

50376
1978
119

N° d'ordre : 683

50376
1978
119

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3^e CYCLE

par

Jéan-Paul CAVROT

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA
DÉFORMATION THERMIQUEMENT ACTIVÉE
DU POLYSTYRÈNE VITREUX.



soutenue le 9 Mai 1978 devant la commission d'examen :

B. ESCAIG	président
L.P. KUBIN	rapporteur
C. PICOT	} examinateurs
F. RIETSCH	



030 045173 4

à mes parents ,

Je remercie les membres du jury d'avoir bien voulu examiner ce travail, en particulier Monsieur ESCAIG dans le laboratoire duquel cette thèse a été préparée.

Que toutes les personnes qui, par leurs conseils ou par leur sympathie, ont contribué à faciliter l'accomplissement de ce travail, trouvent ici mes remerciements.

Je dois y associer Mademoiselle CHOMBART qui s'est chargée de la frappe du manuscrit, et l'équipe de reliure qui a assuré la confection de ce mémoire.

- SOMMAIRE -

- 1. INTRODUCTION**
- 2. CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA DEFORMATION PLASTIQUE DANS LES POLYMERES, ROLE DE L'ACTIVATION THERMIQUE.**
- 3. THERMODYNAMIQUE DE LA DEFORMATION THERMIQUEMENT ACTIVEE.**
 - 3.1 Energie libre et dérivées partielles
 - 3.2 Relations avec l'expérience
 - 3.2-1 Volume d'activation
 - 3.2-2 Enthalpie d'activation
- 4. PROCEDURES EXPERIMENTALES.**
 - 4.1 Elaboration et caractérisation des échantillons
 - 4.1-1 Procédures de moulage et de recuit
 - 4.1-2 Choix de la géométrie des éprouvettes
 - 4.2 Influence des traitements thermiques sur la déformation
 - 4.3 Procédures de déformation
 - 4.4 Mesure du module de cisaillement
- 5. RESULTATS**
 - 5.1 Contraintes d'écoulement
 - 5.2 Volumes d'activation
 - 5.3 Enthalpie et énergie d'activation
- 6. COMMENTAIRES SUR LES DEUX MODES DE DEFORMATION OBSERVES.**
 - 6.1 Mode de basse température
 - 6.2 Mode de haute température
- 7. CONCLUSION**

ANNEXE 1

DEPLACEMENTS MOLECULAIRES PAR DIFFUSION AU-DESSUS DE T_g , APPLICATION AUX CINETIQUES DE RECUIT.

ANNEXE 2

**RELAXATION DE CONTRAINTE DANS LE DOMAINE PREPLASTIQUE
ET DETERMINATION DU VOLUME D'ACTIVATION ET DU DURCISSEMENT.**

ANNEXE 3

DESCRIPTION DU PHENOMENE "D'ANTI-RELAXATION".

1. INTRODUCTION

La déformation plastique des polymères amorphes en-dessous de la température de transition vitreuse, T_g , a d'abord été étudiée par des modèles issus de l'étude des écoulements de fluides : modèles rhéologiques [1], ou modèles dérivés de celui d'Eyring [2], et tenant compte des cinétiques particulières à la viscoélasticité de ces matériaux (notion de volume libre, loi de William-Landel-Ferry) [3,4]. Le comportement à basse température est cependant difficile à décrire par ces méthodes qui, tout au moins pour les modèles rhéologiques, ne permettent pas de relier la déformation à un mécanisme particulier à l'échelle moléculaire. Plus récemment des analyses en terme de processus thermiquement activés, plus proches des modèles de plasticité des solides, ont été proposées [5,6,7,8] ; la déformation est dans ce cas supposée s'effectuer par le franchissement de barrières d'énergie locales, à l'aide de la contrainte et de la température. Lorsqu'un seul mécanisme contrôle la plasticité, la vitesse de déformation s'exprime simplement par une loi d'Arrhenius. A l'origine ce type de cinétique et la thermodynamique de ces phénomènes ont été développés pour des matériaux cristallins et appliqués à des études métallurgiques. L'extrapolation trop rapide de ce formalisme au cas des polymères amorphes a pu conduire à des résultats discutables [9,10].

Cette étude consiste en l'analyse thermodynamique de la déformation en compression du polystyrène atactique de 150 à 330 Kelvin, de manière à déterminer les paramètres d'activation et à préciser la cinétique gouvernant la plasticité au-dessous de la température de transition vitreuse. Nous résumons tout d'abord les caractéristiques qualitatives de la plasticité des polymères et leurs conséquences sur l'hypothèse d'un phénomène d'activation localisé. Nous rappelons ensuite les définitions des paramètres d'activation et leurs relations avec l'expérience, en précisant notamment l'existence de deux méthodes indépendantes de détermination de l'énergie libre, qui permettent de tester la validité de la cinétique supposée. Avant d'analyser les résultats dans le domaine de basse température, nous décrivons les procédures expérimentales d'élaboration et de déformation des échantillons, en insistant sur l'influence des traitements thermiques sur les caractéristiques mécaniques.

**2. CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA
DEFORMATION DANS LES POLYMERES,
ROLE DE L'ACTIVATION THERMIQUE.**

Les polymères amorphes, dans la phase vitreuse, peuvent présenter après décharge des déformations relativement importantes. Celles-ci sont cependant recouvrables après un temps de vieillissement qui dépend de la température utilisée. Il est donc plus exact de parler de pseudo-plasticité ou d'anélasticité, c'est-à-dire de déformation de nature entropique, faisant intervenir des dépliements de chaînons sans déplacement du centre de gravité des chaînes polymériques. Une vraie plasticité d'écoulement caractérisée par une déformation non recouvrable (déplacement des centres de gravité des pelotes polymériques) peut également exister dans des conditions particulières, par exemple en extrusion où les vitesses de déformation en cisaillement sont importantes. Par simplicité de langage toutefois, nous nous rangerons dans cette étude à l'usage courant, en employant la dénomination "plastique" dans un sens plus laxiste qui désigne toute déformation rémanente même lorsque celle-ci est recouvrable. L'état vitreux n'est pas un état d'équilibre thermodynamique, mais les temps de relaxations caractéristiques de la décroissance du volume libre sont très grands comparés aux temps de réponse associés aux mécanismes de déformation [11]. Ceci donne aux effets anélastiques observés dans les polymères vitreux une certaine ressemblance avec les phénomènes de plasticité et permet d'analyser le processus de déformation dans une configuration structurale gelée des chaînes moléculaires, qu'on peut considérer comme métastable.

La simple observation du comportement mécanique en déformation cyclique [12] à vitesse imposée, ou celle de la formation des bandes de cisaillement [13,14], conduit à penser que la déformation est contrôlée par la dépendance en contrainte et en température de la nucléation et croissance de "germes" de plasticité. L'existence d'un adoucissement (crochet de compression) sur les courbes contrainte-déformation de polymères tels que le polystyrène et le polycarbonate a été reliée aux phases d'incubation et de propagation de tels germes. Ces remarques sont à la base de modèles récents qui décrivent la dépendance en température de la contrainte d'écoulement de polymères tels que le polystyrène et le polyméthylméthacrylate [6,7,8]. Sous contrainte et à température non nulle, un cisaillement est supposée se produire dans de petits volumes de matière, grâce aux fluctuations thermiques ; la déformation plastique se développe lorsque la

contrainte appliquée permet aux zones cisailées de dépasser une taille critique instable. La géométrie du germe de déformation a été associée, soit à la formation de pliage sur une macromolécule ou simultanément sur plusieurs macromolécules voisines [8], soit à un disque de matière dont l'épaisseur est comparable aux dimensions d'un monomère [6]. La hauteur de la barrière d'énergie à franchir peut être déduite de la réaction élastique développée par une matrice non déformée entourant la région cisailée. Ceci est tout à fait analogue aux mécanismes de dislocations qui se produisent au cours de la déformation cristalline, les régions cisailées étant délimitées ici par des dislocations de Volterra : disclinations ou boucles de dislocation de translation. Il faut cependant noter que, contrairement au cas des cristaux, l'hypothèse de défauts préexistants dans la structure avant déformation n'est pas nécessairement faite dans le cas des polymères.

Il est donc intéressant, indépendamment de toute hypothèse sur l'existence d'un mécanisme unique à l'échelle moléculaire, de développer une étude thermodynamique de la déformation en tant que processus thermiquement activé, afin d'obtenir les deux paramètres importants de celui-ci : l'énergie d'activation ΔG_a et le volume d'activation V_a . Dans le cas simple d'un mécanisme unique la vitesse de déformation suit une loi d'Arrhenius :

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

σ_a étant la contrainte appliquée. De façon équivalente on peut obtenir l'énergie libre de Gibbs en inversant l'équation (1) pour une vitesse $\dot{\epsilon}$ imposée :

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

Une des questions évidemment importantes à résoudre est de savoir si la dépendance en contrainte de la vitesse de déformation a lieu dans l'exponentielle ou dans le facteur pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$, l'énergie ΔG_a étant alors essentiellement constante. Le premier cas peut se formaliser en introduisant la dérivée de ΔG_a par rapport à la contrainte ; homogène à

un volume, cette quantité, dite volume d'activation, peut alors être reliée à la taille critique des germes de plasticité précédents. Toutefois, il est essentiel de rappeler qu'une telle quantité n'existe pas toujours ; c'est le second cas. Nous montrons dans cette étude qu'il en est ainsi, en particulier, pour le mode de déformation du polystyrène atactique aux températures les plus élevées du domaine vitreux.

**3. THERMODYNAMIQUE DE LA
DEFORMATION THERMIQUEMENT ACTIVEE.**

3-1 ENERGIE LIBRE ET SES DERIVEES PARTIELLES

Selon l'analyse thermodynamique développée dans le cas des cristaux [15,16], l'énergie de Gibbs ΔG_a du processus de déformation est uniquement fonction de la contrainte σ_a et de la température pour une pression et une "microstructure" (caractérisée par le terme ϵ_0) constantes :

$$d(\Delta G_a) = \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right)_{P, \sigma_a} dT + \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma_a} \right)_{T, P} d\sigma_a \quad (3)$$

Par définition la quantité $-\left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma_a} \right)_{T, P}$, homogène à un volume, est appelée volume d'activation V_a . De même la quantité $-\left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right)_{P, \sigma_a}$ est appelée entropie d'activation. Ce dernier terme provient de la dépendance en température de l'énergie ΔG_a , essentiellement par l'intermédiaire de la variation du module de cisaillement $\mu(T)$. Dans les cristaux, l'expérience montre que cette variation constitue bien le terme principal de la contribution entropique. Dans les polymères un terme supplémentaire doit être introduit pour représenter la diminution d'entropie due aux dépliements de chaînons pendant la déformation [11]. ΔS_a s'exprime ainsi sous la forme :

$$\Delta S_a = \Delta S_\mu + \Delta S_{el} \quad ; \quad \Delta S_\mu = -\frac{1}{\mu} \cdot \frac{d\mu}{dT} \frac{\Delta H_a + \sigma_a V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \cdot \frac{d\mu}{dT}} \quad (4)$$

$$\Delta S_{el} = -\frac{k v_e V_a \Delta \epsilon_0}{2}$$

ΔS_μ est l'accroissement d'entropie dû à la variation des constantes élastiques avec la température lorsqu'on suppose que ΔG_a est simplement proportionnel à celles-ci. Le terme ΔH_a , qui entre dans l'expression de ΔS_μ , est l'enthalpie d'activation définie par :

$$\Delta H_a = \Delta G_a + T\Delta S_a$$

ΔS_{el} est analogue au terme entropique rencontré en élasticité caoutchoutique [17] ; v_e étant un nombre de chaînes "actives" par unité de volume, et $\Delta \epsilon_0$, la déformation dans la zone cisailée dont la valeur est généralement de l'ordre de l'unité [6,17]. Il est possible de montrer que ΔS_{el}

est en général négligeable devant ΔS_{μ} [11] soit :

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

ΔG_a peut également être obtenue par intégration à partir de sa dérivée partielle en contrainte, $V_a = -\left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma_a}\right)_T$. Il faut toutefois tenir compte de ce que ΔG_a est une fonction de deux variables indépendantes, σ_a et T , la dépendance en température, ΔS_a , ne pouvant pas être négligée dans le cas des polymères [5]. L'intégration ne se fait donc pas directement ; cependant Cagnon [18] a montré que l'introduction de la variable réduite $\frac{\sigma_a}{\mu} \cdot \mu_0 = \tau$, μ_0 étant le module de cisaillement à température nulle, permet de construire une fonction à une seule variable, éliminant la dépendance explicite en température, soit :

$$\Delta G_a = \frac{\mu}{\mu_0} \int_{\tau}^{\tau_M} V_a(\tau) d\tau \quad (6)$$

avec $\tau_M = \sigma_M$, contrainte d'écoulement à zéro Kelvin. Cette expression n'est bien sûr applicable que si la dépendance en température de ΔG_a est supposée être identique à celle des constantes élastiques, c'est-à-dire dans le cas où ΔS_{el} est négligé.

3.2 RELATIONS AVEC L'EXPERIENCE

Les paramètres directement accessibles ne sont ni ΔG_a , ni ΔH_a et V_a mais seulement, quelles que soient les méthodes utilisées, les dépendances en contrainte et en température de la vitesse de déformation :

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

Il est donc indispensable de déterminer les relations entre les grandeurs d'activation et les grandeurs mesurées. Différents essais mécaniques permettent d'accéder à ces dernières [19] ; cependant nous ne décrivons dans ce qui suit que les méthodes utilisées dans cette étude.

3.2-1 Volume d'activation

V_0 est accessible, soit par la mesure de la différence de contrainte résultant d'un changement dans la vitesse de déformation, dans un essai où celle-ci est constante (voir équation 7), soit par un essai de relaxation de contrainte. Dans ce dernier cas, la déformation totale est maintenue constante et la décroissance de la contrainte au cours du temps est observée :

$$\dot{\epsilon}_{\text{tot.}} = \dot{\epsilon}_{\text{el}} + \dot{\epsilon}_{\rho\ell} = 0$$

où ϵ_{el} est la déformation élastique équivalente à l'association en série de la machine et de l'échantillon, $\dot{\epsilon}_{\text{el}} = \frac{\dot{\sigma}}{M}$; la valeur initiale de cette déformation est en partie convertie en déformation plastique (ici pseudo-plastique, ou anélastique, cf. paragraphe 2) à la vitesse :

$$\dot{\epsilon}_{\rho\ell} = -\frac{\dot{\sigma}}{M} \quad (8)$$

Nous considérons la cinétique de déformation plastique suivante :

$$\dot{\epsilon}_{\rho\ell} = A\sigma^m \exp -\frac{\Delta G_a(T, \sigma_a)}{kT} \quad (9)$$

où A est une constante. L'équation différentielle (8) s'intègre en utilisant un développement limité de la vitesse $\dot{\epsilon}_{\rho\ell}$:

$$\ln \dot{\epsilon}_{\rho\ell} = \ln \dot{\epsilon}(0) + \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_{t=0} (-\Delta\sigma) \quad \text{avec } \Delta\sigma = (\sigma_{a,t=0} - \sigma_{a,t})$$

Soit, compte tenu de la définition de V_0 (équation 7), $V_0 = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)$

$$\dot{\epsilon}_{\rho\ell} = \dot{\epsilon}(0) \exp -\frac{V_0 \Delta\sigma}{kT}$$

L'intégration de l'équation (8) conduit à la loi de relaxation de contrainte aux temps courts :

$$\Delta\sigma = \frac{kT}{V_0} \ln \left(\frac{t}{c} + 1 \right) \quad , \quad \Delta t < c \quad (10)$$

où c est une constante de temps. Nous supposons ici que le coefficient

de consolidation du polymère, $K = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_{\rho l}} \right)_{\epsilon}$, est nul ; lorsqu'il n'en est pas ainsi, V_0 dans l'équation (10) doit être remplacé par un volume "apparent" V_0^* proche de V_0 ; ce cas est explicité dans l'annexe 2. V_0 est lié d'autre part au volume d'activation V_a par les relations (7) et (9), qui s'expriment ici :

$$V_0 = \frac{m kT}{\sigma(o)} + V_a \quad (11)$$

$\sigma(o)$ étant la contrainte de départ de la relaxation. Cette relation montre qu'on ne peut atteindre V_a que si la quantité $\frac{m kT}{\sigma(o)}$ est négligeable devant la quantité $V_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma_a} \right)_T$. C'est-à-dire lorsque le volume d'activation V_a est le terme essentiel de la sensibilité de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ à la contrainte σ_a , ou encore que cette dépendance en contrainte est essentiellement exponentielle. Pour s'assurer que la grandeur mesurée V_0 est bien identique à V_a , c'est-à-dire une dérivée de ΔG_a , il suffit de s'assurer que l'intégration de V_0 (équation 6) permet d'obtenir l'énergie ΔG_a ; dans ce cas les équations (5) et (6), qui sont deux méthodes de détermination indépendantes, doivent conduire au même résultat.

3.2-2 Enthalpie libre

Une des façons de mesurer ΔH_0 est de partir de la relation de Maxwell que l'on peut écrire lorsque la vitesse de déformation est seulement fonction des deux variables σ_a et T . En effet $\dot{\epsilon}_{\rho l}$, définie par l'équation (9), est en général une fonction de la contrainte, de la température et d'une variable structurale du matériau ; si on prend soin de laisser la structure constante, on peut alors écrire la relation de Maxwell correspondant à $\dot{\epsilon} = f(\sigma_a, T)$, c'est-à-dire ici compte tenu de l'équation (7) :

$$\Delta H_0 = - V_0 T \left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} \quad (12)$$

Les quantités V_0 et $\frac{\partial \sigma_a}{\partial T}$, nécessaires pour obtenir ΔH_0 par l'intermédiaire de l'équation (12), doivent donc être mesurées dans le même état

structural, c'est-à-dire mesurées sur le même échantillon, ou tout au moins sur des échantillons aussi semblables que possible et dans des états "correspondants", par exemple à la limite d'élasticité.

D'autre part l'expression de l'enthalpie d'activation ΔH_a est déduite de l'équation (1) :

$$\Delta H_a = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0}{\partial T} \right)_{\sigma_a} \quad (13)$$

Il apparaît clairement que, dans le cas où le facteur pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$ peut être considéré comme constant, ΔH_a est identique à la quantité mesurée ΔH_0 .

4. PROCEDURES EXPERIMENTALES.

4.1 ELABORATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

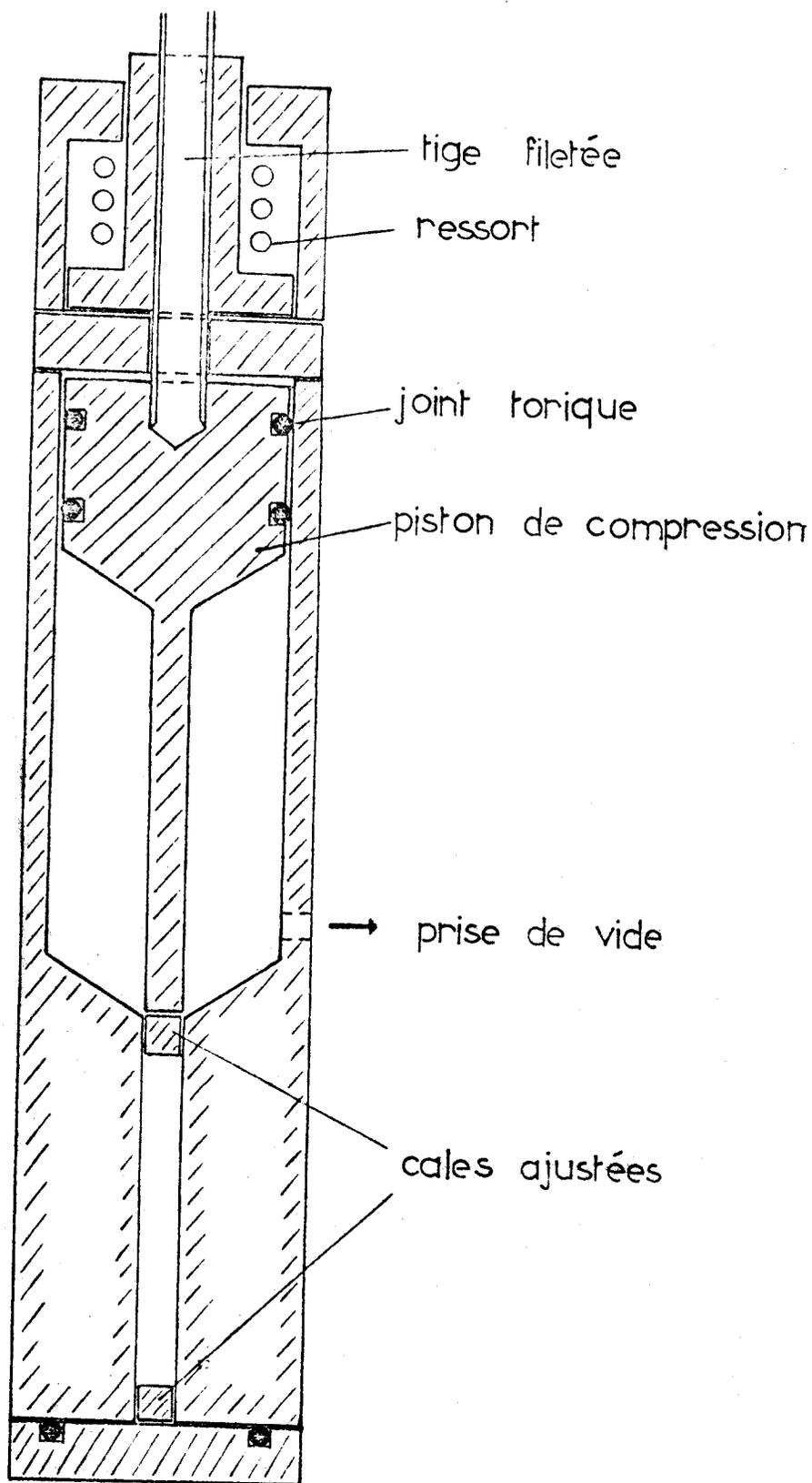
Des essais préliminaires de mise en forme ont été effectués à partir de petites quantités de polystyrène atactique monodisperse (polymérisation anionique) synthétisé au Laboratoire. Les masses les plus faibles ($2 \cdot 10^3$ et $2 \cdot 10^4$) se sont avérées trop sensibles aux chocs thermiques pour réaliser des éprouvettes de grande taille. Nous avons utilisé un polystyrène atactique de plus grande masse, fourni par l'Ecole des Hauts Polymères de Strasbourg ; son indice de polydispersité est de 1,17 ; sa masse moléculaire moyenne en nombre est $191 \cdot 10^3$.

4.1-1 Procédures de moulage et de recuit

Des cylindres ont été réalisés par compression sous vide du polymère à 423 Kelvin. La poudre utilisée est préalablement fortement comprimée à température ambiante dans la colonne de moulage, puis dégazée à chaud durant environ quatre heures, avant la descente du piston de compression. Le schéma du moule (Figure 1) montre les cales ajustées qui facilitent l'opération de démoulage et la partie rapportée au-dessus du piston qui permet l'application d'une pression supplémentaire en fin de manipulation. Les cylindres obtenus de cette manière sont fortement biréfringents, principalement aux extrémités. Nous avons donc effectué un recuit au-dessus du T_g afin d'éliminer les concentrations de contrainte qui rendent le matériau très inhomogène.

Nous supposons que l'efficacité d'un tel recuit correspond au déplacement du centre de gravité des chaînes de polymère, organisées dans l'espace sous la forme de pelotes, sur des distances comparables à leur diamètre moyen ; c'est-à-dire encore, qu'un certain nombre de chaînes se réarrangent après recuit en s'intercalant entre proches voisins de façon à relâcher les contraintes internes. Les temps et température à utiliser peuvent alors être déduits d'un simple calcul de diffusion qui rend compte de tels mouvements moléculaires au-dessus de T_g . Ce calcul est explicité dans l'annexe 1, en suivant le modèle de diffusion développé par Bueche [44].

Les recuits sont effectués sous air pendant deux heures à 413 K. dans une matrice de dimensions un peu supérieures à celles de l'échantillon



- Figure 1 - Schéma du moule.



permettant une éventuelle expansion latérale sans trop altérer pour autant sa verticalité. Le refroidissement est ensuite effectué à 5°/min jusqu'à la température ambiante. Ces conditions expérimentales correspondent essentiellement aux résultats du calcul précédent ; un certain ajustement est toutefois nécessaire afin d'éviter un écoulement visqueux qui entraînerait la perte de la forme initiale et la formation à haute température de vides ou bulles de dimensions importantes. Sans qu'il soit possible de donner une explication précise à ce dernier phénomène, on peut envisager l'hypothèse soit d'un dégazage insuffisant, soit d'une dégradation s'accompagnant du dégagement de produits gazeux [21]. Nous sommes parvenus, en optimisant les conditions de moulage et de recuit à obtenir des micro-pores de diamètre moyen inférieur ou égal à 10 μm qui ne semblent pas perturber la reproductibilité des caractéristiques mécaniques ; seule la présence de pores supérieurs à 500 μm augmente la valeur des volumes d'activation mesurés.

L'efficacité des recuits est aisément vérifiée par la disparition de toute biréfringence. De plus, il faut remarquer que nous avons pu réaliser des déformations successives jusqu'à 30%, sur un même échantillon restauré chaque fois à 413 K. . Celles-ci conduisent à des courbes rigoureusement superposables et à des volumes d'activation identiques.

4.1-2 Choix de la géométrie des éprouvettes

Des éprouvettes en forme d'haltère sont obtenues par tournage des cylindres moulés précédents, puis soigneusement polies à la pâte d'alumine ; la rectification des têtes assure un parallélisme au centième de millimètre. Ce type de géométrie apparaît plus stable qu'un cylindre ou qu'un parallélépipède dans le cas d'une déformation fortement hétérogène. Le polystyrène testé au-dessous de la température ambiante présente en effet un tel type de déformation, caractérisé par le développement d'une seule grande bande de cisaillement, alors qu'au-dessus de 300 K. apparaît un nombre important de bandes plus fines qui rendent la déformation plus homogène et permettent d'obtenir une forme en barillet. La transition entre ces deux modes a été étudiée en détail par Bowden et Raha [13,14].

Le rapport entre les sections des têtes d'éprouvettes et de la partie centrale est égal à deux, ce qui permet en première approximation,

en négligeant les répartitions de contraintes inhérentes à ce type de géométrie [22], de considérer la déformation plastique comme localisée dans la zone centrale. Ceci se vérifie d'ailleurs en observant que les couleurs de biréfringence, caractéristiques des déformations élastiques, persistent dans les têtes au-delà de la contrainte d'écoulement de l'échantillon.

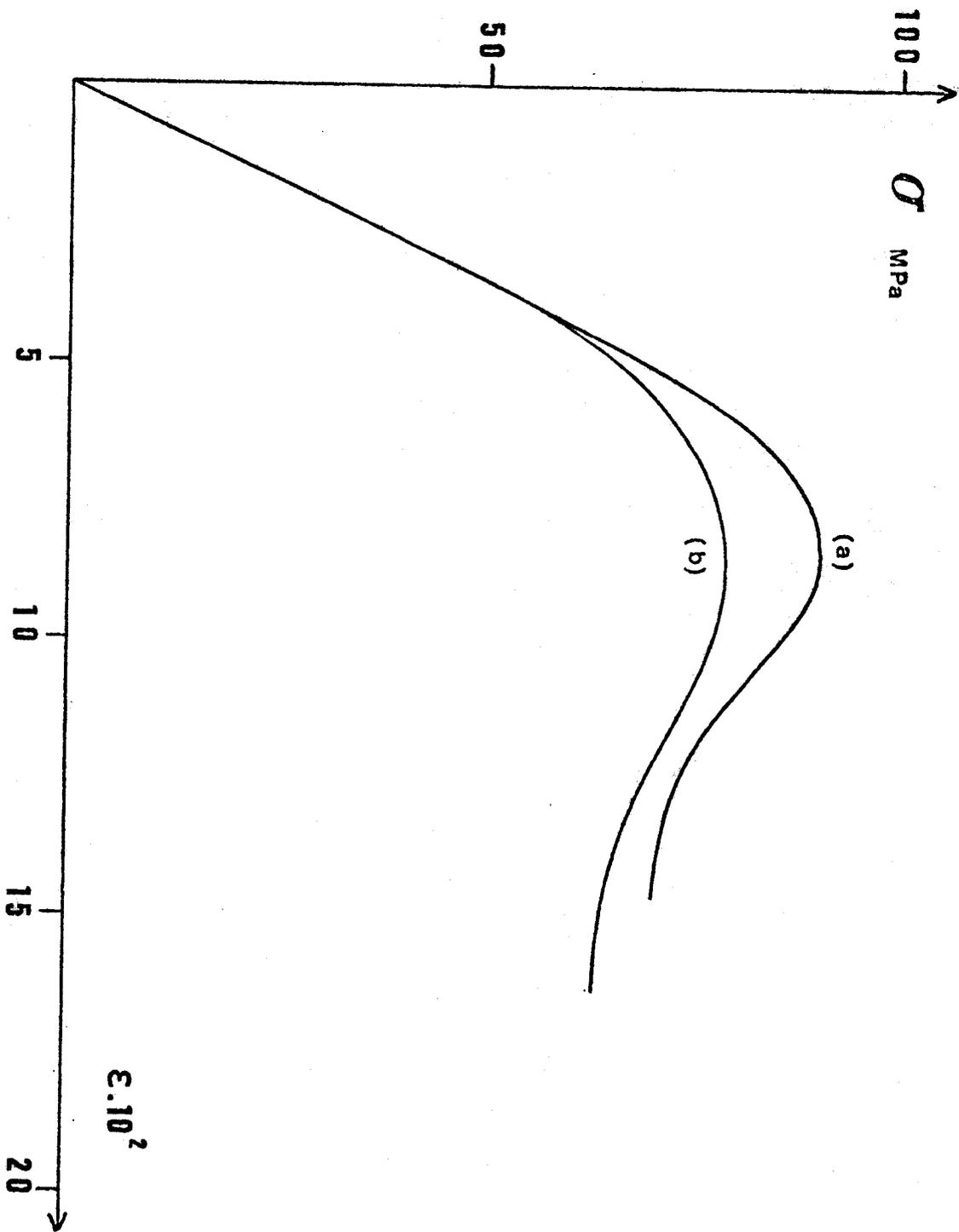
En conséquence, toutes les courbes contrainte-déformation présentées par la suite ont été calculées en utilisant comme longueur initiale d'échantillon la hauteur de la partie utile, entre congés, soit $l_0 = 7,5 \text{ mm}$. Les contraintes représentées sont des "contraintes vraies" calculées à partir des sections instantanées, en supposant une déformation à volume constant :

$$\sigma_a = \frac{F_a}{S_0} (1 - \epsilon)$$

F_a étant la force appliquée, S_0 la section droite initiale et $\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$ la déformation.

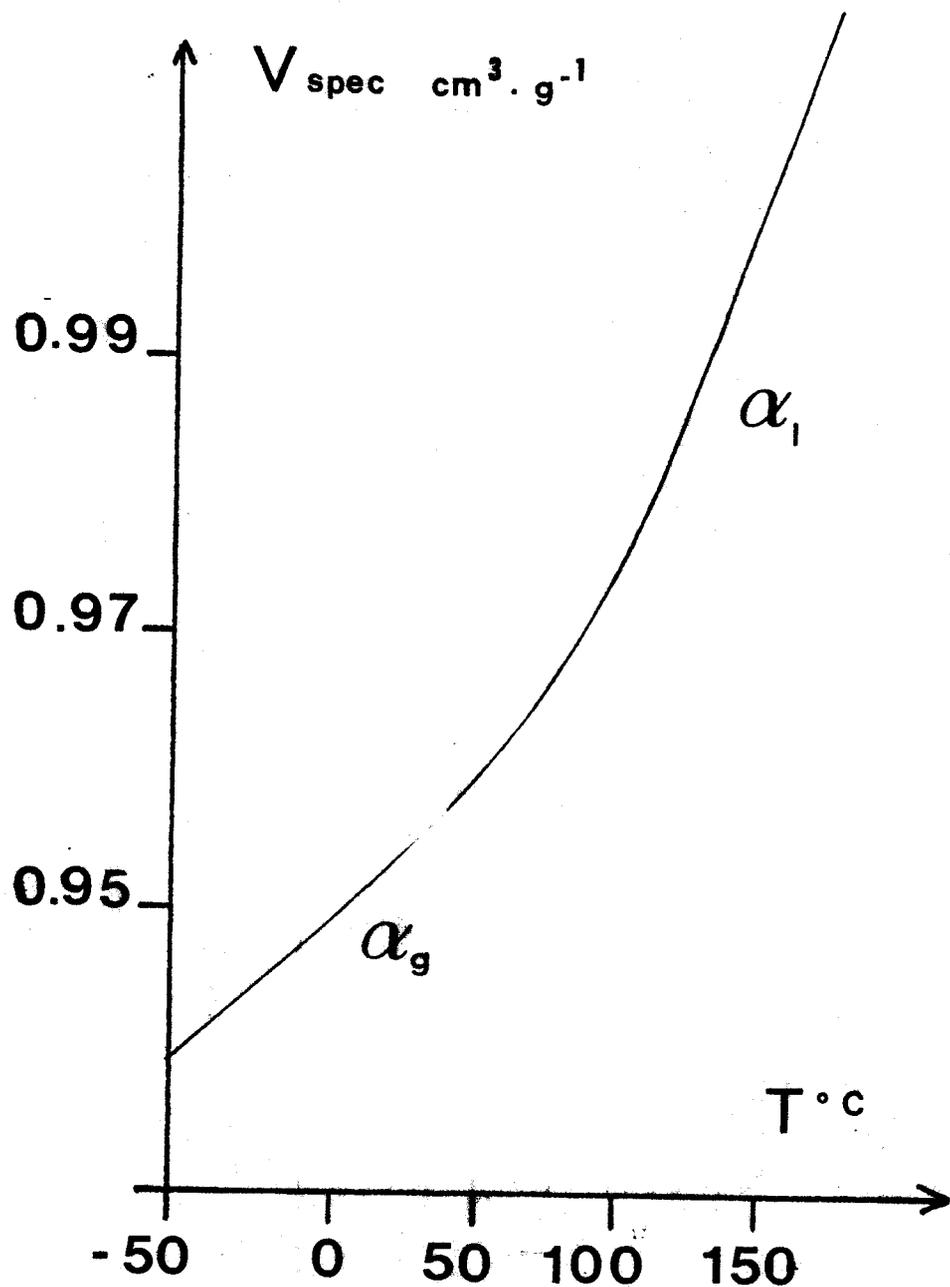
4.2 INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES

L'influence des traitements thermiques sur la déformation, notamment des vitesses de refroidissement utilisées au passage du T_g , a été signalée dans plusieurs études [23,24,25]. C'est l'amplitude du crochet de déformation qui est la plus affectée, la contrainte de palier correspondant au domaine plastique étant généralement nettement moins modifiée. Nous avons vérifié cet effet à température ambiante pour deux échantillons refroidis après recuit, respectivement à $5^\circ/\text{min}$ et trempé (passage de 413 K . à 293 K . en quelques secondes). La figure 2 montre que l'échantillon trempé présente la contrainte maximale la moins élevée, l'écart étant environ de 10 MPa . Ces variations sont à rapprocher du plus ou moins grand excès de volume libre retenu au passage du T_g pour des vitesses de refroidissement élevées. La transition vitreuse se caractérise en effet par une modification brutale du coefficient d'expansion volumique du polymère, le volume excédentaire par rapport à l'état vitreux étant dû à la formation par diffusion de micro-interstices moléculaires uniformément répartis [44] (Figure 3). Lorsque le refroidissement s'effectue à partir d'une température supérieure à la transition vitreuse, la diminution de volume libre est ainsi liée à la cinétique de diffusion déjà évoquée au paragraphe 4.1-1.



- Figure 2 -
Courbes contrainte-déformation à température ambiante, influence des vitesses de refroidissement : (a) 5°/mm (b) trempé .





- Figure 3 -

Volume spécifique du polystyrène en fonction de la température d'après RUSCH [26].



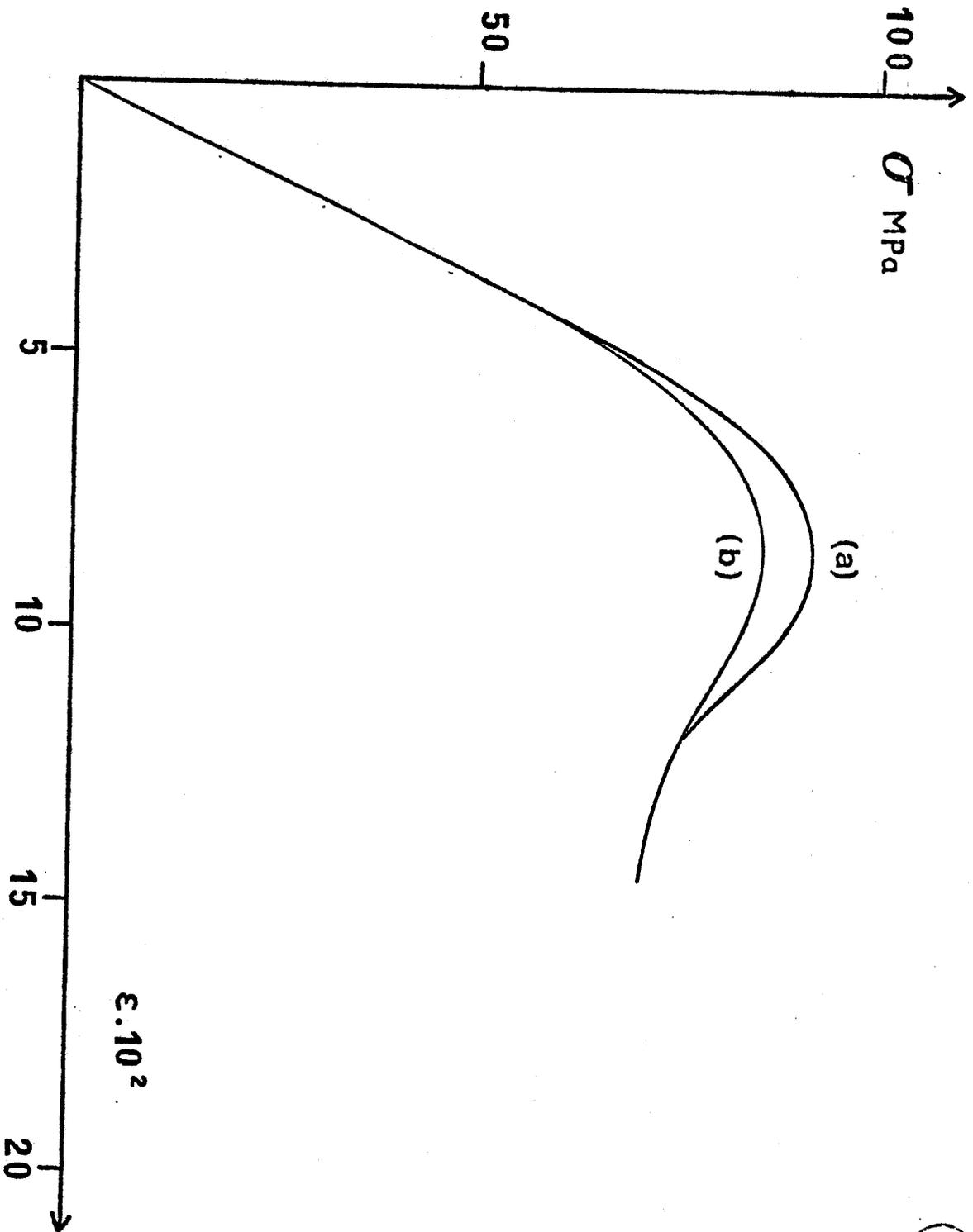
A une température donnée, si la vitesse de diffusion devient plus lente que la vitesse de refroidissement utilisée un volume libre excédentaire persistera dans la zone vitreuse. La vitesse de diffusion se ralentissant de façon exponentielle il est cependant difficile de réaliser des vitesses de refroidissement suffisamment lentes ; on pourrait envisager, en se fondant sur les calculs de diffusion développés dans l'annexe 1, d'éliminer en partie l'excès de volume libre par des recuits successifs proches du T_g , s'efforçant de réaliser un refroidissement de plus en plus lent en programmant des décréments de température de plus en plus longs. Ce problème, un peu en annexe dans le cadre de cette étude, n'a pas été approfondi. Les méthodes de vérification de l'efficacité de tels recuits pourraient être des mesures très précises de densité ou d'amplitude des pics d'analyse enthalpique différentielle [27,28], bien que pour cette dernière méthode la signification thermodynamique de tels pics dans le cas des polymères atactiques ne soit pas à ce jour clarifiée [29,30].

La zone vitreuse n'étant pas un état d'équilibre, il se produit également un vieillissement décelable à température ambiante [27,31]. Nous l'avons mis en évidence sur deux échantillons identiques, testés dans les mêmes conditions, avec un écart de vieillissement de l'ordre de sept mois (Figure 4). Dans ce cas c'est la contrainte maximale qui est seule affectée, la contrainte de palier restant rigoureusement identique dans les deux essais de déformation.

4.3 PROCÉDURES DE DÉFORMATION

Les essais en compression ont été réalisés sur machine Instron de 150 à 330 Kelvin, à vitesse constante $\dot{\epsilon}_a = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Un montage spécifique a été mis au point pour répondre aux exigences suivantes :

- L'utilisation d'un bain régulé en température impose un montage de compression inversé, suffisamment rigide pour ne pas faciliter artificiellement le développement d'une déformation hétérogène.
- La mise en température de l'échantillon doit être aussi rapide que possible pour permettre des essais de sauts de température en déformation.
- Pour éviter l'influence de l'environnement sur le phénomène de fissuration [32] l'éprouvette doit être isolée des liquides de refroidissement.



- Figure 4 -
Courbes contrainte-déformation à température ambiante, influence du vieillissement : (a) 5000 hrs à 300 K (b) 18 hrs à 300 K.

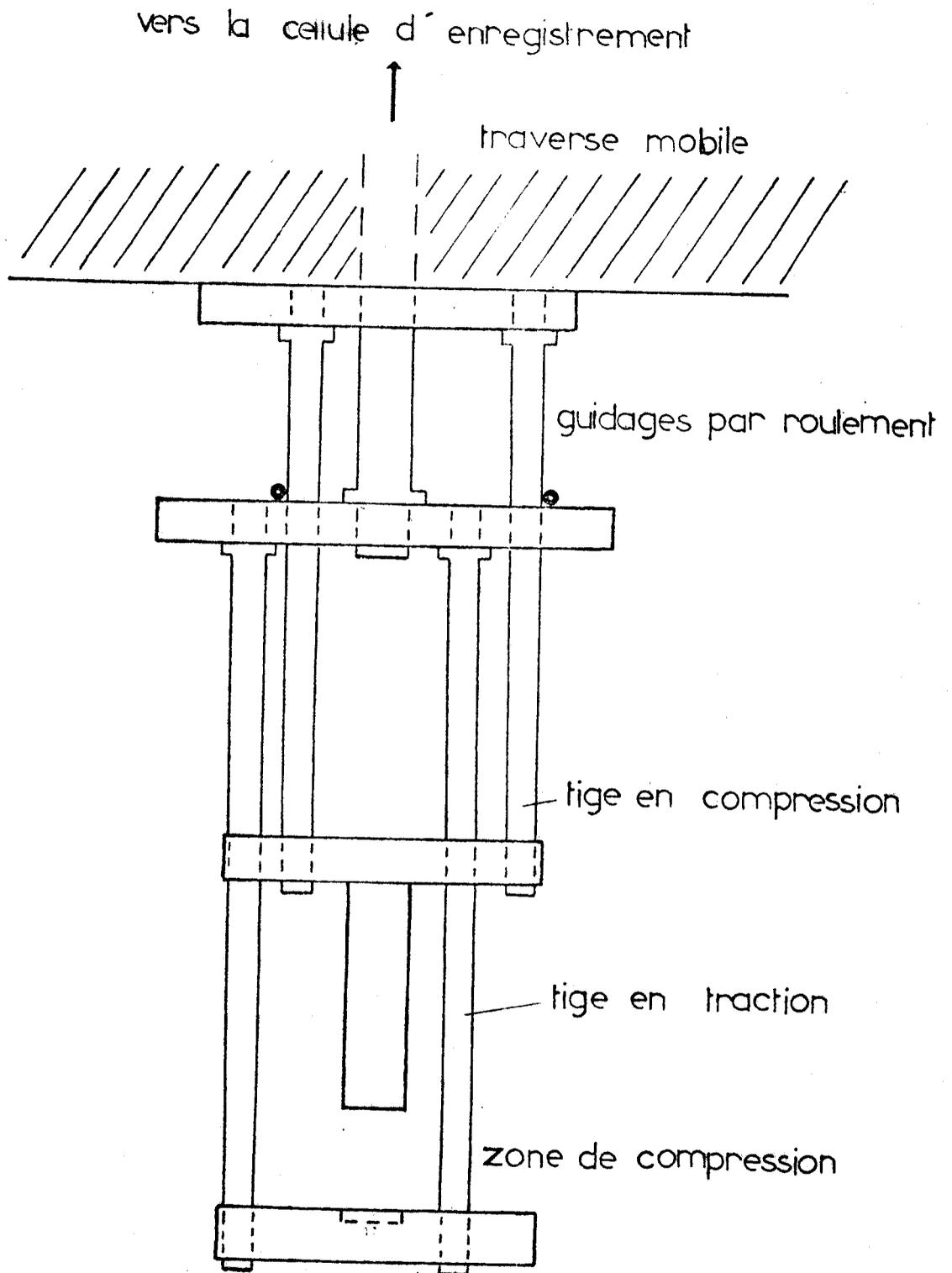
Une vue d'ensemble du montage est montrée sur la Figure 5. Le plateau de compression supérieur est fixé à la traverse mobile de la machine et le plateau inférieur à la cellule de mesure de force par un ensemble de tiges et de plateaux intermédiaires. Le maintien du parallélisme entre les deux plateaux de compression est assuré par le guidage des tiges au moyen de roulements. La zone de déformation est rendue étanche par un soufflet métallique (voir Figure 6). Une circulation de gaz (argon ou azote) permet un travail en atmosphère sèche et un thermocouple contrôle la température à proximité de l'échantillon. En outre la partie étanche est totalement immergée dans le bain thermostaté.

Un bain d'huile est utilisé au-dessus de la température ambiante. Pour la gamme de basse température, les liquides de refroidissement utilisés sont successivement l'éthanol puis l'isopentane (au-dessous de 200 K.); ceux-ci sont refroidis par une circulation d'azote liquide et la régulation est assurée à $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Tous les essais ont été réalisés avec des éprouvettes identiques préparées selon la procédure exposée au paragraphe 4.1.

4.4 MESURE DU MODULE DE CISAILLEMENT

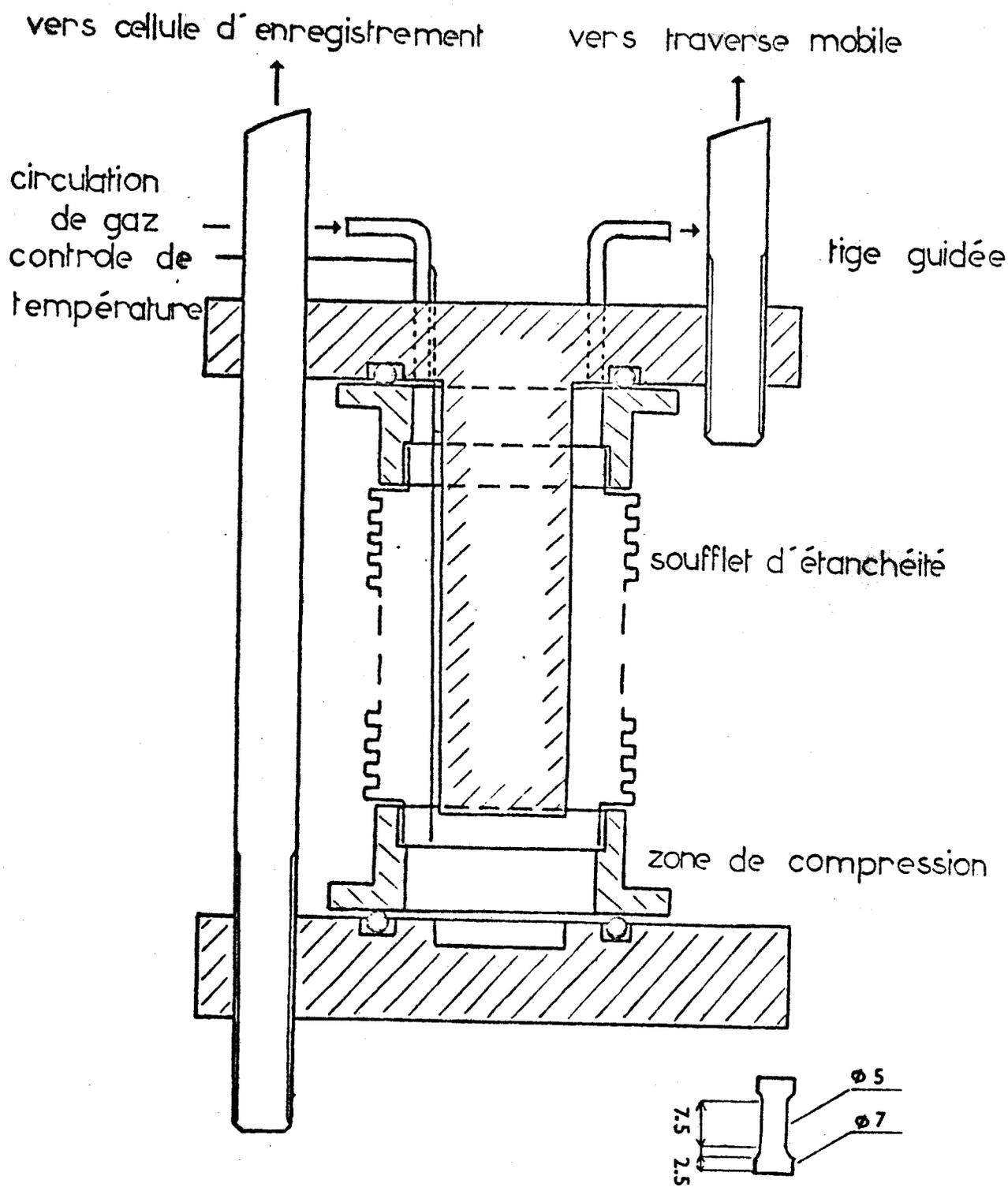
La connaissance du module de cisaillement à chaque température est indispensable pour la détermination de l'énergie d'activation à partir des équations (5) et (6). Nous avons mesuré le module d'élasticité de 140 à 330 Kelvin en utilisant un appareil du type Rheovibron DDV II à la fréquence de 11 Hz. Une déformation cyclique sinusoïdale est imposée à des films de polymère de 100 μm d'épaisseur dans notre cas ; la mesure de la force résultante permet d'obtenir les modules de conservation E' et de perte E'' . Les températures inférieures à la température ambiante sont réalisées par circulation d'air sec refroidi par l'azote liquide ; la régulation s'effectue simplement par réglage du débit d'air, ce qui permet néanmoins une stabilisation suffisante dans le temps de la mesure. Si le module complexe est noté $E^* = E' + iE''$, la mesure du paramètre D (homogène à l'inverse d'une force par unité de longueur) permet de calculer :

$$|E^*| = \frac{L}{S} \cdot \frac{2 \cdot 10^9}{A \cdot D - k} \quad (\text{en dyn/cm}^2)$$



- Figure 5 -
Plan général du montage de déformation.





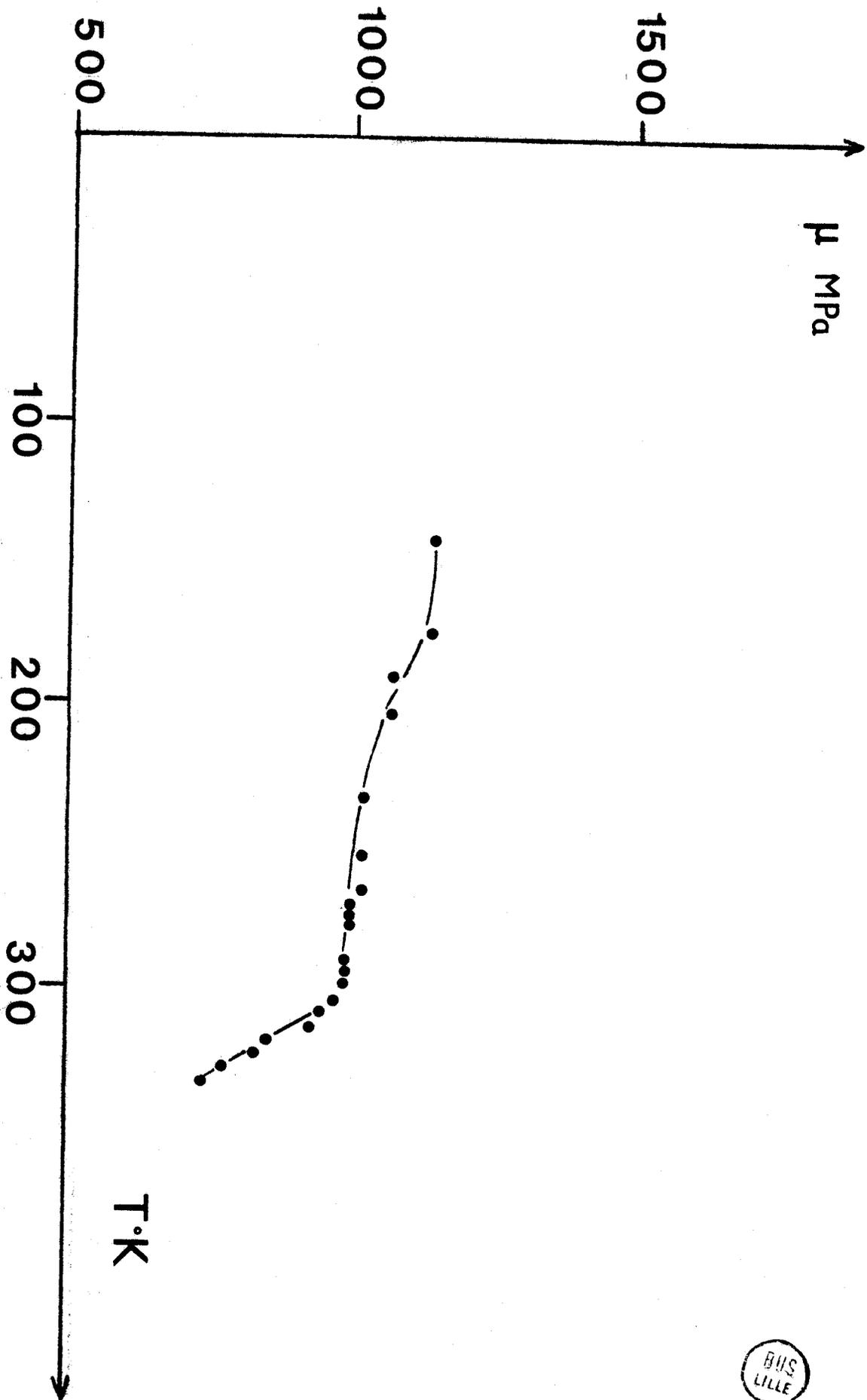
dimensions de l'éprouvette en mm

- Figure 6 -
Plan de la zone de compression.



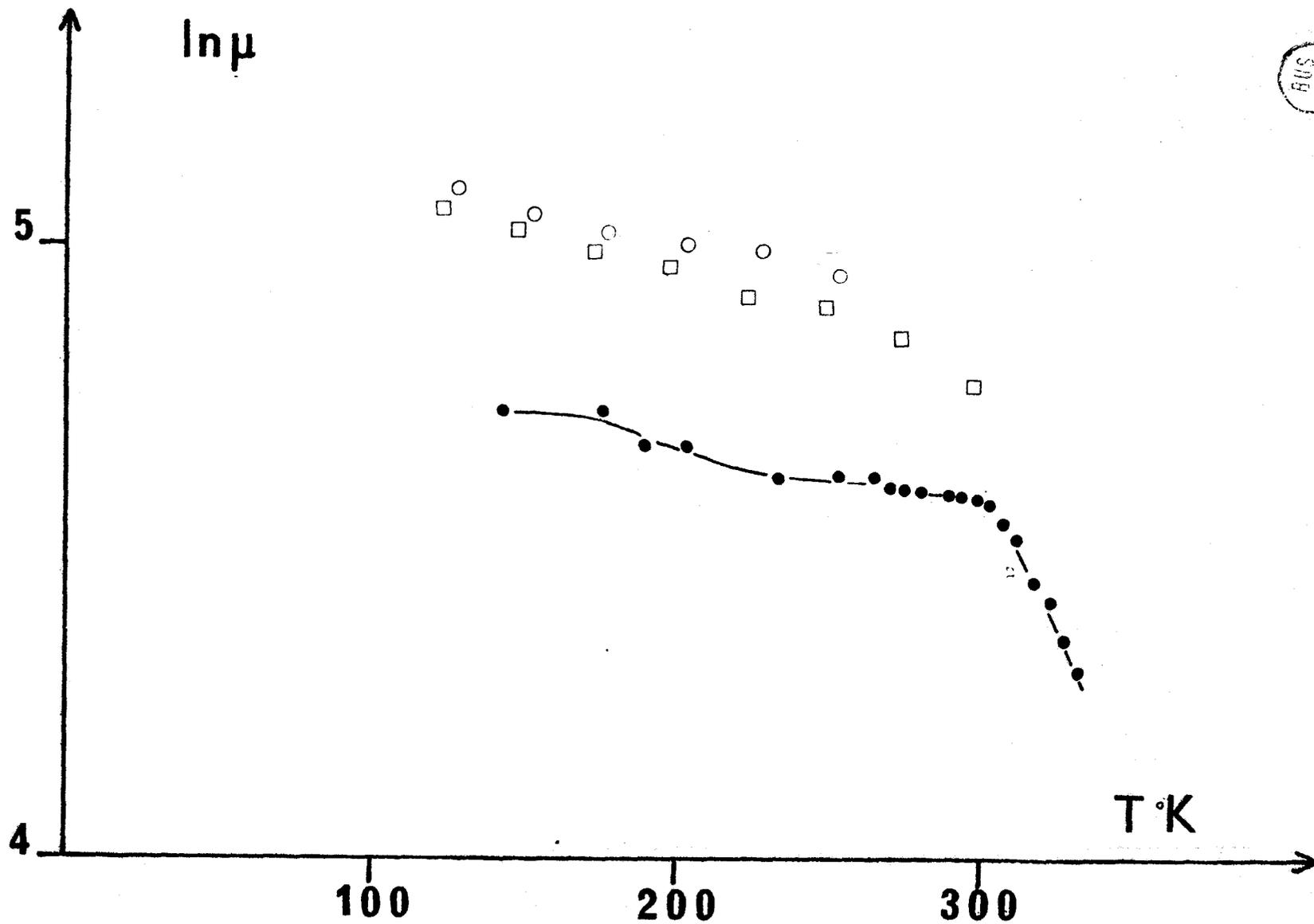
où L est la longueur du film en cm, S sa section en cm^2 , A une constante et k un facteur correctif (dépendant essentiellement des pinces de fixation de l'échantillon aux capteurs de force et de déplacement). k , constant sur la gamme de basse température, a été trouvé égal à 37 (c'est l'ordonnée à l'origine de la droite $D=f(L)$, L étant la longueur du film). Le module de cisaillement μ est déduit de $|E^*|$, très proche du module de conservation dans la gamme de température concernée, en utilisant le rapport de Poisson égal à 0,33 [33] (voir Figure 7).

La pente de la courbe du logarithme de μ en fonction de la température (Figure 8) détermine la quantité $\frac{d\mu}{\mu dT}$ utilisée dans l'équation (5). A titre de comparaison, les valeurs obtenues par d'autres auteurs [34,35] utilisant un pendule de torsion à 1 Hz sont reportées sur la Figure 8. Il faut noter que nos mesures, au moins en valeur absolue, sont assez imprécises en raison, pour une large part, des incertitudes de mesure sur les dimensions des films. Néanmoins les valeurs de pente utilisées dans l'équation (5) ou les rapports $\frac{\mu(T)}{\mu(0)}$ utilisés dans l'équation (6) ne sont visiblement pas très affectés par ces incertitudes. La valeur de $\mu(0\text{ K.})$ a été extrapolée parallèlement aux autres courbes publiées soit $\mu(0\text{ K.}) \approx 1,27\text{ GPa}$.



- Figure 7 -
Module de cisaillement en fonction de la température.





- Figure 8 -

Logarithme du module de cisaillement en fonction de la température.

● cette étude ; ○ d'après BUCHDAHL [34] ; □ d'après RUDD et GURNEE [35].



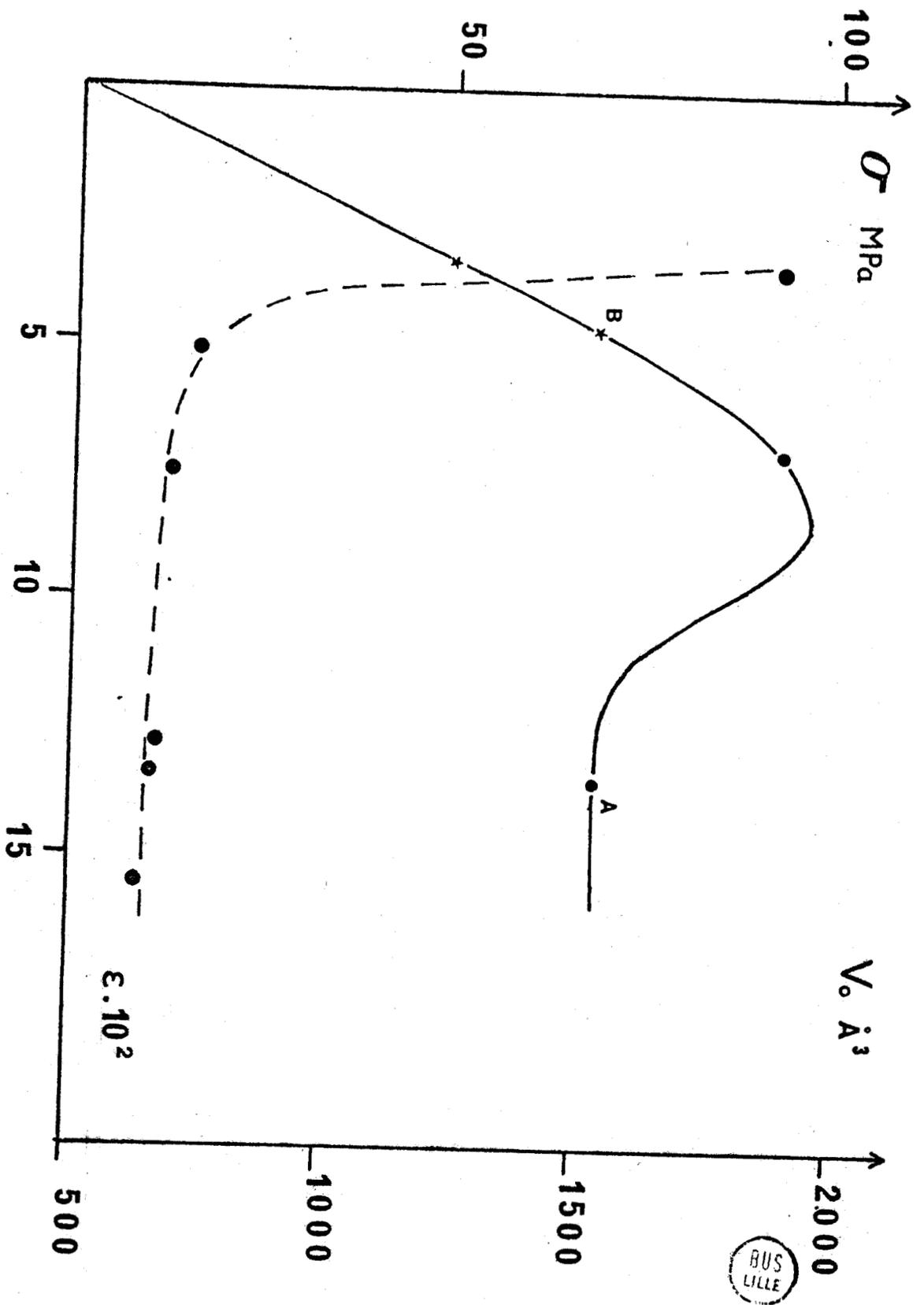
5. RESULTATS

Les résultats indiquent l'existence de deux modes de déformation. Cela n'apparaît pas sur la variation en température de la contrainte d'écoulement, mais est clairement visible par contre sur le volume V_0 et les grandeurs qui en dépendent, en particulier l'enthalpie ΔH_a . Les déterminations de ΔG_a par les équations (5) et (6) ne coïncident que dans le mode de basse température.

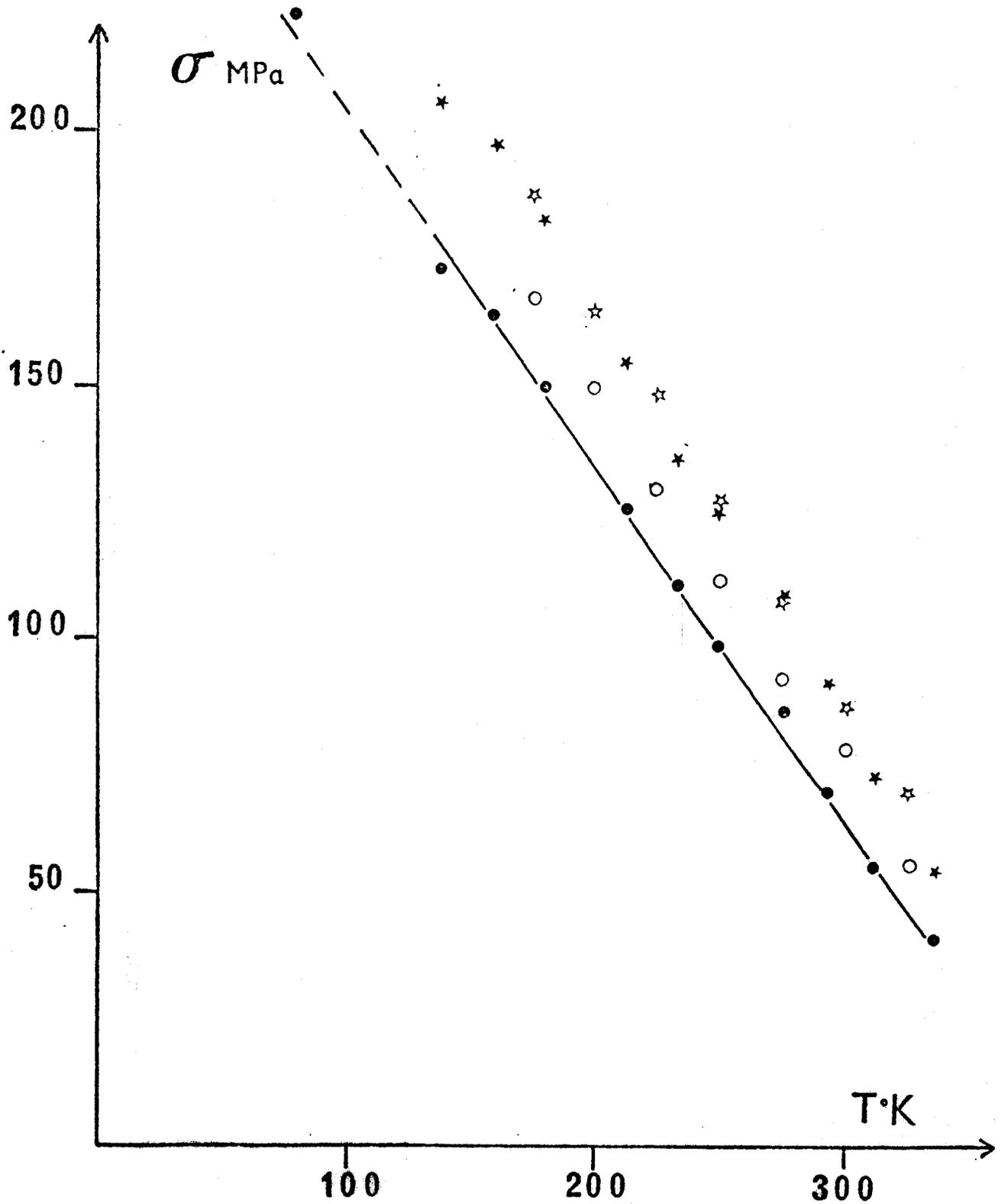
5.1 CONTRAINTES D'ÉCOULEMENT

Les courbes contrainte-déformation sont tracées en contraintes "vraies" obtenues par une correction de section supposant une déformation à volume constant (voir le paragraphe 4.1). Pour définir la contrainte de référence utilisée dans cette étude, ou limite élastique, nous avons suivi l'évolution à la température ambiante du volume V_0 , mesuré par relaxation de contrainte, en fonction du taux de déformation (Figure 9). Dans le domaine pré-plastique, où le durcissement plastique n'est pas négligeable, V_0 est obtenu à partir des quantités V_0^* (voir l'annexe 2). La Figure 9 montre clairement que le volume V_0 , ou V_a dans la gamme de température où l'on peut envisager la validité de l'équation (1), se stabilise à partir d'un taux de déformation correspondant au point B, avec une valeur caractéristique du mécanisme d'écoulement plastique. Ce comportement, fréquemment rencontré dans le cas des cristaux [36], permet de donner une définition plus physique de la limite élastique, comme contrainte à laquelle le volume d'activation atteint sa valeur de palier. La contrainte en B correspond d'ailleurs au point de déviation de la pente élastique, à partir duquel est observé le développement de bandes de cisaillement [37]. La contrainte de palier (point A sur la Figure 9), est toujours, d'autre part, très proche de celle du point B et représente l'état d'écoulement stationnaire correspondant. Elle apparaît comme un paramètre plus fiable que la contrainte maximale parce que moins sensible au vieillissement (voir le paragraphe 4.2). C'est pourquoi, contrairement à un usage quasi-général, l'étude en température a été réalisée en utilisant la contrainte de palier et non la contrainte maximale pour définir les états correspondants, de structure comparable, nécessaires à la détermination de l'enthalpie par l'équation (12).

La contrainte maximale et celle du palier varient linéairement en température jusqu'à 150 Kelvin (Figure 10) ; au-dessous la fracture



- Figure 9 -
Evolution du volume d'activation en fonction de la déformation.



- Figure 10 -

Contraintes maximale et de palier en fonction de la température.

Contrainte maximale : \star cette étude ; \star d'après HOARE et HULL [32]

Contrainte de palier : \bullet cette étude ; \circ d'après EVANS [9].

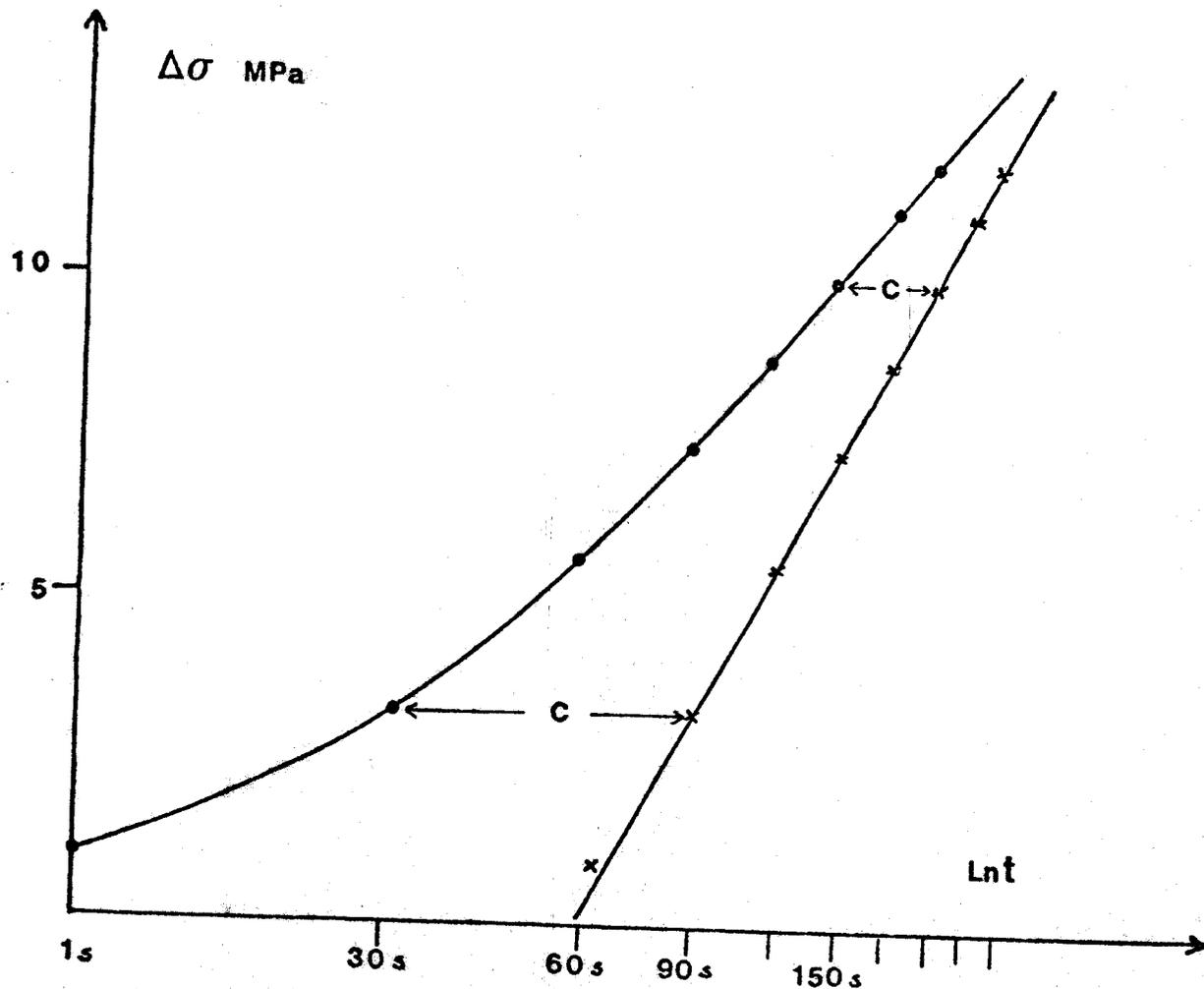
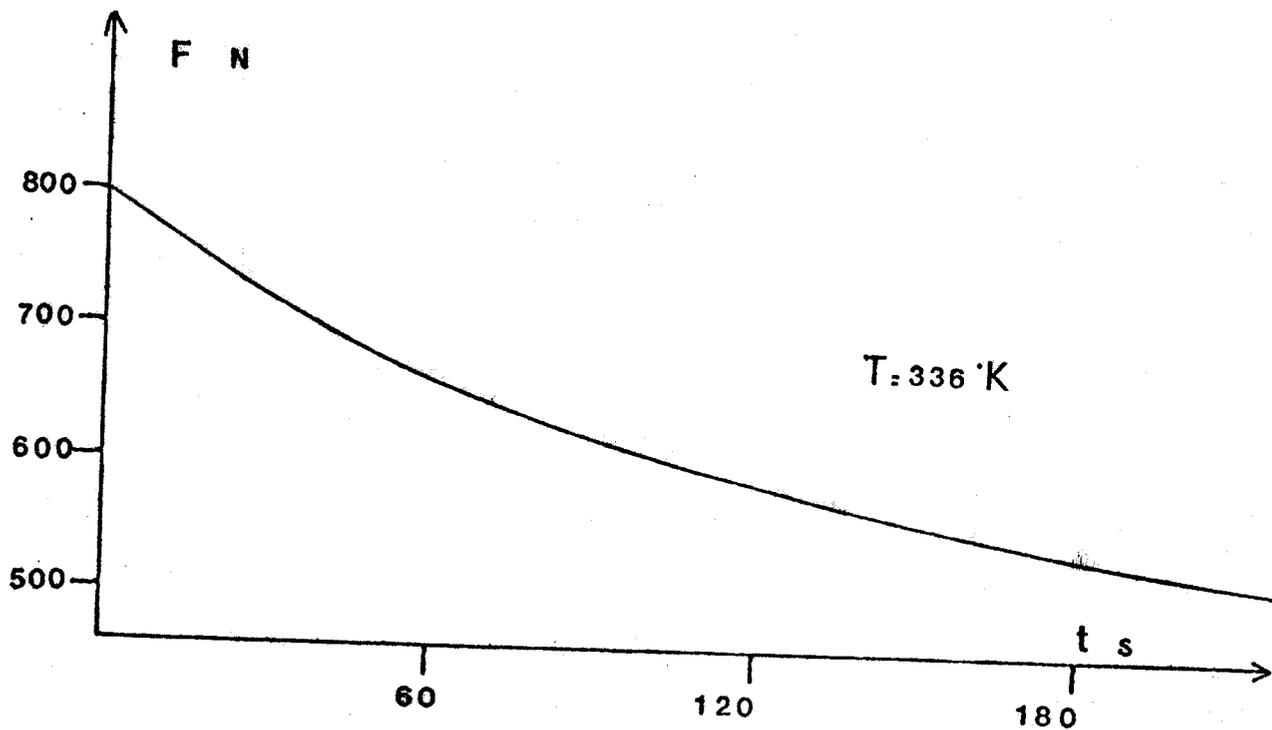


intervient, à un niveau de contrainte proche de la limite élastique, définie par l'état B, c'est-à-dire encore à une valeur sensiblement égale à celle où devrait se situer le palier. Dans ces conditions, un essai réalisé à 77 Kelvin par immersion directe du montage dans l'azote liquide a permis d'obtenir un point supplémentaire. La Figure 10 montre que la linéarité est encore respectée à cette température. Par extrapolation, la contrainte σ_M à 0 Kelvin atteint la valeur de 270 MPa.

Les résultats d'autres auteurs [9,32] sont également présentés ; bien qu'avec des valeurs légèrement différentes, les courbes présentent la même linéarité.

5.2 VOLUMES D'ACTIVATION

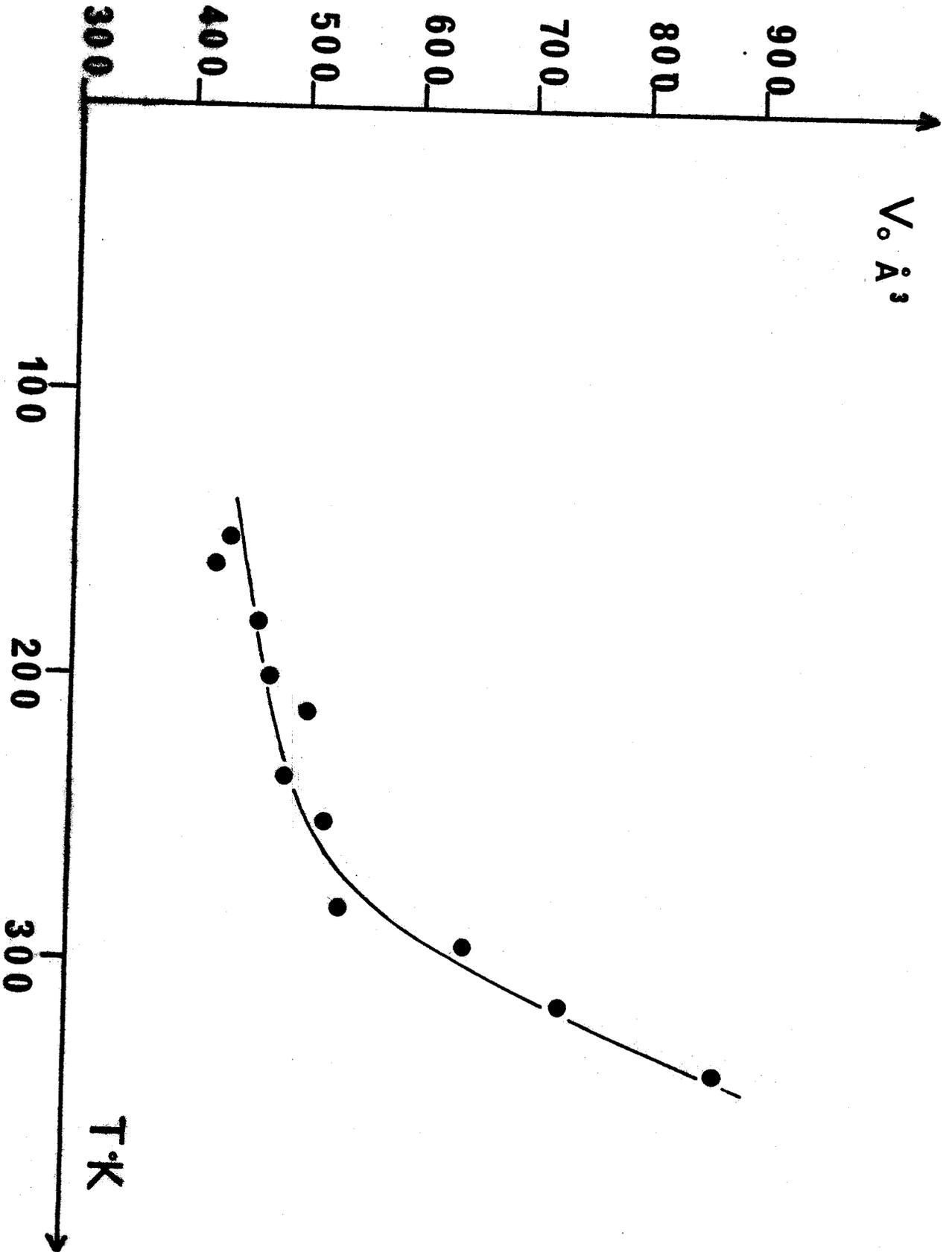
Les volumes V_0 ont été mesurés aux niveaux de contraintes précédents par la méthode de relaxation. Le durcissement est nul à ce stade de déformation et le dépouillement de la courbe de relaxation conduit directement à la quantité $\frac{kT}{V_0}$. La détermination graphique de la constante C (voir Figure 11) de la loi (10) implique une erreur d'environ 10 % sur la valeur du volume ; en pratique C est de l'ordre de 60 secondes mais on constate que la loi (10) est suivie pendant des temps Δt supérieurs à 300 secondes. Quelques essais de sauts de vitesse ont également été observés à température ambiante, la concordance entre les deux méthodes étant assez satisfaisante. Il faut cependant noter que lors du passage à une vitesse supérieure $\dot{\epsilon}_2 > \dot{\epsilon}_1$, la réponse du polymère se caractérise par un état transitoire, c'est-à-dire un crochet de déformation d'amplitude plus faible que celui observé à la vitesse $\dot{\epsilon}_1$ qui rend très difficile la mesure de l'accroissement de contrainte résultant du changement de vitesse. Notre choix s'est donc porté sur l'essai de relaxation de contrainte qui peut être d'autre part considéré comme une méthode altérant peu la structure. La Figure 12 montre la variation de V_0 en température, le comportement de V_0 indique nettement l'existence de deux modes de déformation : l'un à basse température, caractérisé par un volume faible et approximativement constant, l'autre caractérisé par un volume augmentant très nettement avec la température.



- Figure 11 -

Phénomène de relaxation de contrainte : enregistrement et dépouillement.





- Figure 12 -
Volume d'activation V_0 en fonction de la température.



La valeur de V_0 à 293 K. est comparée dans le tableau qui suit aux déterminations obtenues expérimentalement ou à partir de différents modèles par d'autres auteurs.

Cette étude	Sauts de vitesse analyse en activation thermique [9]	Loi d'Eyring [23]	Modèle d'Argon [8]	Modèle de Bowden [6]
650 Å ³	350 Å ³	875 Å ³	750 Å ³	2 500 Å ³

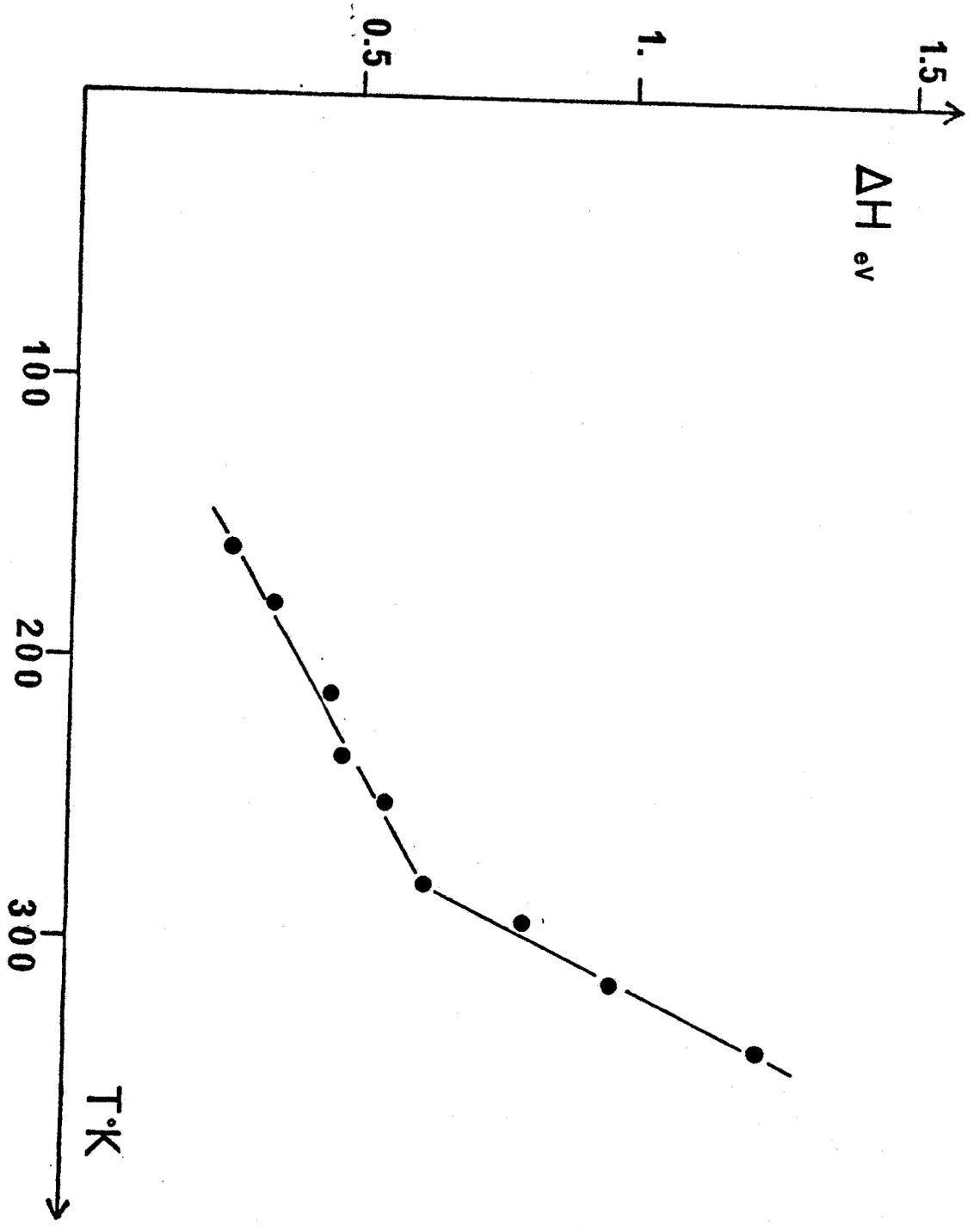
Tous ces volumes ont été calculés en contrainte normale (σ_a). La faible valeur trouvée par Evans [9] est probablement due à la méthode discutable utilisée par celui-ci pour la détermination des sauts de contrainte ; le manque de spécificité du modèle de Bowden [6] quant à un mouvement local des chaînes macromoléculaires conduit à un volume très supérieur au volume expérimental.

5.3 ENTHALPIE ET ENERGIE D'ACTIVATION

Nous avons déterminé l'enthalpie ΔH_a puis l'énergie ΔG_a par les équations (5) et (6). Quelle que soit la méthode suivie la détermination des grandeurs d'activation dépend de la connaissance du volume V_a . Il en résulte, ainsi que nous le montrons ci-dessous, que les résultats obtenus vont refléter et confirmer l'apparition de deux modes de déformation.

L'enthalpie ΔH_a est obtenue par l'équation (12) à chaque température d'essai (Figure 13), en utilisant la valeur de V_0 mesurée à la contrainte de palier, la quantité $\left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial T}\right)_\epsilon$ étant prise constante et égale à la pente de la courbe de la Figure 10. Les résultats obtenus directement par sauts de température sont en effet difficilement exploitables à cause de l'état transitoire qui en résulte et des incertitudes de détermination de la section instantanée de l'échantillon pour des taux de déformation élevés (l'équilibre de température s'effectue, dans les meilleures conditions, en dix minutes).

L'énergie ΔG_a est tout d'abord évaluée à partir des grandeurs expérimentales précédentes V_0 et ΔH_a , reportées dans l'équation (5),



- Figure 13 -
Enthalpie ΔH_0 en fonction de la température.



connaissant la dépendance en température du module de cisaillement. Les valeurs correspondantes sont montrées Figure 14. Au-dessous de 280 Kelvin; ΔG_a varie linéairement avec la température sous la forme (2) :

$$\Delta G_a = \alpha kT \quad ; \quad \alpha = \ln \frac{\sigma_0}{\epsilon} \approx 17$$

La valeur élevée de α justifie a posteriori le fait de négliger le terme caoutchoutique de ΔG_a qui est de l'ordre de kT [11].

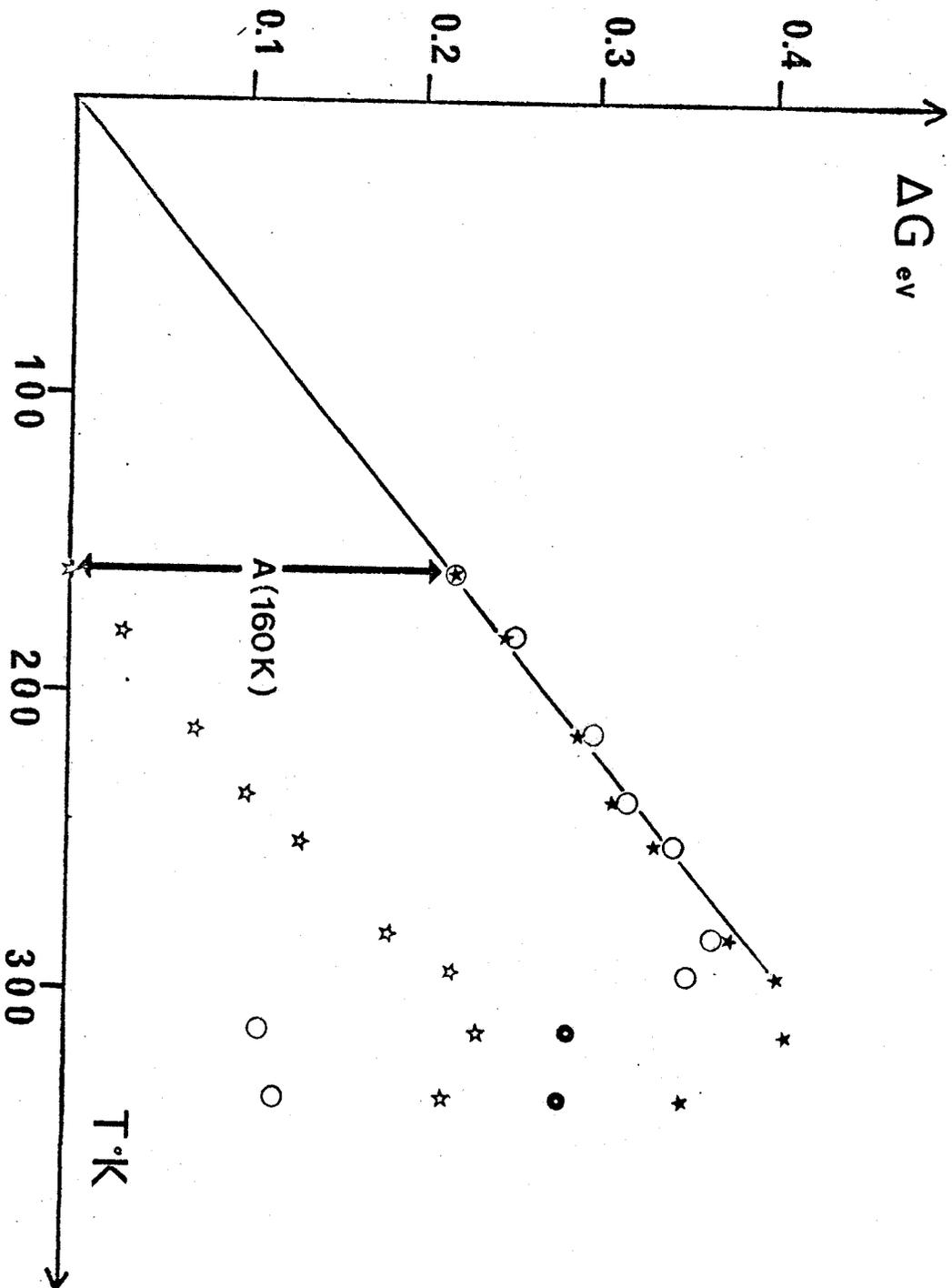
La deuxième méthode consiste à intégrer le volume V_0 en utilisant l'équation (6). La contrainte à zéro Kelvin σ_M , qui apparaît dans cette équation, n'est pas connue avec précision mais cette difficulté peut être facilement évitée en ajustant un point avec la courbe obtenue précédemment par l'équation (5), par exemple le point de plus basse température accessible. Dans ce cas l'équation (6) peut être écrite sous la forme :

$$\Delta G_a = A + B \quad ; \quad A = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau_{160}}^{\tau_M} V_a d\tau \quad , \quad B = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau}^{\tau_{160}} V_a d\tau \quad (14)$$

avec $\Delta G_a (160 \text{ K.}) = A (160 \text{ K.})$,

soit $\Delta G_a (160 \text{ K.}) \frac{\mu(T)}{\mu(160 \text{ K.})} = A(T)$

La détermination de $\Delta G_a (160 \text{ K.})$ permet donc le calcul de $A(T)$, soit de $\Delta G_a (T)$; $B(T)$ est obtenu par intégration graphique de la courbe V_0 en fonction de la variable réduite $\tau = \sigma_a \cdot \frac{\mu_0}{\mu}$. Dans ces conditions la contrainte à zéro Kelvin σ_M peut être déduite de l'ajustement $\Delta G_a (160 \text{ K.}) = A (160 \text{ K.})$, dans l'hypothèse où le volume d'activation reste constant à très basse température et égal à 400 \AA^3 (valeur extrapolée de la courbe, Figure 11). Nous trouvons ainsi une valeur de 280 MPa, en bon accord avec l'extrapolation linéaire faite précédemment (paragraphe 5.1) de 270 MPa. De plus la contrainte en cisaillement à 0 Kelvin S_M est alors égale à 140 MPa soit un rapport $\frac{S_M}{\mu(0)} \approx 0,11$, en accord avec les suggestions d'Argon [8] et la valeur de la contrainte théorique en cisaillement du modèle de Frenkel [6].



- Figure 14 -

Energie d'activation en fonction de la température :
○ équation (5) ; ★ équation (6) ; ☆ terme B équation (14).



**6. COMMENTAIRES SUR LES
MODES DE DÉFORMATION OBSERVES.**

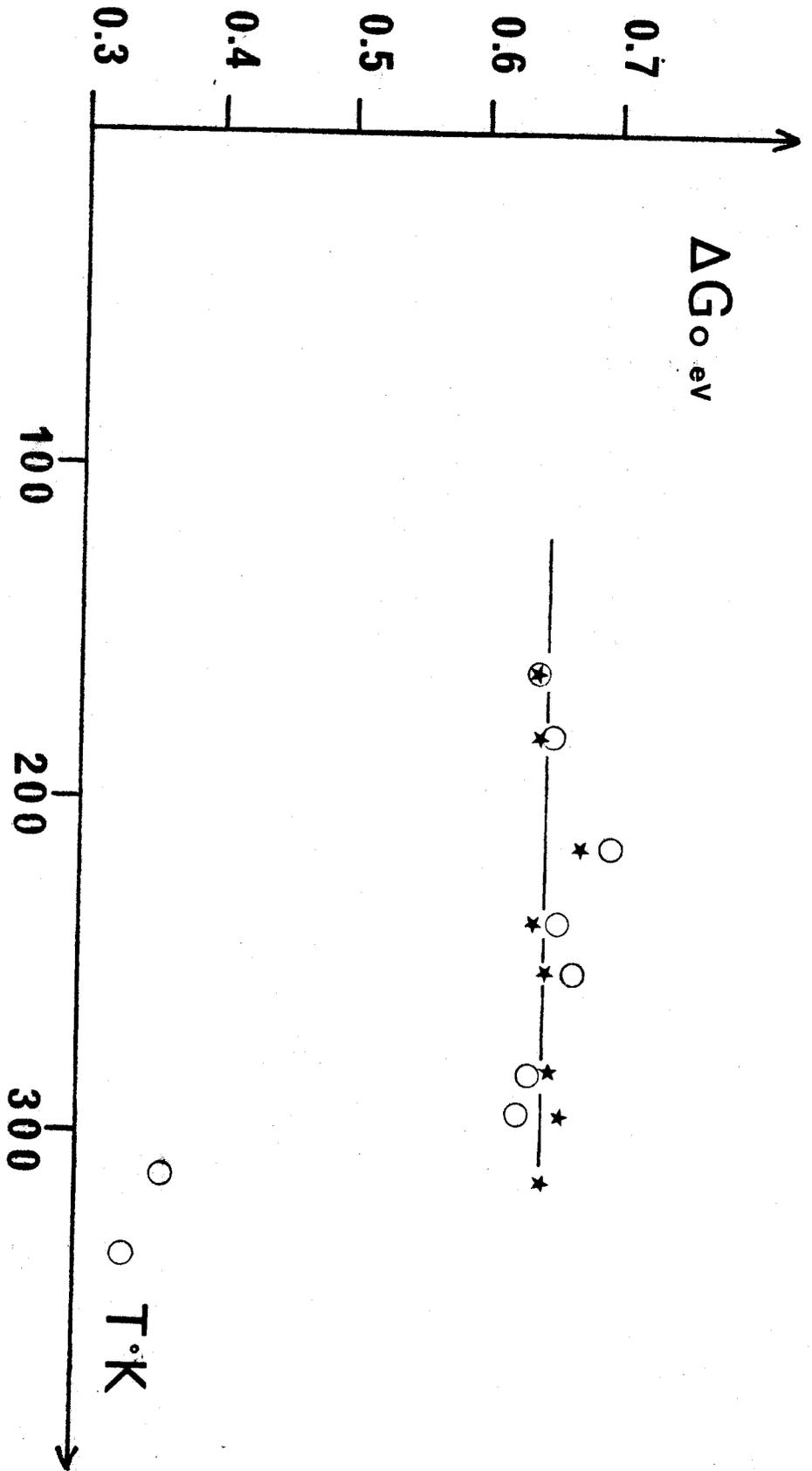
Les résultats précédents montrent bien l'existence de deux modes de déformation. La température de transition entre ces deux modes est apparue d'abord sur le volume V_0 et donc également sur l'enthalpie ΔH_a . Par ailleurs et indépendamment, on remarque que la mesure du module de cisaillement μ marque une décroissance accentuée à partir d'une température très comparable. Cette transition rappelle celle, très analogue, observée sur les métaux amorphes [38], au-delà d'une certaine température critique. Comme dans le cas des polymères [13,14], le mode de basse température se caractérise par une déformation inhomogène due au développement de bandes de cisaillement très localisées, alors qu'au-dessus de la température de transition apparaît une déformation beaucoup plus homogène. Ce comportement est à rapprocher de celui des cristaux au-dessus de $\frac{T_f}{2}$, T_f étant la température de fusion, pour lesquels est observé à la fois un mode de déformation plus homogène et une décroissance très importante du module de cisaillement.

6.1 MODE DE BASSE TEMPERATURE

Au-dessus de 280 Kelvin, les deux déterminations de ΔG_a sont en parfait accord, ce qui signifie que les grandeurs V_0 et ΔH_0 sont identiques aux paramètres d'activation V_a et ΔH_a . La dépendance en contrainte de la vitesse de déformation est essentiellement exponentielle et un seul processus est mis en jeu. Ce processus peut être précisé par l'évaluation de trois paramètres : la hauteur de la barrière d'énergie $\Delta G_0 = \Delta G_a + \sigma_a V_a$, le volume critique V_c des régions cisillées et la densité ρ de germes de déformation, cette dernière quantité étant contenue dans le facteur pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$.

La hauteur de la barrière d'énergie ΔG_0 est montrée Figure 15. Bien que ΔG_0 soit en principe dépendante de la contrainte et de la température [16], nous obtenons sur la gamme de température considérée une valeur approximativement constante de 0,65 eV.

En supposant un cisaillement $\Delta \epsilon_0$ de l'ordre de l'unité dans un germe, il peut être montré que la taille critique V_c de la région cisillée, dans laquelle un mouvement coopératif de chaînons s'effectue par activation thermique, est de l'ordre de V_a [11]. Dans notre cas, les



- Figure 15 -
Energie de la barrière ΔG_0 en fonction de la température.



bandes de cisaillement apparaissent environ à 45° de l'axe de compression de telle sorte que le volume significatif est deux fois plus grand que le volume V_a mesuré (à condition de négliger l'influence de la composante hydrostatique de la contrainte ; qui est approximativement dix fois moindre que celle des composantes de cisaillement [39]). Aux températures les plus basses V_a peut être considéré comme constant de l'ordre de 450 \AA^3 ; le volume critique V_c correspondant est donc de 900 \AA^3 soit environ 5 à 6 fois le volume d'un monomère, évalué à 165 \AA^3 à partir de la densité. La faible valeur de V_c , comparée au volume de 9 monomères suggéré par Argon [8] pour la formation de pliage sur une macromolécule, indique que le phénomène d'activation se caractérise par des mouvements moléculaires très localisés sur la chaîne.

La densité ρ de germes de déformation peut également être estimée à partir de la valeur expérimentale du coefficient α de la relation (2), $\alpha = 17$. Le facteur pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$ de la loi d'Arrhenius (1) est en effet évalué comme le produit de quatre termes [11] :

$$\dot{\epsilon}_0 = \rho \cdot \Delta e_0 \cdot A_0 \cdot \nu_N \quad (15)$$

A_0 est le volume de la région cisailée, une fois la propagation entièrement effectuée à partir d'un germe, soit $A_0 \gg V_c \cdot \nu_N$ est la fréquence d'attaque de la barrière égale à $\frac{\nu_D}{n}$, où ν_D est la fréquence de Debye, 10^{13} s^{-1} et n le nombre de monomères dans le volume V_c . Avec $\alpha = 17$ et $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\dot{\epsilon}_0$ est de l'ordre de $3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ avec $\nu_N \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$, ceci correspond à $\rho A_0 \approx 3 \cdot 10^{-9}$. Puisque A_0 est supérieur à $V_c \approx 10^{-21} \text{ cm}^3$, il vient $\rho < 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Cette estimation est tout à fait comparable à ce que l'on obtient pour la densité de boucles de dislocations N_b dans un cristal à la contrainte d'écoulement [40] : $N_b \approx \rho_{\text{Disl}}^{3/2} \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ pour $\rho_{\text{Disl}} \approx 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

6.2 MODE DE HAUTE TEMPERATURE

Au-dessus de 280 Kelvin les deux déterminations d'énergie ne coïncident plus et V_0 n'a plus la signification d'un volume d'activation. Cependant l'utilisation de l'équation (5), qui ne fait pas intervenir

d'intégration, reste évidemment valable, à condition d'y porter $\Delta H_a \approx \Delta H_0$ et $V_a = 0$. Les deux points obtenus ainsi aux plus hautes températures semblent se stabiliser vers 0,29 eV (les deux points sont marqués par un rond noir sur la Figure 14).

Ceci permettrait d'envisager dans cette gamme de température un mécanisme d'énergie constante, la dépendance en contrainte de la vitesse de déformation étant alors contenue dans le terme pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$, sous la forme par exemple d'une loi puissance. Une zone de transition entre les deux modes de déformation est visible sur la Figure 14 ; elle correspond probablement au mélange des deux lois de vitesse.

Le mode de haute température n'a pas été étudié en détail. Nous pouvons néanmoins obtenir quelques résultats préliminaires en dépouillant les courbes de relaxation de contrainte dans l'hypothèse d'une loi puissance [41,42] :

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^m \exp - \frac{U_0}{kT} \quad (16)$$

m , A et U_0 étant des constantes. Il est aisé de montrer que la loi de relaxation s'exprime alors, sans aucune approximation faite aux temps courts, comme pour les lois du type (1) ou (9), par la relation suivante :

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{-m+1} \ln \left[1 + (m-1) \frac{t}{\tau} \right] \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{\sigma_0}{M\dot{\epsilon}_0} \quad (17)$$

σ_0 étant la contrainte de début de relaxation et M le coefficient élastique machine-échantillon. Dans ces conditions la pente de la droite obtenue en traçant la quantité $\ln \frac{\sigma}{\sigma_0}$ en fonction de $\ln \left(\frac{t}{\tau} + 1 \right)$ avec $c = \sigma_0 / M\dot{\epsilon}_0 [m-1]$, permet d'accéder à l'exposant m de la loi puissance. Les résultats obtenus pour plusieurs températures sont regroupés dans le tableau suivant :

T	160 K	213 K	312 K	336 K	356 K
m	25,14	18,69	7,78	6,17	3,8

Il est clair que dans le mode de basse température, contrôlé par une cinétique du type Arrhenius (1), le dépouillement de la relaxation selon la relation (17) est tout à fait formel. C'est pourquoi, les valeurs de m obtenues dans ce cas, non constantes en température, sont de plus très élevées, ce qui correspond à une approximation de la loi exponentielle (1) par une loi puissance : $\exp V\sigma \equiv \sigma^m$, avec m grand. Pour les températures supérieures à 280 K., le coefficient m est plus faible sans toutefois se stabiliser totalement, l'influence de la zone de transition entre les deux modes étant certainement assez étendue en température. A 356 Kelvin, nous avons vérifié que le dépouillement suivant (10) n'est valable effectivement qu'aux temps courts (environ les 600 premières secondes) alors que le développement en loi puissance est possible jusque 1800 secondes au-delà desquelles les fluctuations de température perturbent l'enregistrement de la décroissance en contrainte.

Il faut noter enfin que l'influence des traitements thermiques, étudiée au paragraphe 4.2, sur les contraintes maximale et de palier à température ambiante, n'est plus sensible à basse température. Nous l'avons vérifié à 230 Kelvin sur des échantillons trempés et refroidis à 5°C/min. Contrairement au mode de haute température, il semble donc que le volume libre ne joue plus de rôle important dans la déformation au-dessous de 280 Kelvin.

Une étude en fluage, notamment par sauts de température au-dessus de 320 Kelvin, pourrait permettre de préciser ce mécanisme par la détermination plus précise des enthalpies.

7. CONCLUSION

L'analyse de la déformation en processus thermiquement activé apparaît comme une méthode d'investigation intéressante de l'état amorphe. Pour les polymères, elle nécessite cependant une étude soignée des réponses aux tests couramment utilisés dans le cas des cristaux, afin de définir les conditions d'obtention de paramètres d'activation significatifs. Le rôle de l'entropie apparaît ici comme un facteur essentiel dont il faut obligatoirement estimer la valeur. Dans ces conditions, il est possible de mettre en évidence un mécanisme unique de déformation, contrôlé par une cinétique de type Arrhenius, à basse température jusqu'à une température de transition, inférieure au T_g , et qui correspond approximativement à la température à partir de laquelle la décroissance du module de cisaillement s'accroît. Ce comportement n'est pas limité au seul cas du polystyrène ; il a pu être vérifié également pour le polyméthylméthacrylate [43].

La faible valeur du volume d'activation, lié au nombre de monomères ayant un mouvement coopératif lors du phénomène d'activation, indique que la plasticité à basse température dépend de sauts de chaînons très localisés : ce comportement est encore plus accentué dans le cas du polyméthylméthacrylate [43]. Les valeurs obtenues ressemblent donc plus à celles qui, dans les cristaux, caractérisent le glissement activé de décrochements le long d'une ligne de dislocation, qu'à la nucléation complète de toute une boucle de dislocation (Bowden [6]).

L'analyse thermodynamique ne permet pas de préciser davantage le mécanisme de déformation, en particulier au niveau de la géométrie de la pelote déformée. Ce problème ne peut être abordé que par des techniques d'observation et de caractérisation des orientations préférentielles induites par déformation (diffusion des rayons X et des neutrons, mesures de biréfringence et de fluorescence). Ces techniques d'observation alliées à l'analyse thermodynamique de la déformation devraient conduire à une meilleure connaissance de l'état amorphe et permettre d'aborder plus aisément, dans une étape ultérieure, les phénomènes de cristallisation induits par déformation.

Enfin, il serait intéressant d'étudier le rapport qui existe entre les caractérisations cinétiques précédentes de l'activation de la déformation et le problème pratique important du relâchement des contraintes

internes (accumulées lors d'une précédente déformation) qui se produit dans le polymère après décharge lors de la "recouvrance". Ce phénomène peut être abordé par l'observation "d'anti-relaxations" : on suit après décharge, la remontée progressive de la contrainte $\sigma(t)$ dans le polymère, qui apparaît lorsqu'on maintient ses dimensions constantes ($\epsilon_{\text{Tot}} = \text{Cte}$). Nous avons fait quelques observations préliminaires de cette nature, que nous rapportons dans l'annexe 3 ; elles indiquent en effet que la cinétique qui gouverne $\sigma(t)$ est très semblable à celle mise en œuvre pendant les essais précédents de relaxation de contrainte.

ANNEXE I

DEPLACEMENTS MOLECULAIRES PAR DIFFUSION AU-DESSUS DE T_g ; APPLICATION AUX CINETIQUES DE RECUIT.

Le modèle proposé par Bueche [44] est utilisé pour décrire les déplacements du centre de gravité des pelotes polymériques à des températures supérieures à T_g et sur des distances comparables à leur taille. Dans un mouvement brownien, la distance quadratique moyenne $\langle r^2 \rangle$ parcourue par le centre de gravité d'une chaîne, pendant un temps t à la température T , est simplement exprimée par :

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\phi t \delta^2}{N^*}$$

δ est la distance de saut d'un chaînon, dans notre cas la séparation moyenne des chaînons, soit environ 5 \AA ; $\phi(T)$ est la fréquence de saut d'un chaînon à la température considérée ; N^* est le nombre de chaînons associé à chaque macromolécule. Ce dernier est calculé pour tenir compte des enchevêtrements entre chaînes intervenant au-dessus de T_g pour les hauts poids moléculaires ($M > 40.000$) et qui ont pour effet d'augmenter globalement la viscosité par rapport au cas d'une chaîne isolée. Dans notre cas, la masse moléculaire étant de $2 \cdot 10^5$, N^* est estimé selon l'expression proposée par Bueche [44] :

$$N^* = N \cdot \rho \frac{N}{48} \cdot \left(\frac{M}{M_e} \right)^{2.17} \cdot M \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{R^2}{M} \right)^{3/2} \cdot \beta$$

On obtient $N^* \approx 2,3 \cdot 10^5$ soit un nombre environ 100 fois supérieur au nombre réel de monomères par chaîne. La fréquence de saut, qui est reliée à la viscosité, peut être exprimée en fonction de la température et des constantes de la loi de William-Landel-Ferry par :

$$\ln \frac{T_g \phi}{T \phi_g} = \ln \frac{\eta_g}{\eta} = \frac{C_1^g \cdot (T - T_g)}{C_2^g + (T - T_g)}$$

La Figure 16 montre la variation de ϕ en température, calculée à partir de $\eta_g = 10^{14,2}$ poises soit $\phi_g = 0,156 \text{ s}^{-1}$ pour $T_g = 373 \text{ K.}$, et $C_1^g = 31,59$, $C_2^g = 50$ (données expérimentales de Pierson [45]).

Pour relâcher les contraintes internes dues au moulage, nous imposons un déplacement de centre de gravité d'une molécule d'une distance égale au double de son rayon de gyration, soit $\langle r^2 \rangle = 4S^2$ avec $S = 128 \text{ \AA}$; ce qui est équivalent à faire l'hypothèse qu'une molécule, après recuit, occupe sensiblement la position d'une de ses précédentes voisines. Les temps de recuit obtenus à température croissante à partir de T_g , sont résumés dans le tableau suivant :

T K	T_g	$T_g + 10$	$T_g + 15$	$T_g + 20$	$T_g + 25$	$T_g + 30$	$T_g + 35$	$T_g + 40$
t	114 ans	7 mois	29 jours	5 jours	27 heures	7 heures	2 heures	45 minutes

Compte tenu des hypothèses simplificatrices utilisées dans ce calcul les temps indiqués ne peuvent représenter bien entendu que des ordres de grandeur des temps réels, mais reflètent néanmoins d'une manière satisfaisante l'influence des températures élevées sur les distances parcourues par diffusion.

Ce type de calcul peut être appliqué au problème du rééquilibre du volume libre après un refroidissement brutal, évoqué au paragraphe 4.2 :

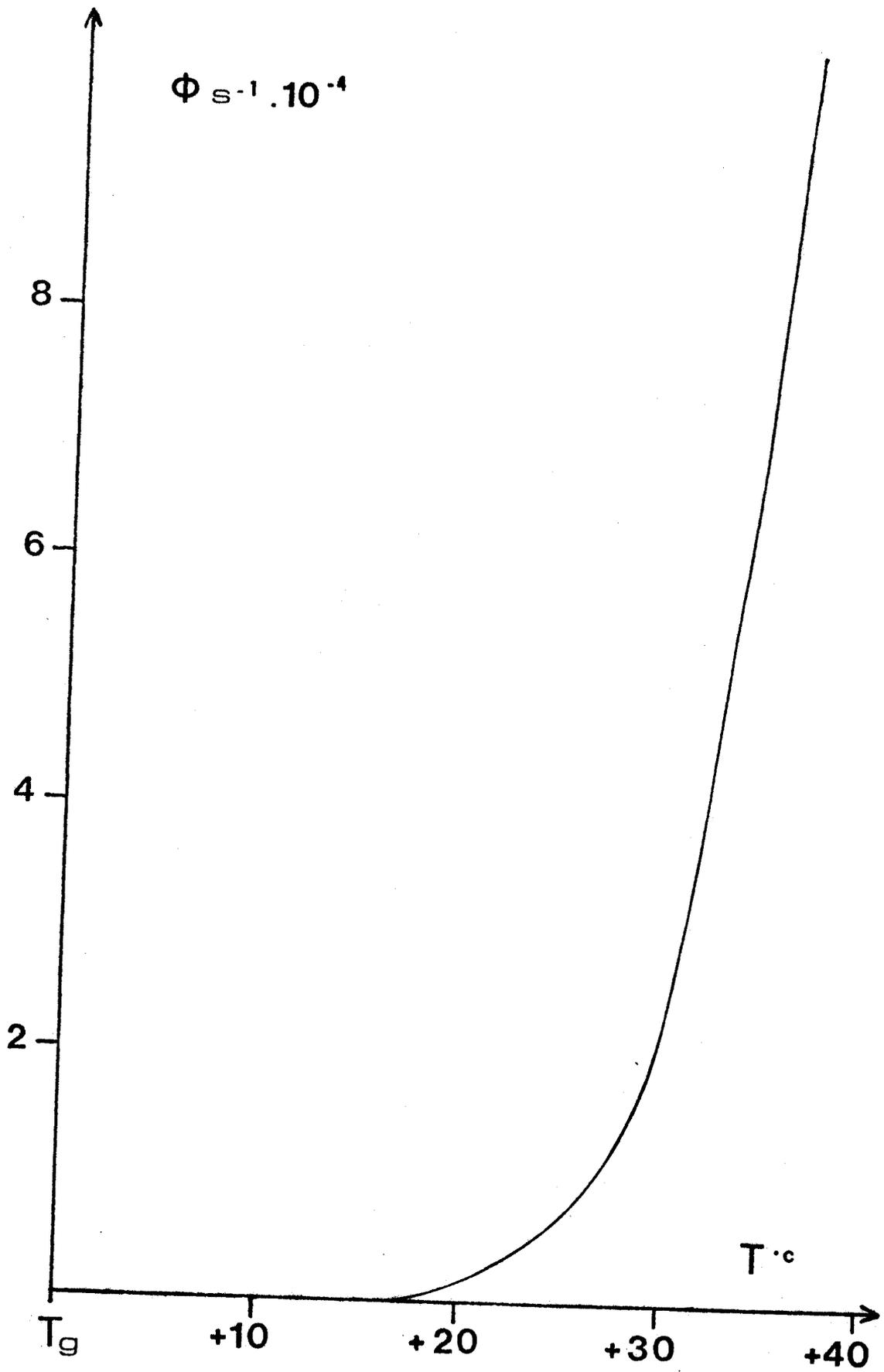
Si α_l et α_g sont les coefficients d'expansion volumique (en $\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{deg.}$) d'un polymère de masse moléculaire M , respectivement au-dessus et au-dessous de T_g (Figure 3), l'excès de volume libre ΔV_f entre deux températures T_1 et T_2 , $T_1 > T_2 > T_g$, s'exprime sous la forme :

$$\Delta V_f = (\alpha_l - \alpha_g) (T_1 - T_2)$$

soit pour une seule pelote macromoléculaire :

$$\Delta v_f = \frac{\Delta V_f}{N} \cdot M$$





- Figure 16 -
Facteur de fréquence Φ en fonction de la température.



N étant le nombre d'Avogadro. Numériquement avec $\alpha_l - \alpha_g = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ et $T_1 = 423 \text{ K.}$, $T_2 = 383 \text{ K.}$ nous obtenons $\Delta v_f \approx 4800 \text{ \AA}^3$. Soit en supposant, pour simplifier, une géométrie cubique : $\Delta v_f = (\Delta l)^3$. Le temps de recuit nécessaire à $T_2 = 383 \text{ K.}$ pour éliminer l'excès de volume Δv_f retenu entre T_1 et T_2 est alors facilement obtenu en utilisant la loi de diffusion précédente soit :

$$(\Delta l)^2 = \frac{\phi t \delta^2}{N^*}$$

avec $\phi = \phi(383 \text{ K.})$ on obtient ici $t \approx 24$ heures.

ANNEXE 2

RELAXATIONS DE CONTRAINTE DANS LE DOMAINE PREPLASTIQUE ET DETERMINATION DU VOLUME D'ACTIVATION ET DU DURCISSEMENT.

Le comportement d'éléments plastiques mobiles peut être étudié au-dessous de la limite élastique macroscopique à l'aide de la théorie des processus thermiquement activés [46]. D'autre part, l'expression de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_{\rho\ell}$ par une loi du type (1) ou (9) permet la description du phénomène de relaxation aux temps courts.

Physiquement c'est la contrainte effective $(\sigma_a - \sigma_i)$, σ_i étant la contrainte interne qui contrôle le phénomène de relaxation. Le développement du logarithme de la vitesse de déformation plastique par rapport à cette contrainte effective s'exprime sous la forme :

$$\ln \dot{\epsilon}_{\rho\ell} = \ln \dot{\epsilon}(0) + \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_{t=0} \left(1 + \frac{K}{M} \right) (-\Delta\sigma)$$

avec $\Delta\sigma = \sigma_{at=0} - \sigma_{at}$, K étant le coefficient de durcissement du polymère, $K = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_{\rho\ell}} \right)_\epsilon$ et M le coefficient élastique machine-échantillon.

Soit compte tenu de

$$V_0 = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_{t=0} ; \dot{\epsilon}_{\rho\ell} = \dot{\epsilon}(0) \exp - \frac{V_0^* \Delta\sigma}{kT} \quad (a)$$

$$\text{avec} \quad V_0^* = V_0 \left(1 + \frac{K}{M} \right) \quad (a')$$

D'autre part, en relaxation, la vitesse de déformation appliquée est nulle :

$$\dot{\epsilon}_a = 0 = \dot{\epsilon}_{\rho\ell} + \dot{\epsilon}_{el} = \dot{\epsilon}_{\rho\ell} + \frac{\sigma}{M} \quad (b)$$

L'intégration de l'expression différentielle (c) obtenue à partir de (a) et (b) conduit à la loi de relaxation aux temps courts, précédemment citée (équation 10) :

$$-dt = \frac{1}{M \dot{\epsilon}(0)} \exp \frac{V_0^* \Delta\sigma}{kT} d\sigma \quad (c)$$

De plus, pour des relaxations successives effectuées par une même décroissance de contrainte $\Delta\sigma_0$, il a été montré [46] que les temps de relaxation Δt_n suivent la relation :

$$\Delta t_n = \Delta t_1 \exp - \left[(n-1) \frac{V_0 K}{M} \cdot \frac{\Delta\sigma_0}{kT} \right] \quad (d)$$

à condition que la quantité $\frac{V_0 \Delta\sigma_0}{kT}$ ne soit pas trop grande, par exemple $\Delta\sigma_0 \leq 10$ MPa, n étant le numéro de l'essai de relaxation. Il est aisé de voir que la pente de la courbe $\ln \frac{\Delta t_n}{\Delta t_1}$ en fonction de n donne la quantité $\frac{V_0 K}{M}$ et donc, avec l'aide de la relation (a'), le volume V_0 et le rapport K/M dans tous les cas où le durcissement ne peut pas être négligé.

Expérimentalement, des relaxations ont été tout d'abord effectuées tout au long de la courbe de déformation durant des temps suffisamment longs pour permettre une détermination aisée du volume V_0^* . Ensuite, des relaxations successives, en pratique cinq ou six, ont été faites aux mêmes niveaux de contrainte que précédemment, sur des échantillons comparables, de manière à appliquer la relation (d). La différence de contrainte $\Delta\sigma_0$ choisie est de l'ordre de 2,5 MPa. Sur la Figure 9, les niveaux de contrainte marqués d'une étoile correspondent à des valeurs de $\frac{K}{M}$ respectivement de 0,76 et 0,48 ; les deux points suivants sont situés dans la région de durcissement nul, où l'on vérifie qu'il n'y a plus de variation de temps Δt_i pour des relaxations successives.

ANNEXE 3

DESCRIPTION DU PHENOMENE
"D'ANTI-RELAXATION".

Les échantillons, après avoir été déformés plastiquement et déchargés ($\sigma_a = 0$), présentent une remontée de la contrainte si on maintient leurs dimensions fixées dans la situation de décharge. La cinétique $\sigma(t)$ dans les temps courts suit exactement la même loi que celle de relaxation.

En relaxation, la déformation plastique de l'échantillon se poursuit jusqu'à $\frac{d\sigma_a}{dt} = 0$ avec $\sigma_a = M \varepsilon_{el}$, M étant le coefficient élastique machine-échantillon et ε_{el} la déformation élastique ; l'échantillon est donc en compression avec $\dot{\sigma}_a < 0$ et $\dot{\varepsilon}_{pl} > 0$. Ici l'échantillon doit être considéré comme en traction avec $\dot{\sigma}_a > 0$ et $\dot{\varepsilon}_{pl} < 0$. La description de ce phénomène de restauration peut être faite à partir de l'équation (b) de l'annexe 2 et de la loi d'Arrhenius (1) ; seules les conditions aux limites sont différentes : à $t = 0$, $\sigma_a = 0$; et la contrainte effective à utiliser est dans ce cas $(\sigma_i - \sigma_a)$. Le développement du calcul, analogue à celui de l'annexe 2, conduit à l'expression formelle de la contrainte enregistrée en fonction du temps, pour les premiers instants :

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

Expérimentalement, nous avons vérifié ce type de loi à température ambiante, à condition toutefois que la vitesse de décharge ne soit pas supérieure à $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ auquel cas il n'est plus possible de suivre le phénomène de restauration de la contrainte. Cependant les valeurs expérimentales de V^* , trouvées après décharge à une vitesse de 10^{-3} s^{-1} sont de l'ordre de 2500 \AA^3 , donc relativement plus importantes que celles qui caractérisent la déformation elle-même.

En pratique, la valeur de V^* , et éventuellement de K , pour un même polymère, permet d'apprécier son aptitude à restaurer plus ou moins rapidement une déformation anélastique.

REFERENCES DES FIGURES

- Figure 1 - Schéma du moule.
- Figure 2 - Influence des traitements thermiques sur la déformation.
- Figure 3 - Volume spécifique du polystyrène en fonction de la température.
- Figure 4 - Influence du vieillissement à température ambiante sur la déformation.
- Figure 5 - Schéma général du montage de compression.
- Figure 6 - Plan de la zone de compression.
- Figure 7 - Module de cisaillement en fonction de la température.
- Figure 8 - Logarithme du module de cisaillement en fonction de la température.
- Figure 9 - Evolution du volume d'activation avec le taux de déformation.
- Figure 10 - Contraintes maximale et de palier en fonction de la température.
- Figure 11 - Phénomène de relaxation de contrainte : enregistrement et dépouillement.
- Figure 12 - Volume d'activation en fonction de la température.
- Figure 13 - Enthalpie en fonction de la température.
- Figure 14 - Energie d'activation en fonction de la température.
- Figure 15 - Hauteur de la barrière d'énergie en fonction de la température.
- Figure 16 - Facteur de fréquence pour les températures supérieures au T_g .

REFERENCES

- [1] R.N. HAWARD, G. THACKRAY
Proc. Roy. Soc. A 302 (1968) 453.
- [2] H. EYRING
J. Chem. Phys. 4 (1936) 283.
- [3] K.C. RUSCH, R.H. BECK
J. Macromol. Sci. B3 (1969) 365.
- [4] R.E. Robertson
J. Chem. Phys. 44 (1966) 3950.
- [5] E. PINK
Mat. Sci. Eng. 24 (1976) 275.
- [6] P.B. BOWDEN, S. RAHA
Phil. Mag. 29 (1974) 149.
- [7] A. THIERRY, R.J. OXBOROUGH, P.B. BOWDEN
Phil. Mag. 36 (1974) 527.
- [8] A.S. ARGON
Phil. Mag. 28 (1973) 839.
- [9] K.R. EVANS
Rate Processes in plastic deformation of materials, Am. Soc. Met.,
Li and Mukherjee editors (1975) p. 707.
- [10] W. WU, A.P.L. TURNER
J. Polym. Sci. Phys. 13 (1975) 19.
- [11] B. ESCAIG, J.M. LEFEBVRE
A paraître dans la Revue de Physique Appliquée (Juin 1978).
- [12] S. RABINOWITZ, P. BEARDMORE
J. Mat. Sci. 9 (1974) 81.
- [13] P.B. BOWDEN
Phil. Mag. 22 (1970) 455.
- [14] P.B. BOWDEN, S. RAHA
Phil. Mag. 22 (1970) 463.
- [15] G. SCHOECK
Phys. Stat. Sol. 8 (1965) 499.

- [16] T. SUREK, M.J. LUTON, J.J. JONAS
Phil. Mag. 27 (1973) 425.
- [17] P.J. FLORY
Principles of polymer chemistry, Cornell University Press
(1967) p. 469.
- [18] M. CAGNON
Phil. Mag. 24 (1971) 1465.
- [19] A.G. EVANS, R.D. RAWLINGS
Phys. Stat. Sol. 34 (1969) 9.
- [20] F. GUIU, P.L. PRATT
Phys. Stat. Sol. 6 (1964) 111.
- [21] P.D. ZEMANY
Nature 171 (1953) 391.
- [22] J.M. BIRCH, B. WILSHIRE, D.J.R. OWEN, D. SHANTARAM
J. Mat. Sci. 11 (1976) 1817.
- [23] T.E. BRADY, G.S.Y. YEH
J. Appl. Phys. 42 (1971) 4622.
- [24] G.A. ADAM, A. CROSS, R.N. HAWARD
J. Mat. Sci. 10 (1975) 1582.
- [25] J.B.C. WU, J.C.M. LI
J. Mat. Sci. 11 (1976) 434.
- [26] K.C. RUSCH
J. Macromol. Sci. B2 (1968) 421.
- [27] S.E.B. PETRIE
J. Polym. Sci. A2 (1972) 1255.
- [28] S.E.B. PETRIE
J. Macromol. Sci. B12 (1976) 225.
- [29] M.J. RICHARDSON, N.G. SAVILL
Polymer 16 (1975) 753.
- [30] M.J. RICHARDSON, N.G. SAVILL
Polymer 18 (1977) 413.
- [31] J.M. HUTCHINSON, A.J. KOVACS
J. Polym. Sci. Phys. 14 (1976) 1575.

- [32] J. HOARE, D. HULL
J. Mat. Sci. 10 (1975) 1861.
- [33] L.E. NIELSEN
Mechanical properties of polymers, Reinhold Publishing
Corp., New-York (1962).
- [34] R. BUCHDAHL
Rev. Sci. Instrum. 41 (1970) 1342.
- [35] J.F. RUDD, E.F. GURNEE
J. Appl. Phys. 28 (1957) 1097.
- [36] J.L. FARVACQUE, J. CRAMPON, J.C. DOUKHAN, B. ESCAIG
Phys. Stat. Sol. (a) 14 (1972) 623.
- [37] A.S. ARGON, R.D. ANDREWS, J.A. GODRICK, W. WHITNEY
J. Appl. Phys. 39 (1968) 1899.
- [38] T. MASUMOTO, T. MURATA
Mat. Sci. Eng. 25 (1976) 71.
- [39] J.C.M. LI, J.B.C. WU
J. Mat. Sci. 11 (1976) 445.
- [40] J.P. CAVROT, J. HAUSSY, J.M. LEFEBVRE, B. ESCAIG
A paraître dans Mat. Sci. Eng.
- [41] G. GRIMVALL, J. KUBAT, M. RIGDAHL
Mat. Sci. Eng. 27 (1977) 45.
- [42] Y. GUERIN, B. AMICE, C.M. de NOVION, J.M. LEFEBVRE
J. Nuclear Mat. 58 (1975) 1.
- [43] J. HAUSSY, J.P. CAVROT, J.M. LEFEBVRE, B. ESCAIG
A paraître dans J. Mat. Sci.
- [44] F. BUECHE
Physical properties of polymers, Interscience Publishers
(1962) p. 69 et p. 97.
- [45] J.F. PIERSON
Thèse à l'Université de Strasbourg (1968).
- [46] L.P. KUBIN
Phil. Mag. 30 (1974) 705.