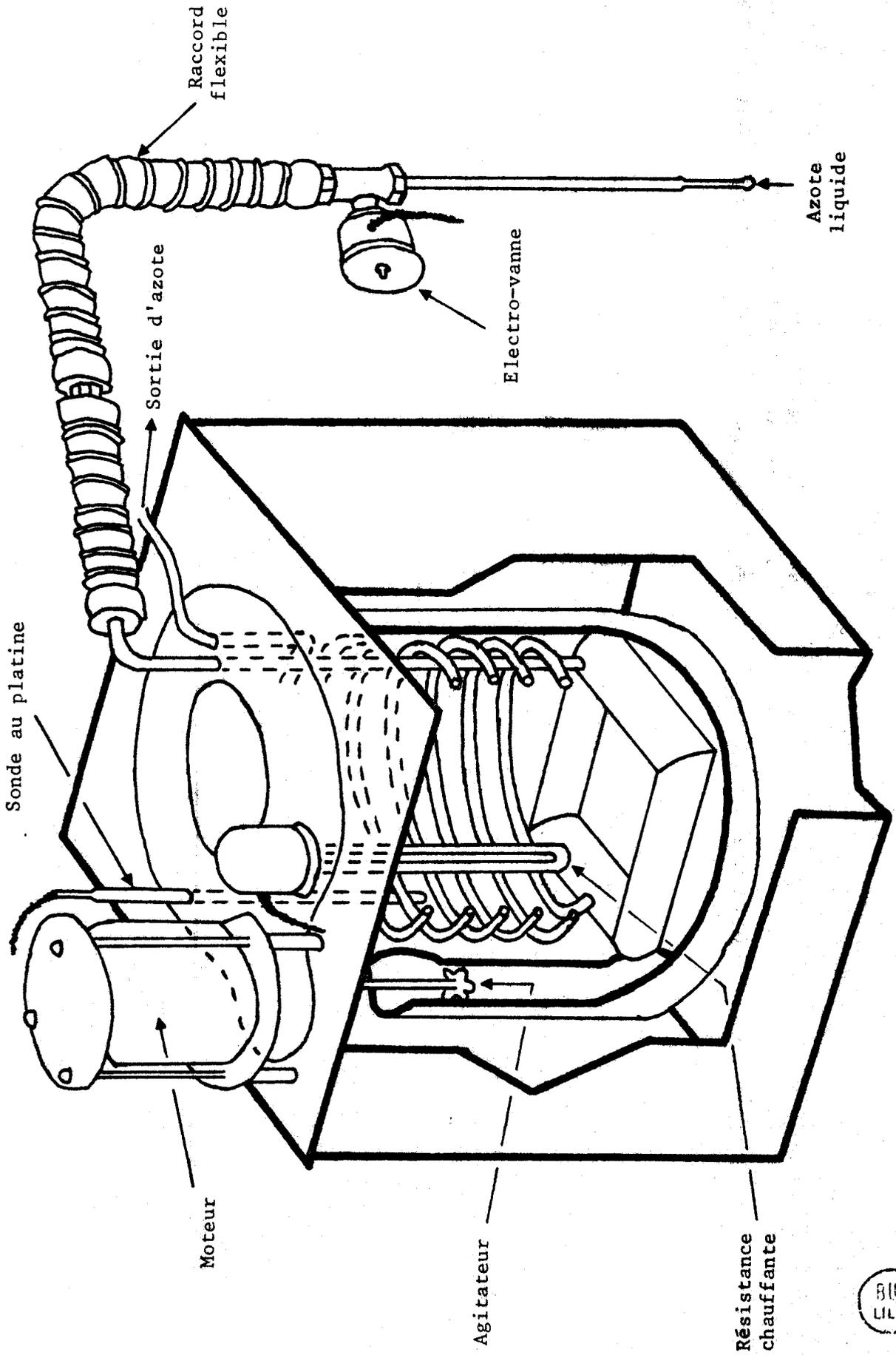


Figure 3 : Bain réfrigéré thermostaté B.R.T.



du durcissement de l'échantillon dans le cas des mesures de V_0 dans la partie préplastique (voir §-4) et de la variation de section de l'échantillon lors de la déformation en utilisant une contrainte rationnelle σ_R dans l'équation (15).

3.2 ELABORATION DES ECHANTILLONS

La préparation chimique du polymère a été réalisée par le laboratoire de synthèse de l'Ecole d'Application des Hauts Polymères de Strasbourg. Les résultats d'une chromatographie par perméation de gel montrent que la polymérisation ionique conduit à une polydispersité moyenne de 2,29 : $p = \frac{M_w}{M_n} = \frac{223\ 000}{97\ 400} = 2,29$.

Le caractère homogène de la déformation observée dans le PMMA permet le choix d'une forme cylindrique des échantillons de compression. Pour que les caractéristiques externes et internes ne varient pas d'un échantillon à l'autre, nous avons suivi de manière stricte la même procédure constituée de trois opérations successives : moulage, recuit et rectification.

3.2-1 Moulage des échantillons

Les échantillons ont été moulés par compression à chaud sous vide. Ce type de moulage s'adapte bien à la fabrication d'éprouvettes de petite taille. Température et pression sont obtenues avec une presse chauffante DARRAGON. La course utile entre les deux plateaux de cette presse restreint la hauteur du moule à dix centimètres. La faible densité du matériau de départ et cette hauteur limite nécessitent une opération supplémentaire de prémoulage qui a, pour avantages, de sécher complètement le polymère et d'homogénéiser la densité des éprouvettes. Le moule (Figure 4) se présente sous la forme d'un ensemble de pièces qui assurent un guidage précis du piston dans la pièce centrale et un démoulage aisé. Des joints toriques réalisent l'étanchéité au niveau des pièces coulissantes. Le polissage soigné de la pièce centrale permet de sortir en douceur l'échantillon qui se présente alors sous la forme d'un cylindre haut d'environ 23mm pour un diamètre de 7mm.

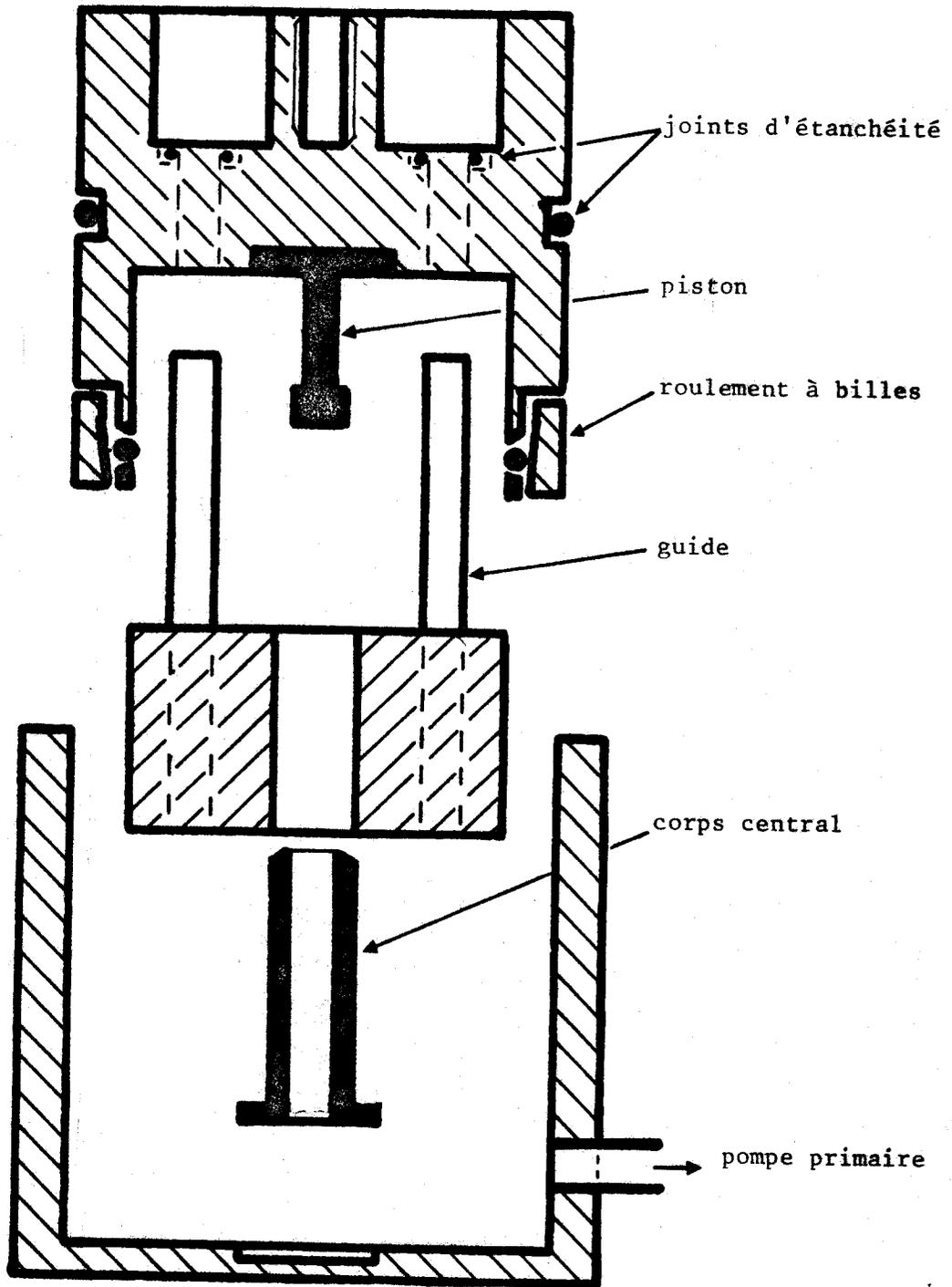


Figure 4 : Plan du moule.



3.2-2 Recuit des échantillons

Brut de moulage, un tel échantillon montre, en lumière polarisée, une biréfringence notable qu'il faut éliminer par recuit. L'influence du traitement thermique sur certaines propriétés des polymères est soulignée par de nombreux auteurs : le comportement contrainte-déformation [21] ou l'analyse enthalpique différentielle [22,23,24] ... est sensible à la durée et à la température du recuit, à la vitesse de refroidissement, au temps de vieillissement.

Aussi, pour déterminer les conditions d'un recuit efficace nous avons évalué l'ordre de grandeur des déplacements moléculaires susceptibles de se produire, par diffusion, dans le polymère porté au-dessus de sa température de transition vitreuse (voir Annexe 1). En imposant au centre de gravité d'une pelote macromoléculaire de se déplacer d'une distance au moins égale à son rayon de giration, le calcul montre qu'un recuit à 150°C pendant une heure est nécessaire.

Par ailleurs, un tel recuit fait naître dans nos échantillons une grande quantité de bulles. Deux circonstances, l'une liée à la température de moulage, l'autre à la viscosité du polymère à la température de recuit peuvent être rapprochées de cette observation. En effet, une température de moulage trop élevée dégrade le polymère et partant crée des éléments qui, piégés dans le polymère à l'état vitreux, deviennent volatiles au-dessus d'une certaine température. Par ailleurs, la viscosité du polymère à la température de recuit peut favoriser la coalescence de micro-bulles pré-existantes dans l'échantillon brut de moulage.

Après plusieurs tentatives, la procédure suivante a été adoptée. Nous avons limité la température de moulage à 180°C ce qui évite toute dégradation du polymère [25]. D'autre part, on ne peut dépasser une certaine pression de moulage, compte tenu du jeu mécanique des différentes pièces du moule et de la faible viscosité acquise par le polymère. Dans ces conditions, nous avons réduit le temps de moulage (20 minutes) au temps mis par le piston pour atteindre la position qui correspond à la pression maximum admissible. Au bout de ce laps de temps, la régulation en température des deux plateaux de la presse est arrêtée : le moule et donc l'échantillon reviennent librement à la température ambiante.

L'échantillon ainsi moulé montre en lumière polarisée une biréfringence atténuée qui disparaît totalement par recuit d'une heure à 150°C ; ce dernier ne s'accompagne d'aucune apparition de bulles visibles à l'oeil nu. L'observation au microscope optique ne met en évidence que des micro-pores dont la taille limite est d'une vingtaine de microns.

3.2-3 Rectification des échantillons

Le diamètre des échantillons est amené mécaniquement de 7 à 5 mm, avec une précision de $\pm 1/100$ sur toute la longueur de l'éprouvette. Après découpage sur une scie ISOMET à l'aide d'une lame à bords diamantés, un polissage mécanique sur papier 600 assure à la fois un parallélisme des têtes d'échantillon de l'ordre du centième de millimètre et une hauteur utile proche de 9,10 mm. Une valeur convenable du rapport $\frac{h}{\phi}$ est ainsi obtenue, $\frac{h}{\phi} \approx 1,8$ [20.b]. Les échantillons terminés sont entreposés dans un dessiccateur. Le temps de vieillissement à température ambiante de tous les échantillons déformés s'échelonne entre un et trois mois.

3.3 MESURE DU MODULE DE CISAILLEMENT

La mesure de l'énergie libre d'activation ΔG_a nécessite la connaissance du module de cisaillement en fonction de la température (équations 5b, 6). La théorie de l'élasticité linéaire relie le module de cisaillement μ via le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν :

$$\mu(T) = \frac{E(T)}{2(1+\nu)}$$

Le coefficient de Poisson ν du PMMA s'élève à environ 0,38 [26]. La mesure du module d'Young a été effectuée sur un appareil Rhéo-Vibron, modèle DDV II. Son principe repose sur l'utilisation d'un film de polymère de section déterminée, attaché d'une part à un transducteur qui impose un déplacement sinusoïdal dans le temps, de fréquence et d'amplitude fixes, et d'autre part à un capteur de force. Le module de conservation E est donné en fonction du module complexe E^* par la relation :

$$E = |E^*| \cos \delta$$

L'angle de perte δ est déterminé par la lecture directe sur l'appareil de la quantité $\text{tg}\delta$. A une fréquence de 11Hz, $\text{tg}\delta$ est de l'ordre de 0,07 à la température ambiante, d'où $\cos\delta = 0,997$. A plus basse température, on atteint rapidement la limite de sensibilité de l'appareil. En dessous de 320 K, l'approximation $\cos\delta \approx 1$ est donc raisonnable. D'autre part, le module $|E^*|$ s'écrit :

$$|E^*|_{\text{kg/mm}^2} = \frac{20 \times L}{A \cdot (D - K) \cdot S}$$

où L (cm) représente la longueur de l'éprouvette, S sa section droite et A un coefficient fonction de la sensibilité utilisée. K est un facteur de correction lié à l'élasticité totale de la chaîne de mesure moins l'échantillon et D , homogène à l'inverse d'une force par unité de longueur, est le paramètre mesuré.

Pour une mesure du module à une température supérieure à celle de l'ambiante, nous avons utilisé un four branché sur un rhéostat. Bien qu'il n'existe aucune régulation, la montée en température est suffisamment lente pour rendre les mesures acceptables. Pour les essais à basse température, nous avons utilisé un système de refroidissement par flux gazeux. Ce système comprend successivement un compresseur, des colonnes desséchantes, un réservoir d'azote liquide d'une contenance de cinq litres et une vanne manuelle qui permet de doser dans toutes les proportions possibles un flux d'air ambiant et un autre refroidi par passage sous le réservoir d'azote liquide. La température minimale accessible est d'environ 150 K. Celle-ci est mesurée au niveau de l'échantillon par des thermocouples chromel-alumel et cuivre-constantan, pour respectivement des températures inférieures et supérieures à celle de l'ambiante, avec une précision de ± 1 K.

Le capteur de force est étudié pour fonctionner dans une gamme de contraintes limitées. Connaissant par ailleurs une valeur approximative du module d'Young, il faut adapter la section du film à cette gamme de contraintes. Etant donné le module élevé du PMMA à basse température, des films très minces, de l'ordre de $50 \mu\text{m}$ sont nécessaires. La seule méthode pour préparer de tels films consiste à évaporer une solution concentrée de polymère sur un lit de mercure.

La courbe du logarithme du module de cisaillement en fonction de la température, déterminée à une fréquence de 11Hz est représentée sur la Figure 5. A titre de comparaison, sont également rassemblées les courbes obtenues par HEIJBOER [27], THIERRY et autres [28] et SINNOTT [29] à l'aide de pendule de torsion à une fréquence de un hertz.

Nos mesures conduisent à des modules inférieurs, en valeur absolue, à ceux trouvés dans la littérature, notamment à basse température. Notre extrapolation au zéro absolu, 200 kg/mm², diffère notablement de la mesure expérimentale, 330 kg/mm², obtenue par SINNOTT à une température de 4 K. Cette imprécision est liée d'une part à l'incertitude avec laquelle sont connues les dimensions de nos éprouvettes et d'autre part à la difficulté d'obtenir des films plans d'épaisseur rigoureusement constante.

D'après l'équation (5b), la dépendance en température du module de cisaillement intervient sous la forme $\frac{1}{\mu} \times \frac{d\mu}{dT}$. A une température donnée, il faut donc prendre la pente de la courbe $\text{Log } \mu$ fonction de T. Or les pentes obtenues sur notre courbe reproduisent raisonnablement celles de HEIJBOER pour des températures inférieures à 300 K et notre extrapolation au zéro absolu se trouve être tout à fait parallèle à la courbe expérimentale de SINNOTT. De même, dans la détermination de ΔG_a par la méthode d'intégration du volume d'activation, le module de cisaillement n'intervient que de façon relative sous la forme d'un rapport $\frac{\mu(T)}{\mu(0)}$.

En résumé, ces remarques montrent que les imprécisions sur les valeurs absolues du module de cisaillement n'entraînent pas d'importantes modifications dans l'utilisation qui en est faite.

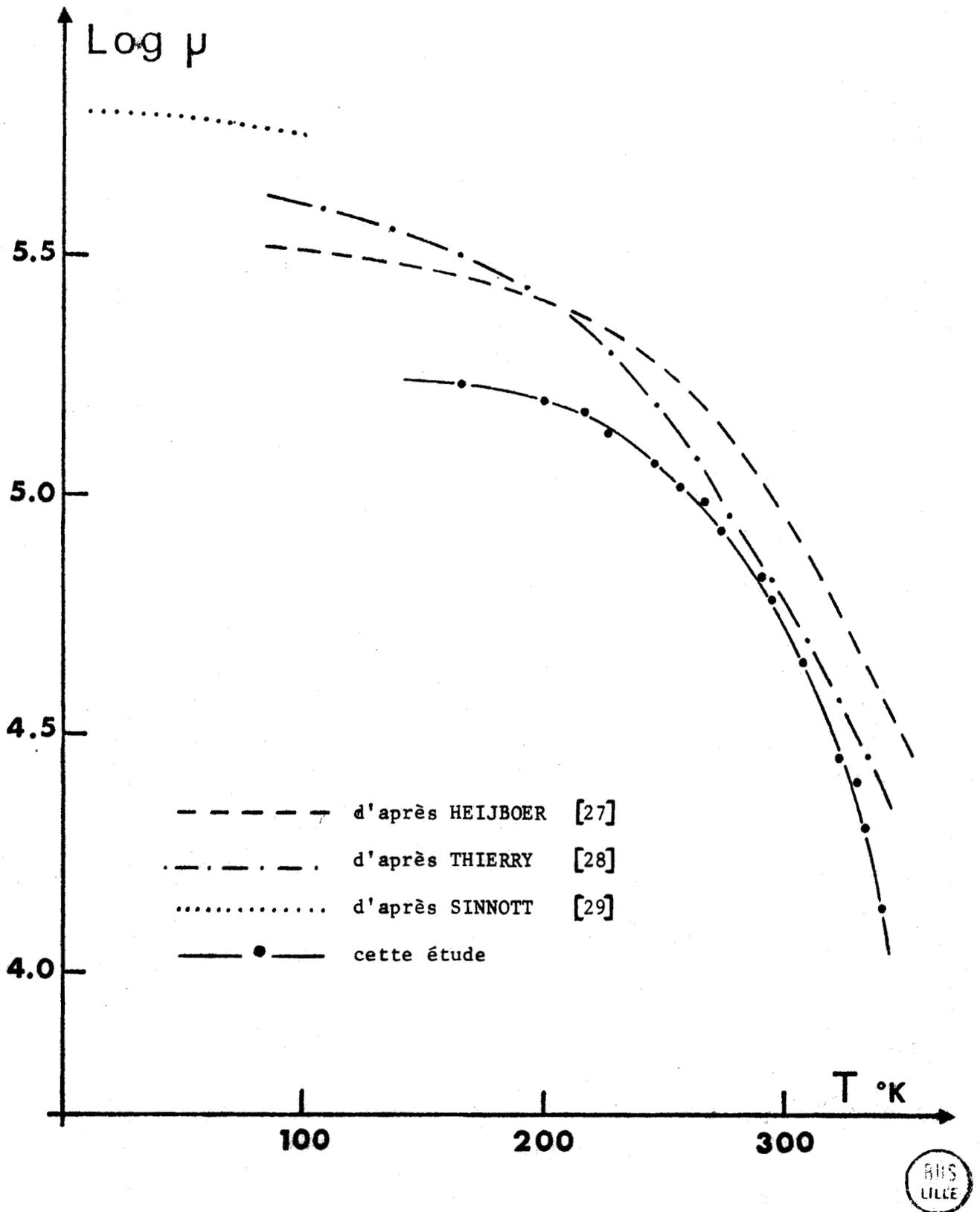


Figure 5 : Logarithme du module de cisaillement en fonction de la température.

§4- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats indiquent l'existence de deux modes de déformation. Les différences affectent légèrement l'évolution de la limite élastique en fonction de la température $\sigma_y(T)$; elles se manifestent directement et plus clairement sur $V_a(T)$. En conséquence, les deux modes apparaissent également sur la courbe $\Delta G_a(T)$, quelle que soit la méthode employée pour déterminer cette énergie.

4.1 LIMITE ELASTIQUE

Nous nous attachons dans un premier temps, à montrer l'influence du traitement thermique et plus particulièrement de la vitesse de refroidissement de l'échantillon sur les courbes $\sigma(\epsilon)$. Après avoir précisé la notion de limite élastique grâce à l'étude de la variation du volume V_0 en fonction de la déformation, nous comparons notre courbe expérimentale $\sigma_y(T)$ avec celles publiées dans la littérature.

4.1-1 Influence du traitement thermique

Une des caractéristiques essentielles des courbes contrainte-déformation d'un polymère donné est l'existence ou l'absence d'un crochet de déformation. Le PMMA ne présente pas d'adoucissement dans un test de compression uniaxiale à température ambiante et pour une vitesse de déformation de $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La contrainte maximale σ_m est évidemment fonction de la température et de la vitesse de déformation, mais également du traitement thermique. Une étude particulière sur l'influence de ce dernier paramètre a été menée.

Nous avons pris en considération trois échantillons, tous recuits une heure à 150°C , mais ayant subi à partir de cette température une vitesse de refroidissement différente. La gamme de vitesses s'étend de 3°C/h à 5°C/s . Pour atteindre cette dernière, l'échantillon porté à la température de recuit de 150°C a été plongé dans un bain de glace fondante à 0°C . Les résultats, Figure 6, montrent clairement que plus la vitesse de refroidissement est importante, plus la valeur de σ_m est petite, la différence de contrainte entre les deux cas extrêmes s'élevant à $1,8 \text{ kg/mm}^2$. Dans le cas d'un polymère présentant un crochet de déformation, la vitesse de refroidissement affecte davantage la contrainte maximale que la contrainte de palier [21].

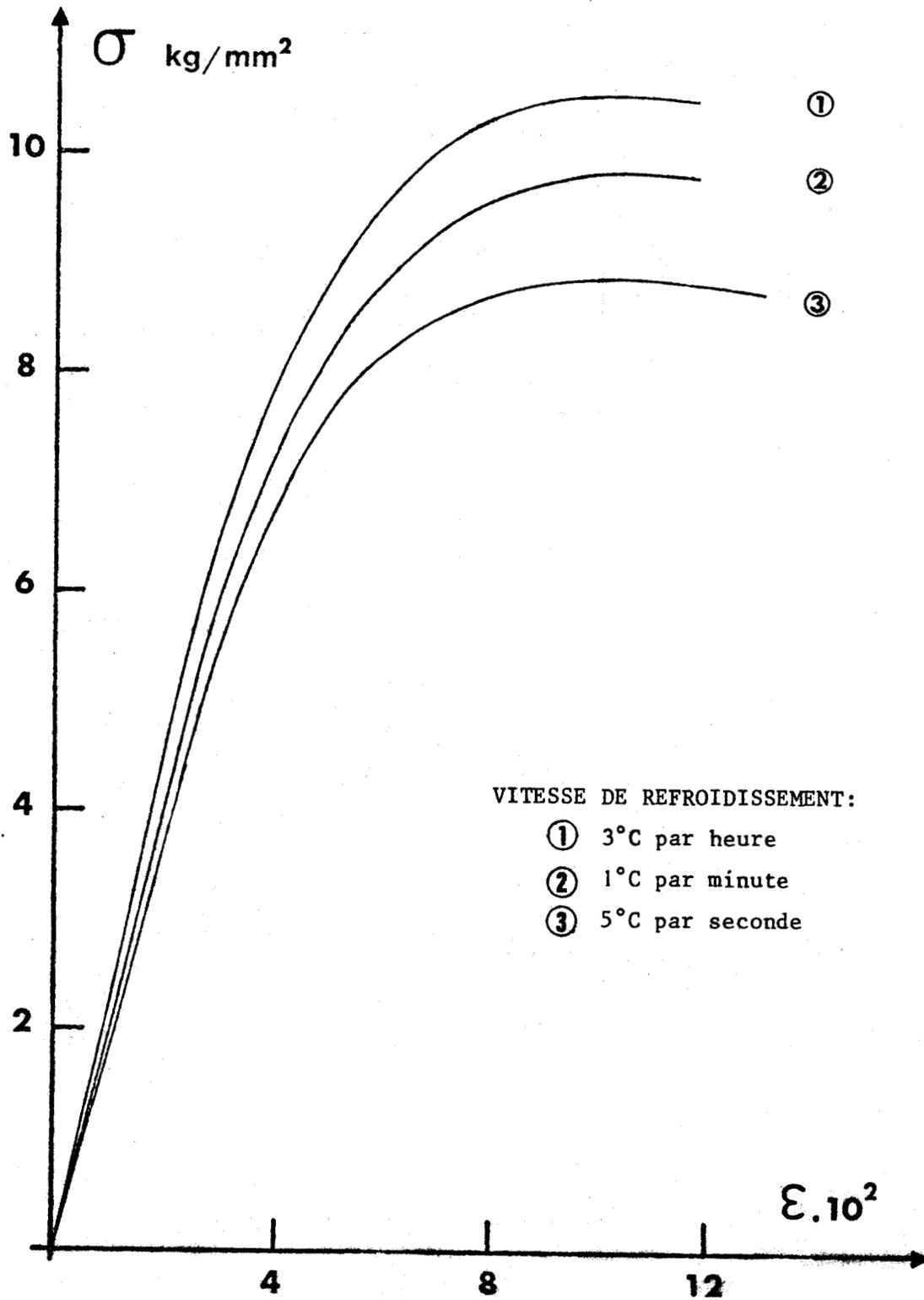


Figure 6 : Influence de la vitesse de refroidissement des échantillons sur les courbes de déformation.

Ce comportement peut être rapporté à l'idée de volume libre. L'excès de volume libre dans le polymère à l'état vitreux dépend essentiellement de la vitesse de refroidissement pendant l'élaboration (voir Annexe 1). Dans un échantillon trempé, cet excès peut n'être pas uniforme et faciliter la nucléation de germes de cisaillement en des endroits favorables. Au contraire, dans un échantillon "bien recuit", on comprend qu'une telle nucléation puisse être plus difficile.

4.1-2 Limite élastique σ_y

Nous avons déterminé la limite élastique σ_y (yield stress) par une méthode utilisée dans les cristaux [30] qui consiste à suivre l'évolution du volume V_0 en fonction de la déformation. Sur la Figure 7 sont superposées la courbe contrainte-déformation du PMMA à la température ambiante et la variation correspondante du volume V_0 . Nous avons tenu compte dans la mesure de ces volumes, de la consolidation de l'échantillon dans la partie préplastique (voir Annexe 2).

Il s'avère que le volume V_0 tend vers une valeur constante, caractéristique d'un mécanisme d'écoulement pseudo-plastique. Cela nous suggère d'associer physiquement le phénomène de limite élastique à la contrainte à laquelle le volume V_0 atteint sa valeur minimale. La contrainte de limite élastique σ_y , de façon équivalente dans le cas du PMMA, peut aussi être définie comme la contrainte maximale atteinte.

Après la limite élastique, non seulement la contrainte d'écoulement ne varie presque plus avec la déformation, mais le volume V_0 demeure remarquablement constant. Ceci montre que l'écoulement se produit de façon assez homogène et que la micro-structure n'évolue plus. L'écoulement constitue donc un état structural de déformation stationnaire, convenablement défini et facilement comparable à différentes températures. La condition soulignée dans le paragraphe 2.2-3 portant sur la détermination de l'enthalpie ΔH_0 est ainsi satisfaite.

4.1-3 Limite élastique en fonction de la température

Des courbes contrainte-déformation rationnelles à différentes températures comprises entre 77 et 336K sont tracées sur la Figure 8.

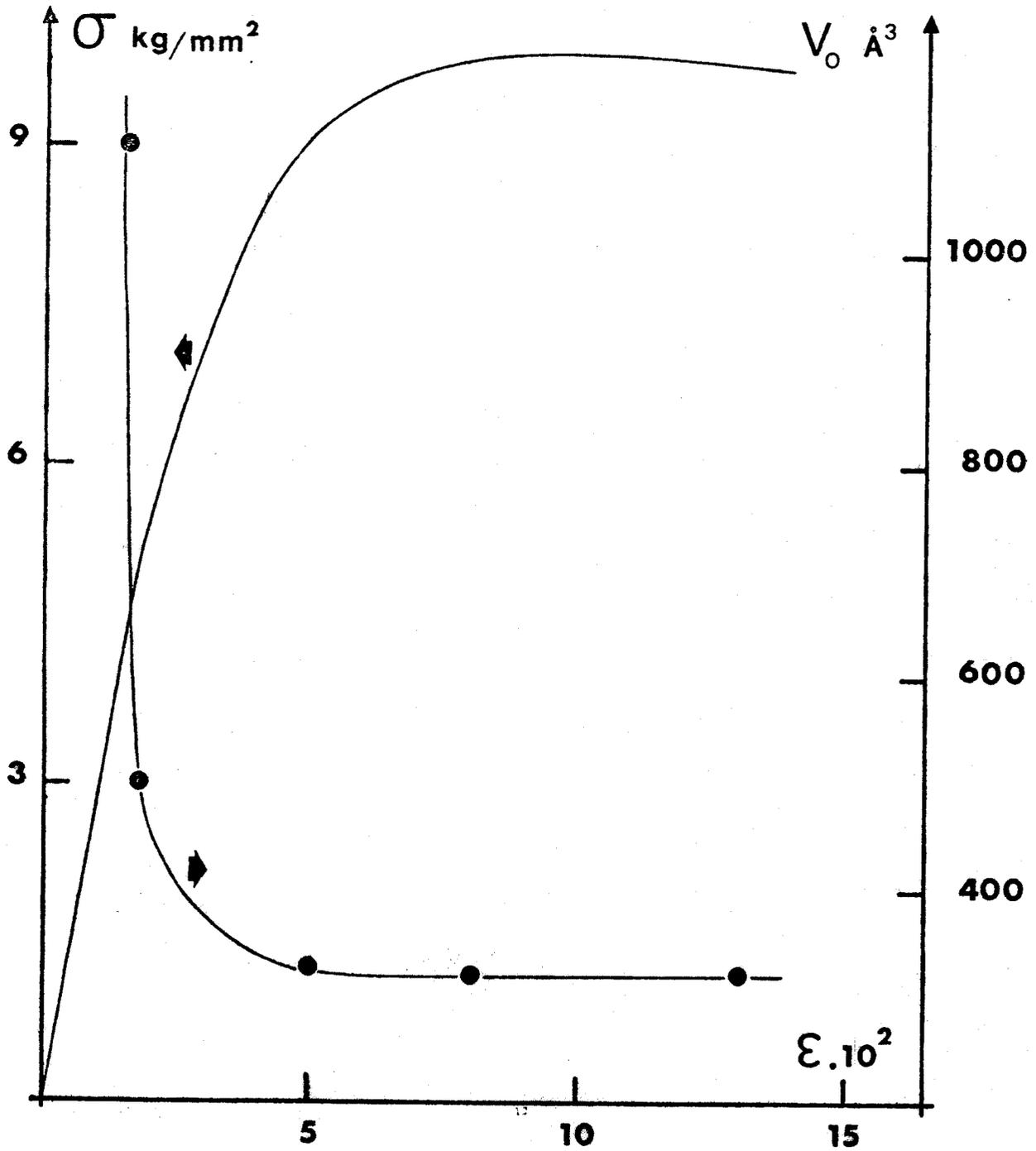


Figure 7 : Volume d'activation V_0 le long d'une courbe de déformation.



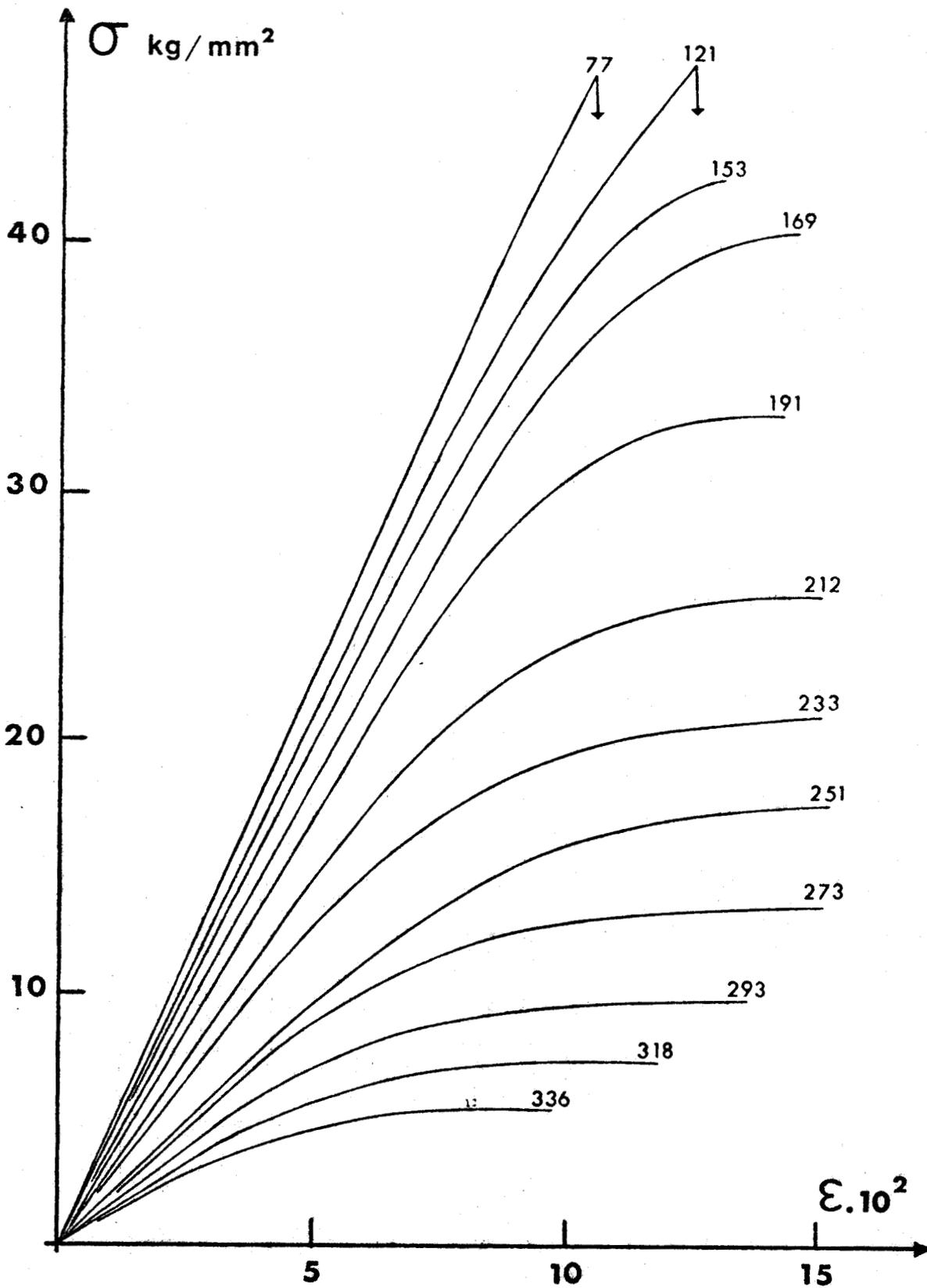


Figure 8 : Courbes $\sigma(\epsilon)$ obtenues en compression uniaxiale aux températures indiquées.



La mesure du volume V_0 à la limite élastique perturbe légèrement la suite de la courbe de déformation : en rechargeant, la contrainte d'écoulement obtenue est de quelques pour cents supérieure. Partant, nous n'avons plus représenté les courbes $\sigma_R(\epsilon_R)$ après l'essai de relaxation. A la vue de la Figure 8 remarquons simplement que plus la température est basse, plus la limite élastique intervient à un taux de déformation "plastique" réduit.

A partir des courbes précédentes, il est facile d'obtenir la dépendance en température de la limite élastique σ_y , Figure 9. L'allure générale de la courbe peut être décrite de la manière suivante : en dessous de 150 K, les échantillons cassent avant d'atteindre la limite élastique ; entre 150 et 220 K, σ_y varie linéairement avec la température ; au-dessus de 220 K, la pente de la courbe diminue progressivement en valeur absolue.

Le fait qu'en dessous d'une certaine température, les échantillons cèdent à une contrainte pratiquement constante ($46,8 \pm 0,5 \text{ kg/mm}^2$), a été remarqué aussi par BEARDMORE lors d'essai de traction [31]. En compression BEARDMORE n'observe pas de rupture analogue, essentiellement parce qu'à basse température sa courbe se place nettement en dessous de la nôtre (voir Figure 9) : à la température de 100 K par exemple, BEARDMORE note une limite élastique de 37 kg/mm^2 située largement en dessous de la contrainte critique. ARGON a souligné que les faibles limites élastiques observées par BEARDMORE étaient dues probablement au rôle de plastifiant joué par les molécules d'eau présentes dans le polymère [11].

Par ailleurs, d'autres auteurs font état, en accord avec nos mesures d'une rupture de pente marquée dans la courbe $\sigma_y(T)$: VINCENT la place à une température de 256 K [32], BAUWENS - CROWET à 273 K [33] soit à des températures légèrement supérieures à la nôtre. THIERRY et coll. notent simplement une différence entre les pentes à basse et haute températures, sans préciser de température critique [28].

Toutefois, il faut remarquer que la comparaison des limites élastiques en fonction de la température publiées par ces différents auteurs est rendue délicate par le fait que plusieurs paramètres influent

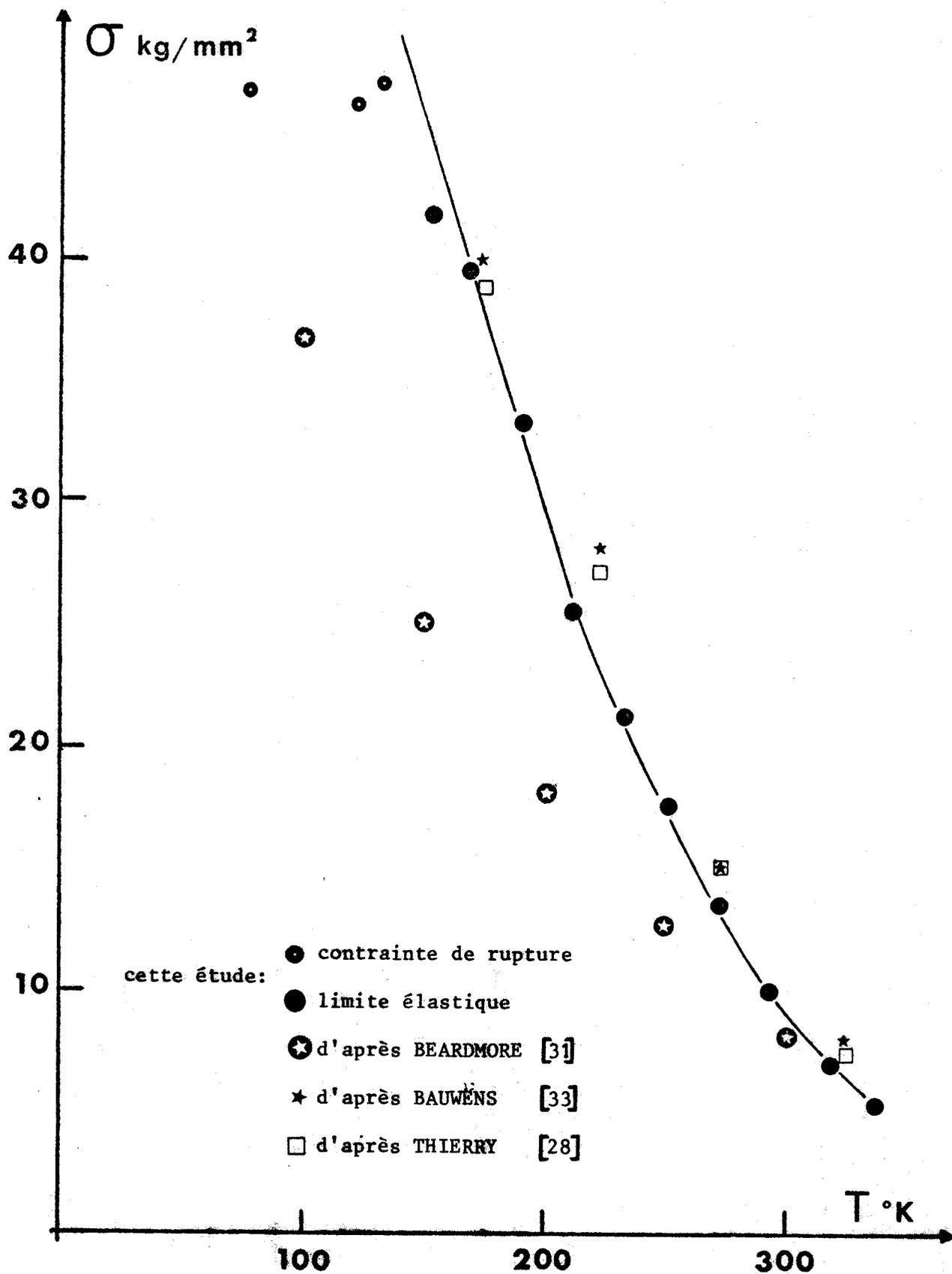


Figure 9 : Limite élastique en fonction de la température.

notablement sur σ_y . Nous pouvons citer par exemple le traitement thermique, qui diffère d'une étude à l'autre, la vitesse de déformation, généralement supérieure d'un facteur 10 ou 100 par rapport à celle que nous avons employée et, dans une certaine mesure, les caractéristiques moléculaires du polymère comme les masses moléculaires et la polydispersité.

4.2 VOLUME V_0 A LA LIMITE ELASTIQUE

Les volumes V_0 sont obtenus à partir de l'équation (15). Les Figures 10a - b montrent un exemple de courbe de relaxation de contrainte $\Delta\sigma_a(t)$ accompagné de son dépouillement. La dépendance en température du volume V_0 , mesuré à la limite élastique des courbes $\sigma(\epsilon)$ précédentes (Figure 8) est représentée sur la Figure 11. Elle montre nettement l'existence de deux modes, l'un à basse température avec un volume stabilisé à 110 \AA^3 , l'autre à haute température avec un volume croissant avec T .

Les volumes V_0 qui correspondent aux températures de déformation de 132 et 153 K se situent au-dessus de la courbe ; ceci nous paraît indiquer que la limite élastique observée n'est pas une véritable limite élastique (symbole \circ sur la Figure 11). L'extrapolation linéaire de la courbe $\sigma_y(T)$ conduit à une estimation de limite élastique égale ou supérieure à la contrainte critique de 47 kg/mm^2 . Lorsque dans cette zone de températures, la contrainte approche cette valeur critique le moindre défaut au niveau de l'échantillon peut nucléer dans ce champ de contraintes des fissures qui provoquent, sur les courbes de déformation, une fausse limite élastique avant l'explosion de l'échantillon.

Les volumes publiés dans la littérature ne sont pas en général obtenus par relaxation de contrainte ; ils sont déterminés soit par saut de vitesse, soit par essais conventionnels. Dans la première méthode, au cours d'un essai de déformation à vitesse constante, celle-ci est brusquement multipliée par un facteur quatre ou cinq et on observe le saut de contrainte $\Delta\sigma$ correspondant [34,35]. La seconde méthode consiste à déformer plusieurs échantillons à des vitesses différentes pour une même température et à enregistrer la pente de la courbe $\sigma_y = f(\ln \dot{\epsilon})$. Le problème se pose alors de la valeur des comparaisons faites entre échantillons, l'utilisation de vitesses de déformation différentes pouvant influencer

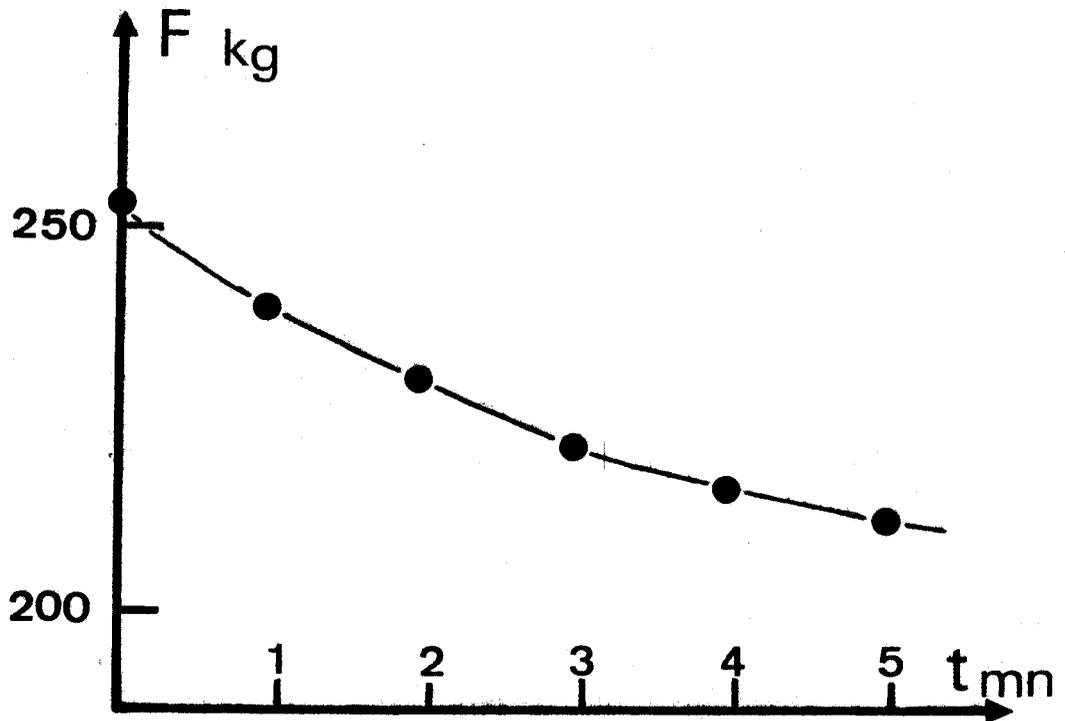


Figure 10-a : Evolution de la force durant un essai de relaxation de contrainte.

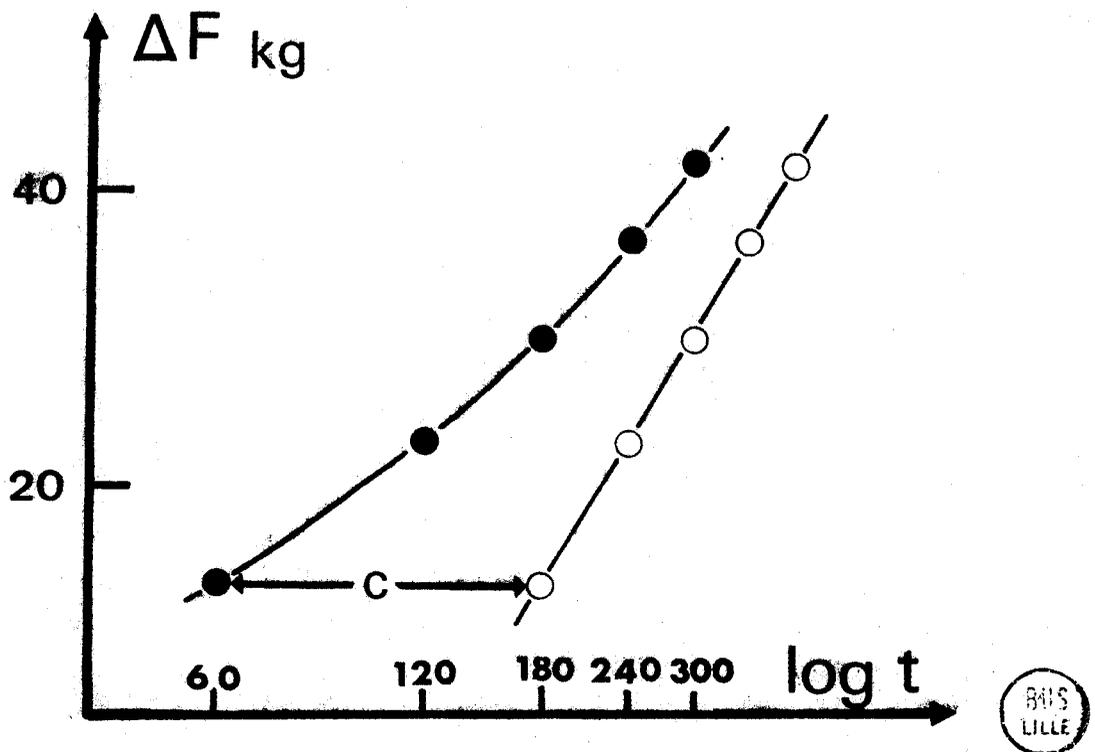


Figure 10-b : Dépouillement de l'essai de relaxation précédent. ($T = 273$ K)

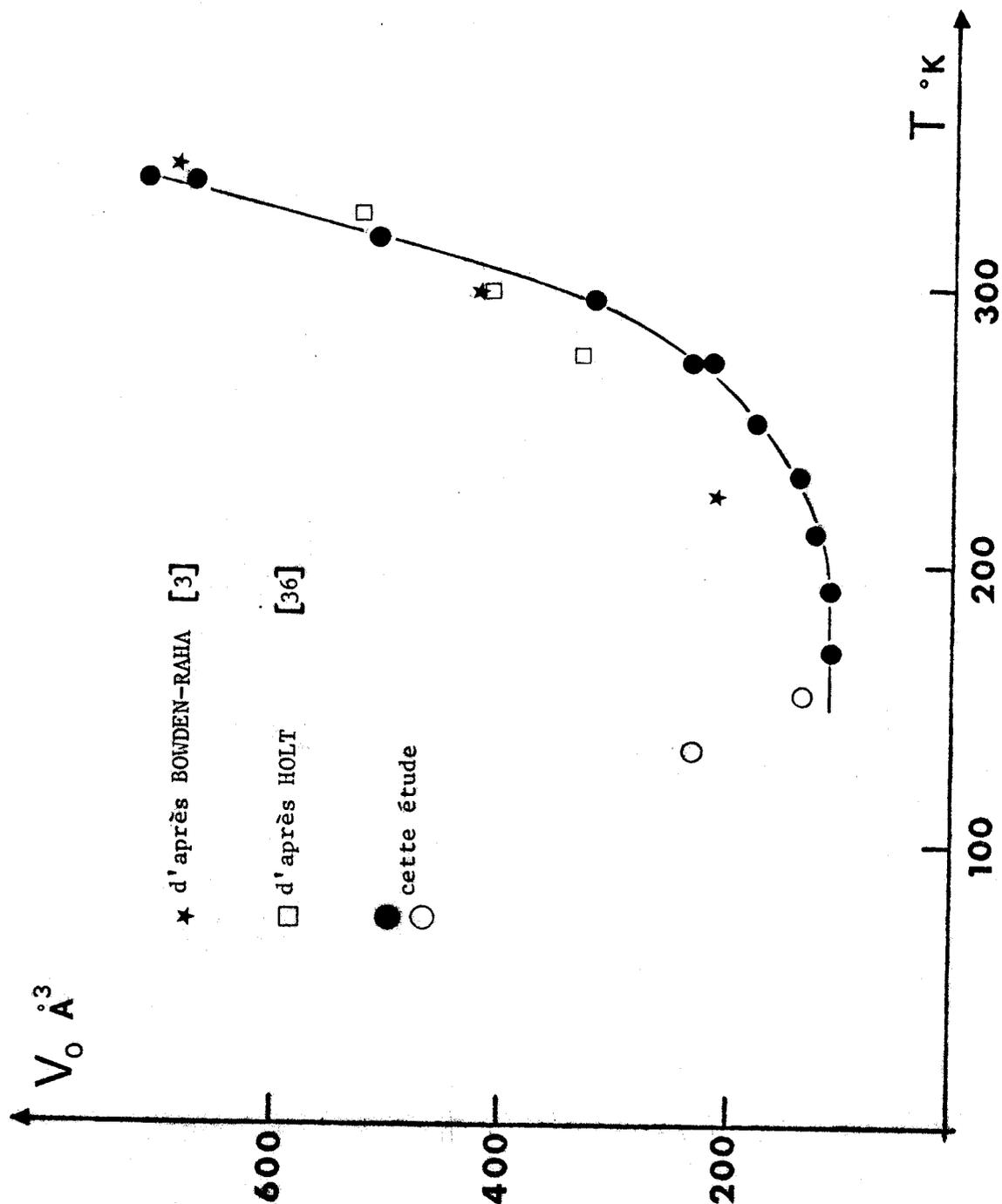


Figure 11 : Volume d'activation V_0 en fonction de la température.



sur la micro-structure des éprouvettes. Notons en particulier que PINK a mis en évidence le fait que l'application des deux méthodes précédentes sur le même polymère (le PVC) aboutit à des volumes V_0 différents [19].

Néanmoins, les résultats obtenus sur le PMMA par BOWDEN et RAHA [3] en compression plane et par HOLT [36] en compression uniaxiale, pour des vitesses de déformation identiques à la nôtre, indiquent également que le volume V_0 a tendance à se stabiliser à basse température. Ces auteurs obtiennent cependant une dépendance en température du volume V_0 plus petite que la nôtre et n'observent pas la transition $V(T)$ à cause du manque de mesures à suffisamment basse température (Figure 11).

BRADY et YEH ont aussi employé la seconde méthode pour étudier la variation du volume V_0 en fonction de la vitesse de déformation, de la température et du traitement thermique [37]. En accord avec nos résultats, il s'avère que le volume V_0 reste constant quelle que soit la vitesse de refroidissement appliquée à l'échantillon après recuit, la température de recuit utilisée par BRADY et YEH s'élevant à 135°C. En revanche, les valeurs absolues de leurs volumes ne sont guère comparables aux nôtres, probablement en raison d'une vitesse de déformation plus élevée et d'une dépendance du volume par rapport à $\dot{\epsilon}$ provenant de la courbe expérimentale $\sigma_y = f(\ln \dot{\epsilon})$ non linéaire sur toute la gamme de vitesses.

4.3 ENTHALPIE ΔH_0

Nous avons mesuré l'enthalpie ΔH_0 à partir de l'équation (17) en utilisant, pour une température donnée, le volume V_0 mesuré à la limite élastique (Figure 11) et la quantité $\frac{\partial \sigma_a}{\partial T}$ correspondante sur la Figure 9.

La procédure qui consiste à effectuer une relaxation de contrainte suivie d'un saut de température a été testée à deux températures. Les enthalpies correspondantes sont supérieures de 25% aux enthalpies précédentes. La difficulté de réaliser un saut de température suffisamment rapide d'une dizaine de degrés, l'imprécision avec laquelle est connue la section réelle et instantanée de l'échantillon et la perturbation

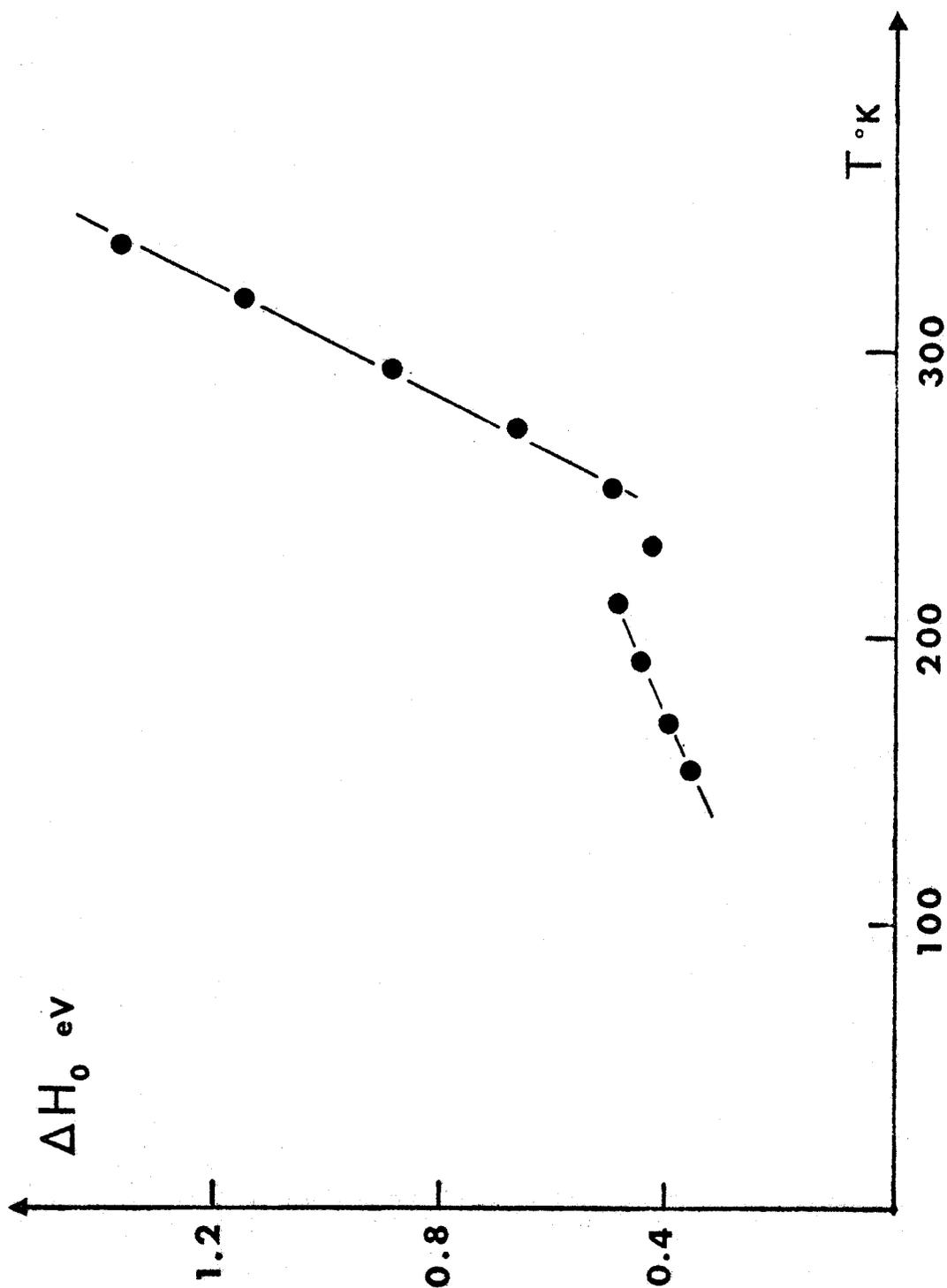


Figure 12 : Enthalpie ΔH_0 en fonction de la température.



qu'apporte la relaxation de contrainte, contribuent probablement à expliquer les écarts observés.

Le fait le plus important sur la courbe $\Delta H_0(T)$, Figure 12, est l'existence de deux modes de déformation. En dessous d'une température de 210 K, l'enthalpie ΔH_0 varie linéairement avec la température et l'extrapolation au zéro absolu montre que la droite passe par l'origine. Au dessus de 250 K, la dépendance en température de ΔH_0 s'accroît mais reste linéaire.

4.4 ENERGIE LIBRE D'ACTIVATION

L'existence de deux modes de déformation reçoit une nouvelle confirmation dans l'étude de la dépendance en température de ΔG_a . Nous avons exposé au §-2.1 les deux méthodes possibles pour obtenir ΔG_a . La comparaison des résultats permet de déterminer si V_0 se confond avec la dérivée en σ de ΔG_a , c'est-à-dire avec V_a . En d'autres termes, il est ainsi possible de savoir si la dépendance en contrainte de la vitesse de déformation est dans $\dot{\epsilon}_0$ ou dans ΔG_a .

La première détermination de ΔG_a utilise l'équation (5a) en y reportant ΔH_0 , σ_y et V_0 obtenus pour des états correspondants, la quantité $\frac{d\mu}{\mu dT}$ étant calculée à partir de la courbe $\text{Log } \mu(T)$, Figure 5. En première approximation, nous négligeons le terme entropique ΔS_{el} lié à l'orientation des chaînons, devant ΔG_μ : nous reviendrons par la suite sur la validité de cette approximation.

Le résultat, Figure 13, montre qu'en dessous d'une température de 200 K, la dépendance en température de l'énergie d'activation ΔG_a est linéaire. L'extrapolation au zéro absolu indique que la droite passe par l'origine. L'énergie d'activation ΔG_a peut donc être représentée dans cette gamme de températures, par une équation du type :

$$\Delta G_a = \alpha kT \quad \text{avec} \quad \alpha = 24,8$$

en bon accord avec l'équation (2). L'étude du glissement activé des dislocations a mis en évidence le fait que le coefficient α se situe, pour

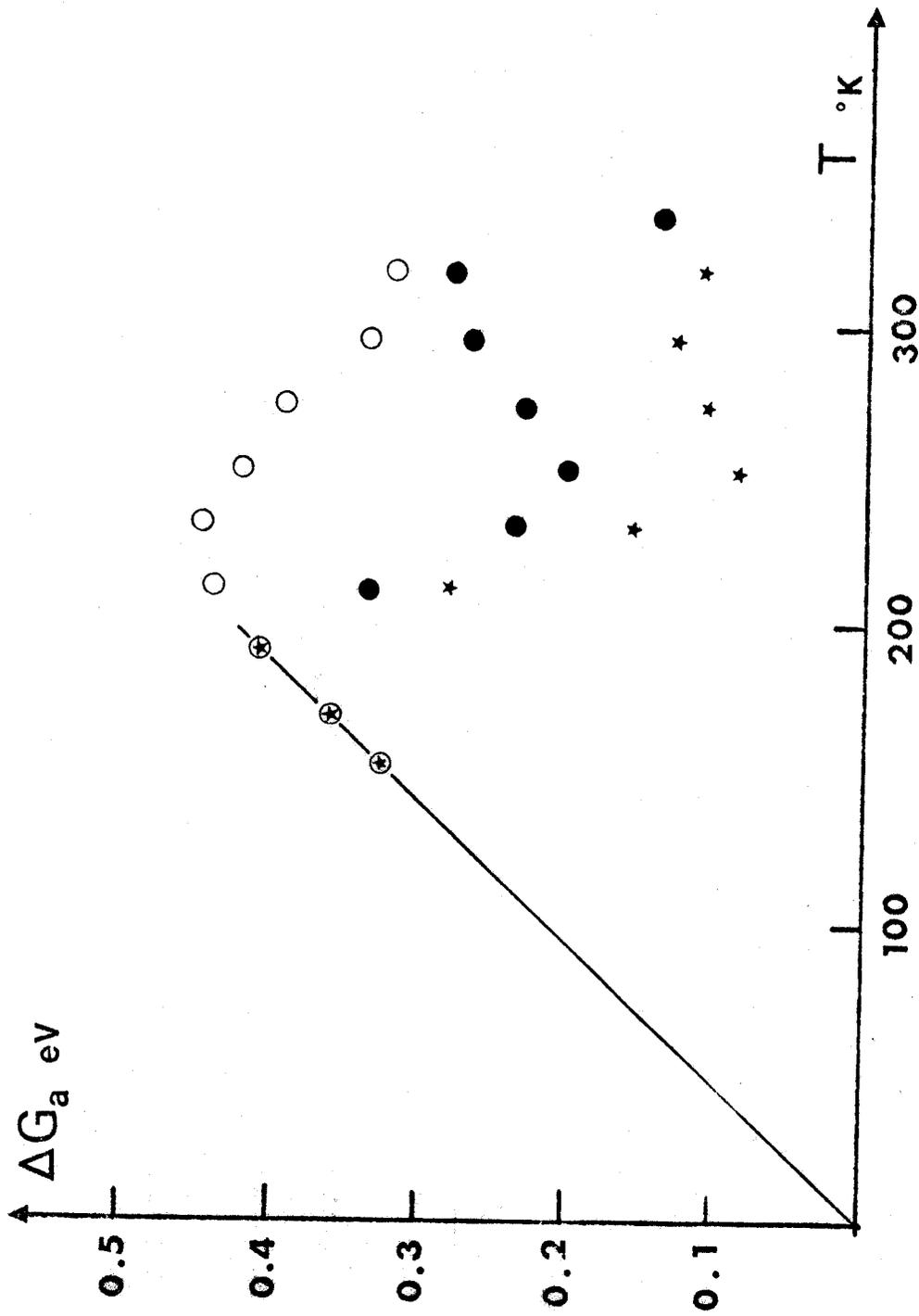


Figure 13 : Energie libre d'activation ΔG_a en fonction de la température:

- ★ d'après l'équation (5-b) avec $V_a = V_0$
- d'après l'équation (5-b) avec $V_a = 0$
- d'après l'équation (6)

bon nombre de corps cristallins entre 20 et 30 : notre valeur expérimentale est donc tout à fait raisonnable.

De plus, elle justifie a posteriori, l'approximation $\Delta G_{\mu} \gg \Delta G_{el}$. En effet, dans la théorie de l'élasticité caoutchoutique, le terme ν_e , associé aux caractéristiques mécaniques de la chaîne principale au dessus de T_g , représente le nombre de chaînes actives ou d'enchevêtrements par unité de volume. Dans le cas présent, il faut adapter le nombre d'enchevêtrements ν_e à l'échelle du phénomène étudié, c'est-à-dire au volume d'activation observé : nous considérons qu'à l'état vitreux, il existe un "enchevêtrement" à chaque extrémité du segment moléculaire activé. Le produit $\nu_e V_a$ est donc de l'ordre de 2 à 3, ΔG_{el} de l'ordre de kT : ΔG_{el} ne représente donc que quelques pour cents de ΔG_{μ} .

La deuxième méthode d'obtention de ΔG_a utilise l'équation (6) et consiste à intégrer V_0 . Elle requiert la connaissance du module de cisaillement et de la limite élastique au zéro absolu. Nous levons la difficulté liée à l'imprécision de l'extrapolation de σ_y à zéro Kelvin en faisant coïncider un point, par exemple celui qui correspond à la plus basse température accessible (153 K), avec la courbe $\Delta G_a(T)$ précédente. En effet, l'équation (6) peut se décomposer en deux parties :

$$\Delta G_a = A + B$$

avec

$$A(T) = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau(153)}^{\tau_M} V_a(\tau) \cdot d\tau \quad \text{et} \quad B(T) = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau(T)}^{\tau(153)} V_a(\tau) \cdot d\tau$$

$A(T)$ peut alors s'écrire sous la forme :

$$A(T) = \Delta G_a(153) \cdot \frac{\mu(T)}{\mu(153)}$$

où l'énergie d'activation à 153 K, $\Delta G_a(153)$, est déterminée à partir du premier procédé. Il suffit dès lors d'évaluer l'aire sous la courbe $V_0(\tau)$ comprise entre les températures T et 153 K (Figure 14) pour connaître $\Delta G_a(T)$. Les résultats obtenus sont présentés Figure 13.

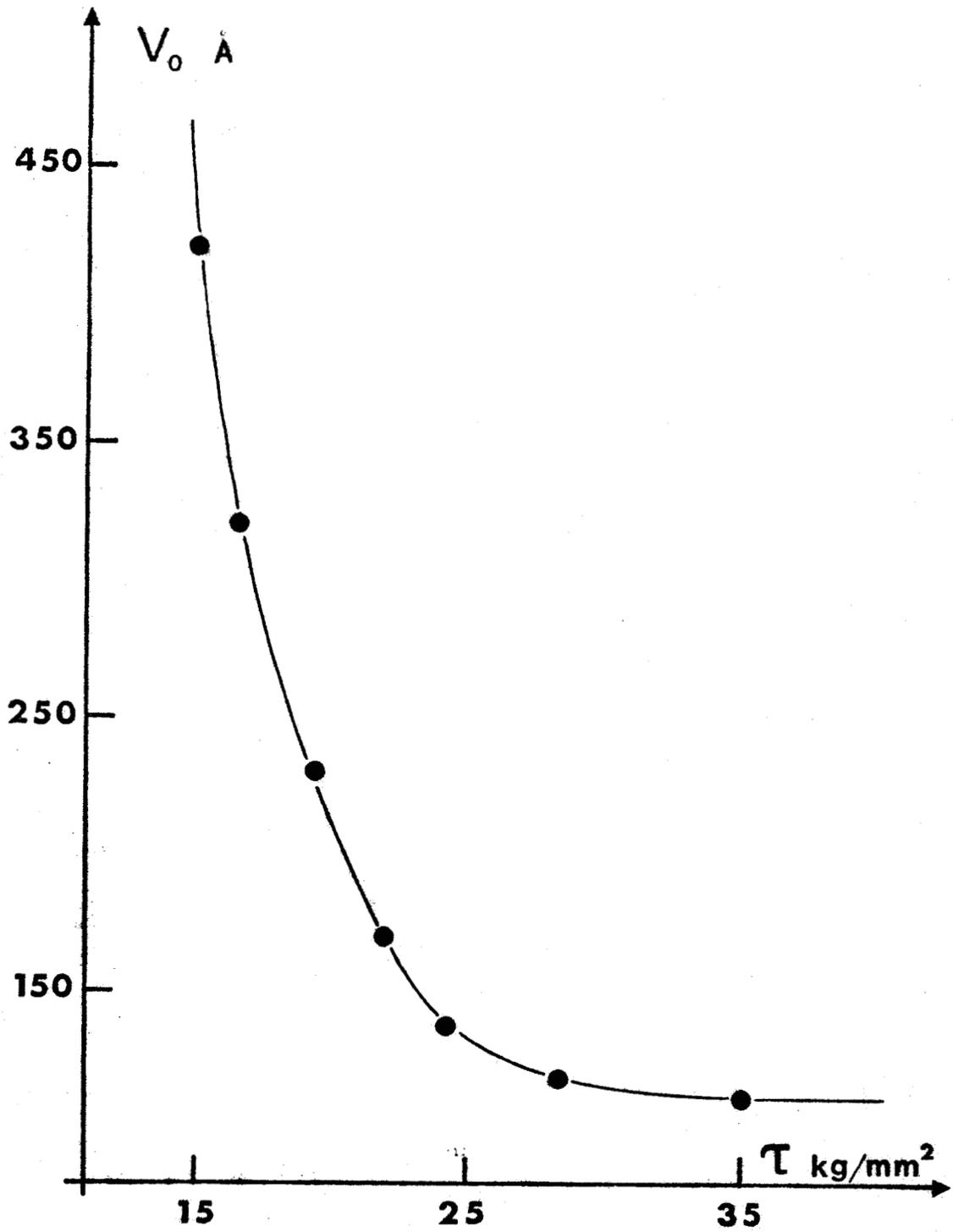


Figure 14 : Volume V_0 en fonction de la variable réduite τ

En retour, en émettant l'hypothèse d'un volume d'activation constant à très basse température, nous pouvons estimer la limite élastique au zéro absolu par l'intermédiaire de la relation (6) :

$$\sigma_M = \frac{\mu(0)}{\mu(153)} \cdot \left[\frac{\Delta G_a(153)}{V_a} + \sigma_y(153) \right]$$

Le calcul conduit à une limite élastique de 98 kg/mm², proche de la valeur de 95 kg/mm² fournie par l'extrapolation linéaire de $\sigma_y(T)$ à partir de la Figure 9.

Comme indiqué ci-dessus, on peut à présent, en comparant les deux méthodes, déterminer si $V_0 = V_a$. En dessous de 200 K, l'accord entre les deux méthodes s'avère excellent : l'équation (1) décrit parfaitement la dépendance en température et en contrainte de l'énergie d'activation ΔG_a et par conséquent V_0 est égal à un véritable volume d'activation V_a . Un seul mécanisme contrôle la déformation. On peut montrer que la barrière d'énergie correspondante ΔG_0 est égale à la somme des travaux effectués par les fluctuations thermiques [6] :

$$\Delta G_0 = \sigma_y V_a + \Delta G_a$$

Le calcul conduit à une valeur de ΔG_0 constante de 0,64 eV avec une variation de $\pm 0,05$ eV.

En revanche, au dessus de 200 K, les deux déterminations ne coïncident plus. La dépendance en contrainte de la vitesse de déformation n'est donc plus exponentielle, mais intervient seulement dans le facteur pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$, par exemple sous la forme d'une loi puissance. Le volume V_0 ne peut plus être considéré comme dérivée partielle de l'énergie libre ΔG_a par rapport à la contrainte.

La détermination de ΔG_a par la méthode d'intégration perd évidemment toute signification. Cependant il est encore possible de mesurer ΔG_a à partir de l'équation (5b), à la condition d'y porter $\Delta H_a = \Delta H_0$ et $V_a = 0$. Dans la zone de transition, la valeur obtenue représente seulement l'énergie apparente, c'est-à-dire une moyenne des énergies correspondant aux deux mécanismes (Figure 13).

§5- DISCUSSION

Notre discussion porte sur trois points. Nous comparons d'abord l'analyse thermodynamique utilisée dans cette étude avec la façon de traiter les données qu'on rencontre couramment dans la littérature. Puis nous commentons le mode de déformation basse température, en comparant nos valeurs expérimentales des paramètres d'activation V_C et ΔG_a avec les valeurs qu'on peut attendre des modèles moléculaires ; une densité maximale de défauts dans le polymère à la limite élastique peut être déduite de ces mesures. Enfin, nous soulignons quelques caractéristiques importantes du mode de déformation haute température.

5.1 ANALYSES THERMODYNAMIQUES DE LA DEFORMATION DES POLYMERES

Nous avons montré qu'il y a lieu de distinguer soigneusement entre enthalpie et énergie libre d'activation, puisque la contribution entropique est loin d'être négligeable dans les polymères. Dans la plupart des publications, cependant, une analyse thermodynamique insuffisante amène à ignorer la distinction entre des deux énergies et par conséquent à attribuer comme énergie (libre) au mécanisme de déformation la simple enthalpie mesurée.

La méthode des sauts de vitesse employée par EVANS pour mesurer les volumes d'activation conduit à une détermination imprécise [34]. En effet, EVANS remplace le dénominateur du second membre de l'équation (7) par la différence entre la contrainte extrapolée à partir du crochet de déformation qui suit le saut de vitesse et la contrainte initiale. De plus, puisqu'il n'est pas vérifié que la dépendance en contrainte de la vitesse de déformation est exponentielle, rien ne prouve que le volume mesuré par saut de vitesse ou à partir d'une courbe $\sigma = f(\ln \dot{\epsilon})$, représente un véritable volume d'activation V_a [37,38]. Par ailleurs, un volume "apparent" d'activation est parfois défini [34,35] comme la dérivée partielle de l'enthalpie d'activation par rapport à la contrainte ; cette quantité est donc différente du volume d'activation tel que nous l'avons défini, c'est-à-dire du paramètre qui est lié à la taille des germes de cisaillement.

D'autre part, si PINK utilise une relation analogue à l'équation (5b) pour calculer le terme entropique [35], la méthode utilisée par WU et TURNER est incorrecte [38] sur deux points :

- 1) l'intégration directe du "volume d'activation" ne donne pas l'énergie libre d'activation ΔG_a ;
- 2) l'intégration du volume d'activation doit être effectuée par rapport à la contrainte, fonction de la température, à une sous-structure constante et non pas par rapport à la contrainte, fonction de la déformation à une température fixe.

5.2 MODE DE DEFORMATION EN DESSOUS DE 200 K

5.2-1 Volume critique de nucléation

Nous pouvons évaluer la taille critique des germes de cisaillement V_C dans laquelle existe une fluctuation thermique cohérente des segments moléculaires lors de l'activation. Dans l'hypothèse où la déformation Δe_0 dans ce volume critique V_C est de l'ordre de l'unité, le volume d'activation V_a se confond avec V_C [6]. Toutefois, le volume d'activation V_a doit correspondre à la contrainte projetée dans le plan de cisaillement dans lequel s'effectue principalement la déformation.

Dans un continuum élastiquement isotrope, les plans de cisaillement maximum se situent à 45° de l'axe de compression. Nous avons noté dans le paragraphe de généralités que beaucoup de polymères, tel le polystyrène, se déforment par bandes de cisaillement qui apparaissent approximativement à 45° de l'axe de compression. Dans notre cas, si l'observation des bandes est moins apparente, nous avons toutefois obtenu des indications similaires ; ainsi en cours de compression à 133K, un échantillon s'est brutalement fracturé lors de la remontée en contrainte après l'essai de relaxation. Parmi les débris nous avons récupéré un cône dont la base correspond à une tête de l'échantillon et dont l'angle entre la génératrice et l'axe de compression avoisine 45° . En accord avec d'autres études [39, 40], il est donc raisonnable de considérer que la déformation du PMMA s'effectue essentiellement le long des plans de cisaillement maximum sous l'influence de la cisaillement $\frac{\sigma}{2}$. En négligeant l'influence de la composante hydrostatique du tenseur des contraintes et celle des tensions normales au plan de cisaillement, le volume critique V_C à considérer doit être le double du volume V_0 mesuré à basse température par rapport à la contrainte non projetée, soit $V_C \approx 2 V_0 = 220 \text{ \AA}^3$.



Le volume occupé par un monomère V_{mono} , estimé à partir de la densité du PMMA ($1,18 \text{ g/cm}^3$) s'élève à 140 \AA^3 . Notre volume critique V_c est donc de l'ordre d'une fois et demie celui d'un monomère. Ce résultat indique que le mécanisme de déformation fait appel à des sauts moléculaires beaucoup plus localisés sur les chaînes qu'il n'a été suggéré jusqu'ici.

Ainsi le modèle d'ARGON, fondé sur la nucléation de pliages le long de la chaîne macromoléculaire [11] nécessite des volumes d'activation environ sept fois plus élevés que les nôtres. Néanmoins, le volume prédit dépend très peu de la contrainte, ou de la température, en accord avec les observations.

La valeur du volume critique V_c obtenue s'accord mieux avec celui défini dans la théorie de ROBERTSON, comme l'espace balayé par un segment moléculaire lors de la transition trans \rightarrow cis [8,9]. Malheureusement, DUCKETT - RABINOWITZ et WARD [41] appliquant cette théorie au cas du PMMA trouvent, en optimisant les paramètres théoriques avec les résultats expérimentaux, une énergie Δu de l'ordre de $0,05 \text{ eV}$, soit le vingtième de la barrière d'énergie ΔG_0 associée au mode de déformation basse température. De fait ce modèle, qui est basé sur une similitude de sous-structure entre un échantillon sous contrainte à la température T et le même échantillon libre de contrainte à une température supérieure à T_g , est sans doute inapplicable au domaine de températures considéré ici.

A partir du modèle moléculaire proposé par BOWDEN et RAHA [10], nous pouvons calculer le rayon critique de la boucle de dislocation nucléée et donc, le volume critique V_c , en connaissant l'énergie d'activation ΔG_a de la boucle et le module de cisaillement à une température donnée. Ce rayon R_c est donné par la relation :

$$\Delta G_a = \frac{\mu b^2 R_c}{4} \ln \left(\frac{2 R_c}{b \sqrt{3}} \right)$$

dans laquelle b représente le vecteur de Burgers. THIERRY et coll. indiquent que dans la gamme de températures considérée le vecteur de Burgers reste constant et égal à $3,5 \text{ \AA}$ [28]. Le volume critique de la boucle

s'écrit alors $V_C = \pi R_C^2 b$. L'application numérique aux températures de 150 et 200 K conduit à des rayons critiques respectifs de 7,6 et 9,1 Å, soit à des volumes critiques de 635 et 910 Å³. Ces volumes représentent approximativement trois à quatre fois la valeur mesurée en cisaillement. Toutefois, le volume prédit dépend ici beaucoup de la contrainte (ou de la température) en contradiction avec l'expérience.

5.2-2 Densité maximale de défauts

Dans la gamme de températures où s'applique la loi d'Arrhenius (1), nous pouvons expliciter le terme pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$. La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ s'exprime simplement en fonction du nombre total de sites activés N , de la déformation moyenne ϵ_m associée à chaque germe totalement développé, de volume V' et du nombre de sites nouveaux R activés par unité de temps :

$$\dot{\epsilon} = N \epsilon_m R$$

Le nombre total de sites activés vaut ρV_{tot} où ρ représente la densité de défauts. ϵ_m est proportionnel à Δe_0 , déformation rapportée au volume V' considéré :

$$\epsilon_m = \Delta e_0 \frac{V'}{V_{tot}} \approx \frac{V'}{V_{tot}}$$

La vitesse d'activation R dépend à la fois de la fréquence d'attaque de la barrière d'énergie ν_N approximativement égale à la fréquence de Debye [6] et de la probabilité p qu'une fluctuation donnée aboutisse au saut effectif de la barrière.

$$R = \nu_N \cdot p = 0,1 \cdot \nu_D \cdot \exp \left[- \frac{\Delta G_a}{kT} \right]$$

$$\text{Finalement : } \dot{\epsilon} = \rho V' \nu_N \exp \left[- \frac{\Delta G_a}{kT} \right]$$

En remplaçant ΔG_a par αkT (2) dans la relation précédente, il vient :

$$\rho V' = \frac{\dot{\epsilon}_0}{\nu_N} \exp \alpha$$

Avec $\dot{\epsilon} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\nu_D = 10^{13} \text{ Hz}$ et $\alpha = 24,8$, on obtient $\rho V' = 2,3 \cdot 10^{-6}$. Le volume V' n'est pas connu ; nous ne pouvons calculer qu'une densité maximale de défauts ρ_m , en minimisant le volume V' au volume critique V_C , soit 220 \AA^3 . Dans ces conditions : $\rho_m \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. D'autre part, la densité de monomères déterminée à partir de la densité du PMMA est de $7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, ce qui conduit à une densité de défauts ρ_m au plus égale à $1,4 \cdot 10^{-5}$ fois la densité de monomères.

A titre de comparaison, la densité de boucles de dislocations dans les cristaux à la limite élastique est typiquement de 10^{12} cm^{-3} . En outre, une étude analogue à la nôtre menée sur le polystyrène [42] indique que la densité maximale de défauts dans ce polymère atteint, à la limite élastique, une valeur de $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, du fait d'un coefficient α nettement plus faible et proche de 17. La densité de défauts semble donc être plus importante dans le cas du PMMA.

Ceci pourrait être rapproché du fait que ce polymère ne présente pas de crochet de déformation bien marqué. En effet, si comparativement les germes activés atteignent une extension finale beaucoup plus faible dans le cas du PMMA que dans celui du PS, du fait d'une propagation plus difficile ou d'obstacles plus nombreux, ces deux comportements s'expliquent : atténuation du crochet de déformation et nécessité d'une nucléation plus nombreuse de défauts pour accommoder la déformation imposée.

5.3 MODE DE DEFORMATION HAUTE TEMPERATURE

Au-dessus d'une température de 200 K, un autre mécanisme de déformation semble intervenir, coexistant probablement avec le précédent dans une zone de températures intermédiaire dans laquelle se fait la transition. Ce second processus est caractérisé par une énergie d'activation apparemment indépendante des contraintes ; celles-ci n'interviendraient que dans le terme pré-exponentiel, par exemple sous la forme d'une loi puissance. On peut alors écrire : $\dot{\epsilon} = A\sigma^m$. L'intégration des équations de la relaxation de contrainte avec une telle loi de comportement se fait simplement sans approximation et conduit à l'équation :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left[1 + (m-1) \frac{t}{\tau} \right]^{\frac{1}{1-m}} \quad (18)$$

avec
$$\tau = \frac{\eta(0)}{M} \quad \text{et} \quad \eta(0) = \frac{\sigma_0}{\dot{\epsilon}_{\text{plast}}}$$

$\eta(0)$ représente la viscosité du polymère à la température T sous la contrainte σ_0 appliquée au début de la relaxation. L'exposant m est déterminé à partir de la pente de la courbe $\log \frac{\sigma}{\sigma_0} = f(\log t)$. La Figure 15 montre la variation de m avec la température pour des essais menés pendant un laps de temps de l'ordre de cinq minutes. Nous observons qu'en dessous de 200 K, m est supérieur à 10 et croît très rapidement, ce qui signifie que la dépendance en contrainte de la vitesse de déformation est exponentielle. En revanche, entre 200 et 320 K, m se stabilise à une valeur moyenne de 8, plus raisonnable.

Au-dessus d'une température de 330 K, le dépouillement d'un essai de relaxation en loi d'Arrhenius (15) s'avère tout à fait impossible, tandis que la loi puissance, avec un exposant plus petit, rend encore compte de la vitesse de déformation observée, même pour des essais de relaxation prolongés, pouvant atteindre jusqu'à une heure.

Enfin, nous avons signalé l'importance de l'excès de volume libre présent dans le polymère, sur les courbes de déformation. A température ambiante, la limite élastique d'un échantillon bien recuit est environ 10% plus élevée que celle d'un échantillon trempé. Un test de compression à une température de 196 K montre cependant que l'écart n'atteint plus que 3%. Le volume libre contenu dans le polymère semble donc influencer plus notablement le mode de déformation haute température que le mode basse température.

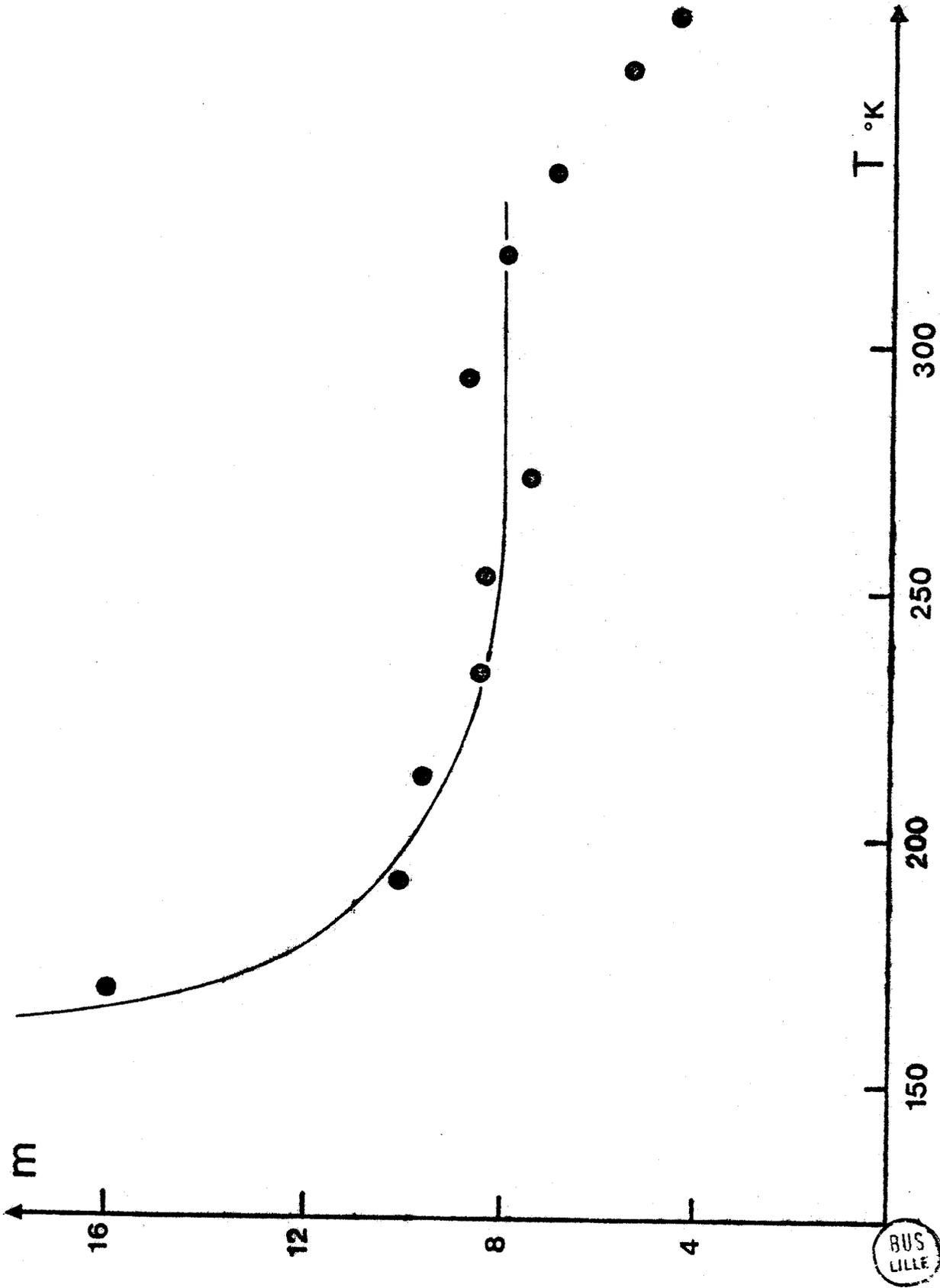


Figure 15 : Dépouillement des essais de relaxation suivant l'équation (18):
variation de m avec la température.

BUS LILLE

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de maîtriser la technique de moulage des polymères et de nous familiariser avec la technique de déformation à basse température. Afin d'éliminer les contraintes internes induites par le moulage, nous avons recuit nos échantillons une heure à 150°C, les caractéristiques de ce recuit ayant été définies à partir d'un calcul de déplacement moléculaire par diffusion dans le polymère à une température supérieure à T_g . La transposition de l'analyse thermodynamique du glissement activé des dislocations au cas du PMMA amorphe, à l'état vitreux, met en évidence que :

- a) les effets entropiques sont non négligeables dans l'activation de la déformation des polymères. Cette entropie d'activation provient principalement de la dépendance en température du module de cisaillement. Ceci signifie que le gain d'énergie obtenu par orientation des chaînes (contribution entropique caoutchoutique, ΔS_{el} équation (4)) est relativement faible et que pour les phénomènes de déformation concernés, ces matériaux ont un comportement très peu "polymérique" qui ressemblerait plutôt à celui des autres matériaux (verres ou cristaux) ;
- b) en dessous de 200 K, la dépendance en température de ΔG_a est linéaire : $\Delta G_a = \alpha kT$ avec $\alpha = 24,8$. Un seul mécanisme contrôle la déformation. La vitesse de déformation s'exprime par une loi d'Arrhenius où la dépendance en contrainte et en température est essentiellement exponentielle. Le calcul de la densité maximale de défauts montre que celle-ci atteint une valeur $\rho_m \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, plus élevée que celle du polystyrène ou que la densité de boucles de dislocation typique des cristaux à la limite élastique. Les mouvements moléculaires qui sont activés correspondent à des sauts très localisés le long des chaînes, mettant en jeu un ou deux volumes de chaînons seulement (220 \AA^3) ;
- c) au-dessus de 200 K, un second mécanisme est effectif. La vitesse de déformation est assez semblable à la vitesse de fluage de haute température des cristaux, avec une proportionnalité à σ^m (ici $m \approx 8$) et une énergie d'activation constante.

Nous avons noté au début de cette étude, l'importance du phénomène de restauration (recouvrance). Dans le but d'analyser cette dernière, il nous a semblé intéressant de réaliser à différentes températures,

quelques essais que nous avons appelé "anti-relaxations". Ceux-ci consistent à observer la remontée de contrainte qui s'exerce sur le système de compression, immédiatement après la décharge d'un échantillon lorsqu'on maintient les dimensions de celui-ci constantes (voir Annexe 3). Les résultats indiquent que la vitesse de restauration dans les premières minutes semble suivre une loi analogue à la relation qui décrit le phénomène de relaxation de contrainte.

Enfin, le PMMA fait partie de la série des polyméthacrylates PEMA, PPMA, PBMA ... dans laquelle la température de transition T_g décroît régulièrement : 65 - 35 - 20°C ... Les résultats obtenus par VINCENT montrent l'effet catastrophique du groupement latéral sur la limite élastique. Il serait dès lors intéressant de mener sur ces polymères une étude analogue à celle que nous avons entreprise sur le PMMA, afin de déterminer les modifications apportées par une chaîne latérale de plus en plus longue, sur les paramètres d'activation et de préciser l'influence du volume libre sur les différents modes de déformation.

ANNEXE I

DIFFUSION DE MACROMOLECULES DANS UN POLYMERE AU-DESSUS DE T_g

Nous avons déterminé les caractéristiques du recuit à partir du modèle proposé par BUECHE [43] de diffusion des pelotes polymériques dans le polymère porté à une température T , supérieure à T_g .

Nous supposons que toutes les macromolécules contiennent un nombre constant N de monomères et que le centre de gravité de chaque monomère effectue ϕ fois par seconde un saut de longueur δ . Dans le cas où les molécules ne sont pas enchevêtrées, le temps t que met le centre de masse d'une macromolécule, pour se déplacer à la température T d'une distance égale au double de son rayon de giration S , est donné par l'équation de diffusion suivante :

$$(2S)^2 = N \phi t \times \left(\frac{\delta}{N} \right)^2$$

Dans le cas plus réaliste où il existe des enchevêtrements, BUECHE montre que le déplacement δ du centre de masse d'un monomère entraîne un déplacement $\frac{\delta}{N^*}$ de celui de la macromolécule considérée, avec $N^* > N$. La relation précédente se transforme aisément en :

$$t = 4 S^2 \left(\frac{N^*}{\delta} \right)^2 \cdot \frac{1}{N \phi}$$

N^* s'établit en fonction des paramètres moléculaires, par l'intermédiaire d'un raisonnement fondé sur l'idée intuitive qu'une molécule tirée à une vitesse unité entraîne avec elle un nombre beaucoup plus grand de molécules à une vitesse plus faible.

$$N^* = N \frac{\rho N}{48} \left(\frac{M}{M_e} \right)^2 \sqrt{M} \left(\frac{R}{M} \right)^{3/2} \cdot \beta$$

Dans cette expression M_e représente la masse moléculaire entre enchevêtrements, β une constante et R^2 le carré moyen de la distance entre extrémités d'une chaîne.

D'autre part, le facteur de fréquence ϕ est relié à la viscosité du polymère η , par une équation obtenue à partir du calcul de l'énergie perdue par cisaillement visqueux d'une pelote polymérique :

$$\phi = \frac{\rho N k T}{6\delta^2} \times \frac{R^2}{M} \times \frac{N^*}{\eta}$$

Or la viscosité est donnée, à température supérieure à T_g , par l'équation de Williams - Landel - Ferry :

$$\ln \left(\frac{\eta_g}{\eta} \right) = \frac{C_1 (T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$

Le tableau ci-dessous montre les résultats obtenus avec les valeurs numériques suivantes :

d'après BUECHE : $T_g = 105^\circ\text{C}$; $\phi_g = 0,1 \text{ Hz}$; $M_e = 5 \cdot 10^3$; $\delta \approx 6 \text{ \AA}^3$

d'après RUSCH - BECK [44] : $C_1 = 38,4$; $C_2 = 55^\circ\text{C}$

| | | | | | | |
|--------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $T - T_g$ °C | 15 | 25 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| ϕ_s | $3,9 \cdot 10^2$ | $1,74 \cdot 10^4$ | $8,43 \cdot 10^5$ | $1,16 \cdot 10^6$ | $3,59 \cdot 10^6$ | $9,94 \cdot 10^6$ |
| Temps | 3,4 mois | 56 h. | 1,15 h. | 50 mn. | 16 mn. | 6 mn. |

Compte tenu du modèle utilisé et de l'incertitude régnant sur certains paramètres, nous avons optimisé les conditions de recuit à : $(T - T_g) = 45^\circ\text{C}$ soit $T = 150^\circ\text{C}$; $t = 60 \text{ mn.}$

La dépendance exponentielle en température du facteur de fréquence ϕ est responsable de l'influence de la vitesse de refroidissement sur le volume libre piégé dans le polymère. Lorsque la vitesse de refroidissement est très lente, la diffusion des molécules à chaque instant est suffisante pour permettre une réorganisation du volume libre. En revanche, une grande vitesse de refroidissement entraîne à chaque température une fréquence de sauts et donc une diffusion des molécules sur des distances trop faibles par rapport aux distances que ces molécules ont à franchir.

ANNEXE II

VOLUME D'ACTIVATION LE LONG D'UNE COURBE CONTRAINTE-DEFORMATION

KUBIN a décrit la préplasticité des matériaux cristallins par la théorie des phénomènes thermiquement activés [45]. Dans une transposition de cette théorie au cas des polymères, il faut voir dans les germes de nucléation activables, l'analogie des dislocations mobiles. Les essais de relaxation dans le domaine préplastique peuvent alors s'interpréter à partir d'une densité en volume de germes ou d'éléments plastiques mobiles.

Effectuons au point A_j de la courbe contrainte-déformation, un essai de relaxation (Figure 16-a). Entre A_j et A, l'activation thermique permet la nucléation d'un certain nombre d'éléments plastiques mobiles ΔN , chacun apportant une déformation e . On définit ainsi, par référence à la courbe $\sigma(\epsilon)$ à vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_a$ constante, un état B tel que la densité $N(B)$ de défauts en ce point soit égale à $N(A)$, la relaxation utilisant des germes qui, sur la courbe $\sigma(\epsilon)$ auraient été nucléés entre les contraintes τ_{A_j} et τ_B . Dans ces conditions, il est clair que le volume d'activation dépend du durcissement plastique K , c'est-à-dire de la plus ou moins grande facilité avec laquelle les fluctuations thermiques nucléent pendant la relaxation des éléments plastiques mobiles, le taux de durcissement plastique étant défini par :

$$K = \left(\frac{d\sigma}{d\epsilon} \right)_{\dot{\epsilon}_a} = \frac{1}{e} \left(\frac{dN}{d\sigma} \right)_{\dot{\epsilon}_a}^{-1}$$

On montre facilement que les volumes d'activation, définis à partir de la dérivée de l'énergie libre ΔG_a par rapport à la contrainte appliquée σ_a et par rapport à la contrainte effective $\sigma_e = \sigma_a - \sigma_j$, sont identiques. Un calcul analogue à celui qui aboutit à la relation (15) (relaxation de contrainte), développé en contrainte effective, conduit

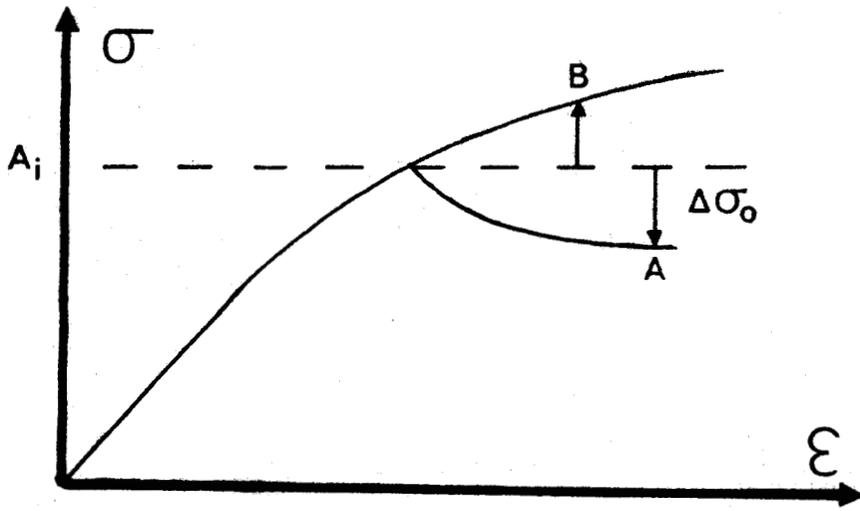


Figure 16-a : Essai de relaxation de contrainte.

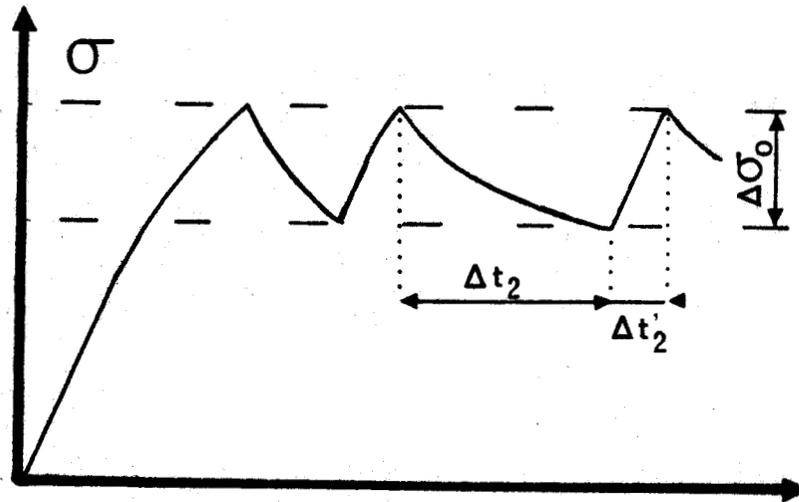


Figure 16-b : Essai de relaxations successives.

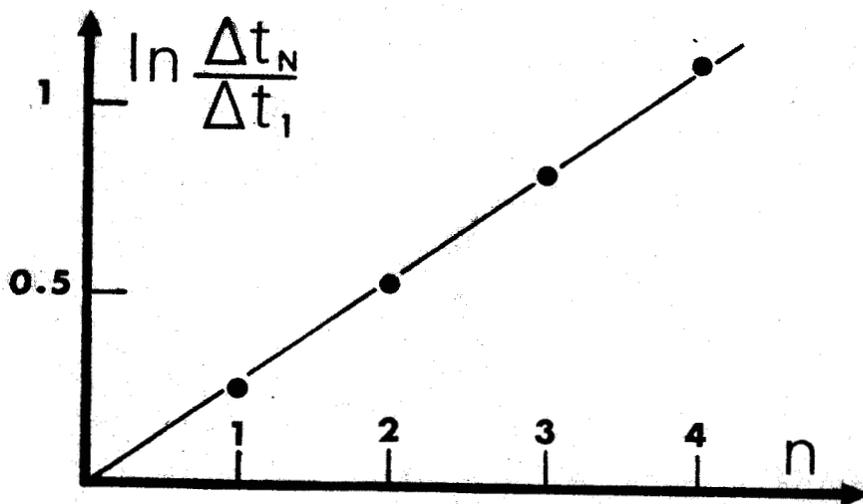


Figure 16-c : Dépouillement d'un essai de relaxations successives à $\sigma = 5\text{kg/mm}^2$

à l'expression suivante :

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

où K représente le coefficient de durcissement de l'échantillon et M le module élastique de l'ensemble machine-échantillon.

KUBIN montre alors que l'essai de relaxations successives, schématisé sur la Figure 16-b, permet de déterminer la quantité $V_0^* - V_0$. Pour mener le calcul à terme, il faut supposer que la remontée en contrainte pendant le temps $\Delta t'$ s'effectue en pente élastique. Si de plus, le test est réalisé avec un écart de contraintes $\Delta\sigma_0$ suffisamment petit, la durée de la $n^{\text{ième}}$ relaxation est reliée à celle de la première par l'intermédiaire de l'équation :

$$\Delta t_n = \Delta t_1 \exp - \left[(n-1)(V_0^* - V_0) \frac{\Delta\tau_0}{kT} \right]$$

La pente de la courbe du logarithme du rapport $\frac{\Delta t_n}{\Delta t_1}$ en fonction du numéro de la relaxation est égale, à un coefficient près, à la quantité $V_0^* - V_0$. La Figure 16-c montre le résultat obtenu sur un essai effectué à une contrainte de 5 kg/mm². Le volume d'activation V_0 , à une déformation donnée, est alors calculé par simple différence entre V_0^* , mesuré par essai de relaxation sur un autre échantillon au même stade de déformation et $V_0^* - V_0$.

ANNEXE III

ANTI-RELAXATIONS

La restauration d'un échantillon de PMMA après un essai de compression est mise en évidence en déchargeant l'échantillon à la même vitesse que celle utilisée dans le test. Au début de la décharge, la chute de contraintes correspond grossièrement à la pente élastique initiale de la courbe $\sigma(\epsilon)$. Puis rapidement, la courbe de décharge perd cette linéarité et prend une courbure de plus en plus marquée : c'est la preuve d'une réaction de l'échantillon sur le système de déformation.

Le test d'"anti-relaxation" relate un aspect de cette restauration. Si après avoir déformé "plastiquement" un échantillon, la force appliquée est subitement ramenée à une valeur proche de zéro et si la traverse est alors bloquée dans la position correspondante, nous observons un accroissement de la force résultante en fonction du temps. L'explication du phénomène réside dans le fait que pendant sa déformation anélastique, l'échantillon emmagasine de l'énergie qu'il restitue lentement au cours du temps en déformant élastiquement le système de compression. L'augmentation de contraintes, très rapide dans les premiers instants, atteint au bout de cinq minutes des valeurs proches de 3 kg/mm^2 . A titre indicatif, notons que le polystyrène montre un comportement identique, bien que l'augmentation de contraintes s'effectue dans des proportions nettement moins considérables.

L'analyse développée pour l'étude des relaxations de contraintes s'applique intégralement à ce nouveau type d'essai. La déformation anélastique de l'échantillon étant supposée thermiquement activée, la seule différence intervient au niveau de la contrainte effective. Elle vaut $\sigma_e = \sigma_i - \sigma_a$ car la contrainte interne σ_i travaille tandis que σ_a s'oppose à la déformation. On établit alors facilement que :

$$\sigma_a = \frac{kT}{v^*} \ln \left(\frac{t}{c} + 1 \right) \quad v^* = v \left(1 + \frac{K}{M} \right)$$

où M représente l'élasticité du système de compression seul et K le coefficient de durcissement défini par : $K = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \epsilon_a}$.

Des expériences réalisées à température ambiante et quelques autres à basse température montrent que la relation précédente décrit bien la variation de σ_a au cours du temps. A température ambiante, les volumes V^* s'élèvent à environ 1000 \AA^3 . Toutefois, une interprétation complète du phénomène d'anti-relaxation ne semble pas actuellement possible car il nous faudrait tenir compte d'un certain nombre de paramètres qui influencent directement le coefficient de durcissement K , notamment la valeur de la contrainte interne σ_i au moment du test et le temps de décharge de l'échantillon.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.S. ARGON, R. ANDREWS, J.A. GODRICK, W. WHITNEY
J. Appl. Phys. 39 n°3, 1899 (1968)
- [2] E.J. KRAMER
J. Polym. Sci. - Polym. Phys. 13, 509 (1975)
- [3] P.B. BOWDEN, S. RAHA
Phil. Mag. 22 n°177, 463 (1970)
- [4] T. MASUMOTO, T. MURATA
Mat. Sci. Eng. 25, 71 (1976)
- [5] O.D. SHERBY, J.E. DORN
J. Mech. Phys. of Sol. 6, 145 (1958)
- [6] B. ESCAIG, J.M. LEFEBVRE
Revue de Physique Appliquée, à paraître (Juin 1978)
- [7] H. EYRING
J. Chem. Phys. 4, 283 (1936)
- [8] R.E. ROBERTSON
J. Chem. Phys. 44 n°10, 3950 (1966)
- [9] R.E. ROBERTSON
Appl. Poly. Sump. 7, 201 (1968)
- [10] P.B. BOWDEN, S. RAHA
Phil. Mag. 29, 149 (1974)
- [11] A.S. ARGON
Phil. Mag. 28 n°4, 839 (1974)
- [12] J.P. HIRTH, W.D. NIX
Phys. Stat. Sol. 35, 177 (1969)

- [13] G. SCHOECK
Phys. Stat. Sol. 8, 499 (1965)
- [14] T. SUREK, M.J. LUTON, J.J. JONAS
Phil. Mag. 27 n°2, 425 (1973)
- [15] A.G. EVANS, R.D. RAWLINGS
Phys. Stat. Sol. 34, 9 (1969)
- [16] J. FLORY dans Principles of Polymer Chemistry
Cornell University Press - ITHACA, New-York, 464 (1967)
- [17] M. CAGNON
Phil. Mag. 24, 1465 (1971)
- [18] F. GUIU, P.L. PRATT
Phys. Stat. Sol. 6, 111 (1964)
- [19] E. PINK
Mat. Sci. Eng. 22, 85 (1976)
- [20] P.B. BOWDEN dans "The physics of glassy polymers"
édité par R.N. HAWARD (Applied Science Publi. London)
a) p. 307 b) p. 288
- [21] G.A. ADAM, A. CROSS, R.N. HAWARD
J. Mat. Sci. 10, 1582 (1975)
- [22] S.E.B. PETRIE
J. Polym. Sci. Part A2 10, 1255 (1972)
- [23] S.E.B. PETRIE
J. Macrom. Sci. Part B 12, 225 (1976)
- [24] M.J. RICHARDSON, N.G. SAVILL
Polym. 16, 753 (1975)
- [25] N. GRASSIE, H.W. MELVILLE
Proc. Roy. Soc. A199, 1 (1949)
- [26] WUNDERLICH dans "Polymer Handbook" 2^{nde} Edition
édité par BRANDRUP et IMMERGUT

- [27] J. HEIJBOER dans "Physics of non crystalline solids"
édité par J.A. PRINS, 231 (1965)
- [28] A. THIERRY, R.J. OXBOROUGH, P.B. BOWDEN
Phil. Mag. 30, 527 (1974)
- [29] K.M. SINNOTT
J. Poly. Sci. 35, 273 (1959)
- [30] J.L. FARVACQUE, J. CRAMPON, J.C. DOUKHAN, B. ESCAIG
Phys. Stat. Sol. 14, 623 (1972)
- [31] P. BEARDMORE
Phil. Mag. 19, 389 (1968)
- [32] P.I. VINCENT
Strength of Plastics 9, 105 (1962)
- [33] C. BAUWENS, CROWET
J. Mat. Sci. 8, 968 (1973)
- [34] K.R. EVANS dans "Rate processes in Plastic deformation of
materials" édité par LI et MUKHERJEE, p. 707 (1975)
- [35] E. PINK
Mat. Sci. and Eng. 24, 275 (1976)
- [36] D.L. HOLT
J. Appl. Poly. Sci. 12, 1653 (1968)
- [37] T.E. BRADY, G.S.Y. YEH
J. Appl. Phys. 42 n°12, 4622 (1971)
- [38] W. WU, A.P.L. TURNER
J. Polym. Sci. - Polym. Phys. 13, 19 (1975)
- [39] P.B. BOWDEN, J.A. JUKES
J. Mater. Sci. 7, 52 (1972)
- [40] S. RABINOWITZ, I.M. WARD, J.S.C. PARRY
J. Mater. Sci. 5, 29 (1970)

- [41] R.A. DUCKETT, S. RABINOWITZ, I.N. WARD
J. of Mat. Sci. 5, 909 (1970)
- [42] J.P. CAVROT, J. HAUSSY, B. ESCAIG, J.M. LEFEBVRE
Mat. Sci. Eng., à paraître
- [43] F. BUECHE dans "Physical properties of polymers"
Chapitres 3 et 4, Interscience Publishers (1962)
- [44] K.C. RUSCH, R.H. BECK
J. Macro. Sci. Phys. 3, 365 (1969)
- [45] L.P. KUBIN
Phil. Mag. 30, 705 (1974)

LISTE DES FIGURES

- Figure 1 : Coupe du système de déformation.
- Figure 2 : Coupe de la zone de compression.
- Figure 3 : Bain réfrigéré thermostaté B.R.T.
- Figure 4 : Plan du moule.
- Figure 5 : Logarithme du module de cisaillement en fonction de la température.
- Figure 6 : Influence de la vitesse de refroidissement des échantillons sur les courbes de déformation.
- Figure 7 : Volume V_0 le long d'une courbe de déformation.
- Figure 8 : Courbes $\sigma(\epsilon)$ obtenues en compression uniaxiale aux températures indiquées.
- Figure 9 : Limite élastique en fonction de la température.
- Figures 10 : Exemple d'un essai de relaxation de contrainte : enregistrement et dépouillement.
- Figure 11 : Volume V_0 en fonction de la température.
- Figure 12 : Enthalpie ΔH_0 en fonction de la température.
- Figure 13 : Energie libre d'activation ΔG_a en fonction de la température.
- Figure 14 : Volume V_0 en fonction de la variable réduite τ .
- Figure 15 : Dépouillement des essais de relaxation suivant une loi puissance : variation de m avec la température.
- Figures 16 : Relaxation de contrainte dans la partie préplastique : exemple de relaxations successives.