

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

en

Physicochimie des macromolécules synthétiques

et naturelles et de leurs oligomères

par

Jean-Claude ENGELAERE



**ETUDE DE LA STRUCTURATION DU
POLYÉTHYLÈNE-TÉRÉPHTALATE AMORPHE EN
DEFORMATION HOMOGENE ET PLASTIQUE :
INFLUENCE DES CONDITIONS THERMOMÉCANIQUES
ET DE LA MASSE MOLECULAIRE**

Soutenue le 9 octobre 1981 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury MM.

C. LOUCHEUX
F. RIETSCH
B. JASSE
C. PICOT

Président
Rapporteur
Examinateur
Examinateur

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	CHAPOTON Alain	Electronique

M.	COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme	CORSIN Paule	Paléontologie
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M.	CROSNIER Yves	Electronique
Mle	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DEMUNTER Paul	Sociologie
M.	DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M.	DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle	DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme	DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M.	DORMARD Serge	Sciences Economiques
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M.	DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
Mme	EVARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M.	FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M.	GERVAIS Michel	Gestion
M.	GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M.	JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M.	JOURNAL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mme	LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mle	LEGRAND Solange	Algèbre
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M.	LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M ^{lle} MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
M ^{me} N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M ^{lle} PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
M ^{me} SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
M ^{me} ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A MES PARENTS

A MA FAMILLE

En témoignage de ma profonde affection

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Physique du Solide, associé au C.N.R.S. (LA 234), de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE sous la direction de Monsieur Bertrand ESCAIG, Professeur à l'Université de LILLE 1. Je tiens à lui exprimer mes plus vifs remerciements et l'expression de ma sincère reconnaissance pour m'avoir accepté au sein de son Laboratoire.

Je suis heureux d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur François RIETSCH, Professeur à l'Université de LILLE 1, pour m'avoir accueilli dans le groupe de Physicochimie des macromolécules et pour la confiance qu'il m'a témoignée durant la réalisation de ce travail et pour les nombreuses discussions et suggestions qui m'ont permis de le mener à bien.

Je tiens à remercier Monsieur Claude LOUCHEUX, Professeur à l'Université de LILLE 1, qui a accepté la présidence du jury de cette thèse. Mes remerciements vont également à Monsieur Bruno JASSE, Maître de Recherches à l'ESPCI de PARIS et à Monsieur Claude PICOT, Maître de Recherches au CRM de STRASBOURG, qui ont accepté d'examiner ce travail et qui ont bien voulu faire partie de ce Jury.

J'adresse aussi ma gratitude à Monsieur Jean-Paul CAVROT, Assistant à l'Université de LILLE 1, pour les nombreuses suggestions et pour l'aide qu'il m'a apportées durant ce travail, ainsi qu'à Monsieur Jean-Pierre TANCREZ qui m'a permis la réalisation de l'étude en microscopie électronique.

Enfin je voudrais associer en une même pensée tous ceux qui ont collaboré de quelque façon que ce soit à la réalisation de ce travail et en particulier Mademoiselle Annie OLIVIER, qui a accepté de dactylographier ce mémoire, et Madame SAINLEGER, qui en a assuré le tirage, pour leur gentillesse et pour leur diligence.

P L A N

	pages
<u>INTRODUCTION</u>	3
<u>RAPPELS THEORIQUES</u>	7
I - DEFORMATION HOMOGENE	7
A - Comportement mécanique	7
1 - Théorie gaussienne de l'élasticité caoutchoutique	8
2 - Théorie phénoménologique de MOONEY et RIVLIN	9
3 - Théorie des grandes déformations	10
B - Caractérisation de l'orientation moléculaire Biréfringence d'étirement	11
II - DEFORMATION PLASTIQUE	14
A - Comportement mécanique	14
1 - Zone de déformation homogène	15
2 - Notion de YIELD	15
3 - Instabilité plastique	17
4 - Notion de striction	19
a - déformation adiabatique	19
b - déformation isotherme	20
c - taux naturel d'étirage	20
d - influence de la structure	21
5 - Durcissement de déformation	22
B - Modèles de déformation et mesure de l'orientation	23
1 - Déformation pseudo-affine	23
2 - Déformation composite. Modèle de TAKAYANIGA	25

	pages
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	29
1 - Préparation des échantillons	30
2 - Déformation des échantillons	30
3 - Mesure de la force de rétraction	32
4 - Mesure de la biréfringence d'étirement	42
<u>RESULTATS ET DISCUSSION</u>	45
I - DEFORMATION HOMOGENE	45
1 - Caractérisation des paramètres moléculaires	45
2 - Influence de la cristallisation sur l'orientation	51
3 - Propriétés ultimes	57
II - DEFORMATION PLASTIQUE	60
A - Caractérisation de la striction	60
1 - Etude des courbes dynamométriques	60
2 - Zone de propagation de la striction	62
3 - Propriétés ultimes	66
B - Influence de la préorientation ou prédéformation	68
C - Propriétés ultimes dans le cas de déformations combinées	82
D - Influence du vieillissement physique de l'échantillon prédéformé sur la déformation plastique	85
III - INFLUENCE DE LA VITESSE ET DE LA TEMPERATURE DE DEFORMATION	87
IV - MORPHOLOGIE DE STRICTION	93
1 - Etude macroscopique	93
2 - Etude microscopique	96
<u>CONCLUSION</u>	105
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	109
<u>ANNEXE</u>	113

INTRODUCTION

On assiste actuellement à un développement important du polyéthylène - téréphtalate (PET) dans le domaine des corps creux biorientés et notamment celui de l'emballage alimentaire. En effet, les récentes normes d'utilisation imposent aux producteurs et transformateurs, des technologies de plus en plus sévères (Ex : le problème des plastifiants dans le PCV, le taux de monomères résiduels dans le P.S.). Le PET amorphe présente des qualités intrinsèques qui ont conduit à un fort taux de croissance du marché :

- aspect (transparence parfaite due au caractère amorphe du PET)
- ne contient aucun additif ou plastifiant, donc aucun problème de migration dans le produit alimentaire
- propriétés mécaniques compétitives et haute résistance aux chocs
- propriétés barrières aux vapeurs et à l'air
- recyclage - économie d'énergie
- aptitude à l'orientation et donc renforcement des propriétés mécaniques.

On peut également préciser que dans le cas de la mise en oeuvre par des techniques courantes de l'industrie alimentaire, à savoir le formage à chaud (thermoformage) ou à froid (emboutissage), la régularité de mise en forme est conditionnée par l'effet de consolidation des propriétés mécaniques, induite par la déformation du matériau. Dans ce contexte, il est important de préciser l'influence de la déformation sur la structure interne (structuration) du polymère d'autant plus que l'existence d'une forme trans dans le PET (annexe 1) peut favoriser la cristallisation du matériau.

En effet, le PET amorphe, parmi les thermoplastiques, et d'autres polymères initialement amorphes, tels que le caoutchouc, cristallisent dans des processus de grande déformation

à une température $T > T_g$. Cette cristallisation, qui dépend entre autre de la température et du taux d'élongation, renforce la stabilité dimensionnelle du matériau, même au voisinage de la température de transition vitreuse. Elle présente un intérêt industriel certain, car elle est la source d'une autorégulation dimensionnelle lors du thermoformage.

La déformation uniaxiale du PET, à température ambiante ($T < T_g$), produit une déformation plastique par initiation puis propagation d'une striction. Celle-ci se développe par ailleurs dans des matériaux semi-cristallins à $T > T_g$ (ex. : PE-PP) ou amorphes à $T < T_g$ (ex. : P.S, PMMA) et a des causes structurales peu connues. Actuellement, on ne dispose que de peu d'informations sur le processus d'orientation des chaînes à l'état vitreux. Le but de cette étude est de décrire le comportement d'échantillons étirés de part et d'autre de la température de transition vitreuse (T_g) par analyse de la déformation des chaînes du réseau (shrinkage force) et en s'appuyant sur les résultats de biréfringence optique qui rendent compte de l'orientation globale des chaînes libres et réticulées.

La déformation homogène ($T > T_g$) nous permet de caractériser les paramètres moléculaires du polymère en fonction notamment de la masse moléculaire initiale des chaînes macromoléculaires $\overline{M_n}$, corrélée à l'indice de viscosité intrinsèque $|\eta|$. Connaissant ces paramètres moléculaires, nous aborderons la déformation plastique afin de caractériser le phénomène de striction. Outre les paramètres influençant celle-ci (température et vitesse de traction, recuit initial de l'échantillon,...) nous étudierons plus particulièrement l'influence de la déformation initiale à $T > T_g$ (préorientation). Ceci nous conduira, naturellement, à l'étude des propriétés ultimes du PET pour les deux modes de déformation : homogène, plastique ainsi que leurs combinaisons.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

Le polyéthylène téréphtalate présente deux types de déformation, suivant la température où s'effectue celle-ci, à savoir de part et d'autre de la température de transition vitreuse (T_g) : homogène (à $T > T_g$) et plastique (à $T < T_g$).

I - DEFORMATION HOMOGENE

A - COMPORTEMENT MECANIQUE

Lorsque $T > T_g$, la déformation uniaxe fait apparaître trois zones caractéristiques représentées par la figure 1.

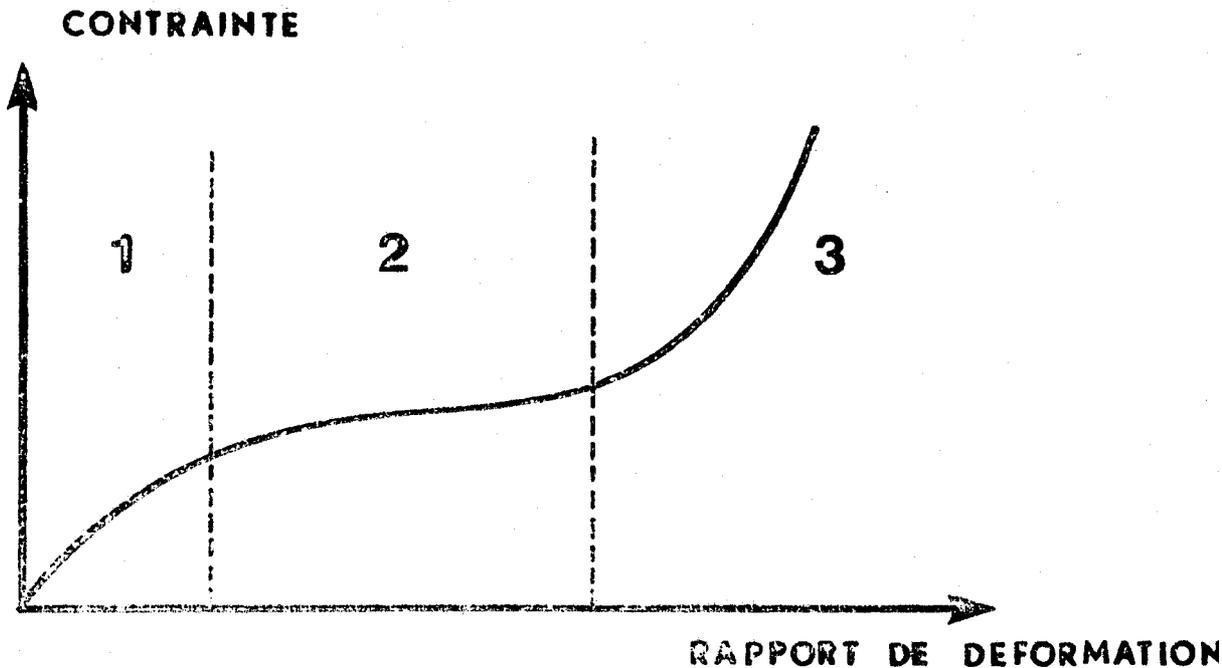


FIGURE 1

Courbe caractéristique de la déformation homogène du PET ($T > T_g$)

- 1) Comportement gaussien
- 2) Comportement phénoménologique de MOONEY-RIVLIN
- 3) Zone de consolidation - grandes déformations
(fonction de LANGEVIN)
- cristallisation induite par étirement

Pour chacune de ces zones, une théorie a été développée afin de définir le comportement de l'échantillon.

1 - Théorie gaussienne de l'élasticité caoutchoutique

La théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique, dont les grands promoteurs sont : WALL (1942), James GUTH (1943), TRELOAR (1943), FLORY-RHENER (1943), conduit à une relation entre la structure du milieu élastique et le comportement macroscopique des échantillons (force, déformation). Nous appliquons cette théorie à l'étude d'un élastomère soumis à un champ de force unidirectionnelle. Cet élastomère est supposé être un caoutchouc vulcanisé constitué d'un grand nombre de chaînes élastiques, reliées entre elles par un nombre relativement restreint de liaisons chimiques qui sont des points de réticulation ou ramification. Nous avons donc un réseau tridimensionnel dans lequel chaque chaîne a ses deux extrémités fixées dans l'espace aux points de réticulation. Moyennant les hypothèses suivantes :

- chaque chaîne élastique obéit à la statistique de Gauss
- l'hypothèse des déformations affines
- une déformation isovolumique (coefficient de POISSON = 0,5)
- au repos et sous l'action d'une contrainte, les points de réticulation sont fixés à leur position moyenne
- pas d'interactions intermoléculaires (VAN DER WAALS), ce qui suppose une déformation isoénergétique de chaque chaîne élastique.

La déformation de ce réseau est caractérisée par trois rapports d'extension $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ respectivement suivant les trois axes de coordonnées. Supposons que l'échantillon possède N chaînes élastiques actives par unité de volume, l'équation fondamentale de l'élasticité caoutchoutique s'écrit, dans l'hypothèse gaussienne :

$$W = \frac{1}{2} G (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad |1|$$

où $G = NkT =$ module élastique |2|

Elle fait intervenir un paramètre de structure G qui est indépendant du matériau utilisé et ne dépend que de N . Le nombre de chaînes élastiques du réseau est en fait défini par le degré de réticulation ou degré de pontage imposé au moment de la vulcanisation ou de la réticulation. On peut également relier ce paramètre à la masse moléculaire $\overline{M_c}$ de la chaîne entre deux points de réticulation ou entre enchevêtrements.

Le module élastique G peut alors s'écrire :

$$G = \frac{\rho RT}{\overline{M_c}} \quad |3|$$

où : ρ est la densité du polymère sec dans le réseau

R la constante des gaz parfaits

T la température absolue (en °K)

Pour une traction uniaxiale à volume constant :

$$\sigma = G\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) = NkT\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \quad |4|$$

où σ est la force exercée par unité de section de l'échantillon à l'état déformé.

2 - Théorie phénoménologique de MOONEY et RIVLIN

L'analyse de MOONEY et RIVLIN (1) a été introduite afin de rendre compte du comportement non gaussien qui se manifeste à des taux de déformations moyens : $1,3 < \lambda < 4,5$. Elle est essentiellement phénoménologique, car elle ne fait pas intervenir la nature macromoléculaire de l'échantillon considéré alors comme étant formé d'un continuum élastique. Cette description présente l'intérêt de rendre compte du comportement élastique du matériau polymère à l'aide de deux paramètres semi empiriques C_1 et C_2 issus de la fonction

"Energie-Déformation" d'un corps isotrope - incompressible soumis à une déformation homogène :

$$\sigma = 2\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \left(C_1 + \frac{1}{\lambda} C_2\right) \quad |5|$$

Il est généralement admis que le paramètre C_1 correspond au module gaussien défini par la théorie de l'élasticité caoutchoutique. La valeur de C_2 est souvent assimilée à un paramètre non gaussien, rendant compte des interactions intermoléculaires entre chaînes voisines. Mais on peut aussi invoquer d'autres causes : comportement non gaussien, la polydispersité, etc.

3 - Théorie des grandes déformations

Aux grandes déformations ($\lambda > 4,5$), la courbe contrainte-allongement fait apparaître des écarts de plus en plus importants par rapport au comportement gaussien. Dans ce domaine de grandes déformations il est nécessaire d'introduire une description non gaussienne, qui tient compte de l'extensibilité limite des chaînes actives du réseau.

C'est ainsi que KUHN et GRUN (2) ont développé une théorie, qui fixe la distance r entre extrémités de la chaîne pour exprimer l'orientation des segments de la chaîne macromoléculaire par rapport à un axe de référence arbitraire (en général l'axe principal de déformation). Dans le cas d'une traction uniaxiale, à volume constant, d'un réseau composé de N chaînes élastiques cette analyse conduit à l'expression suivante :

$$f = \frac{NkT}{3} n^{1/2} \left(L^{-1} \left(\frac{\lambda}{n^{1/2}} \right) - \lambda^{-3/2} L^{-1} \left(\frac{1}{\lambda^{1/2} n^{1/2}} \right) \right) \quad |6|$$

avec :

$$n^{1/2} = \frac{r_0}{l}$$

où n représente le nombre de segments statistiques entre enchevêtrements

r_0 correspond à l'écart quadratique moyen de la chaîne relaxée et l est la longueur de chaque segment statistique
 L^{-1} représente la fonction inverse de LANGEVIN

D'autres études plus complexes font abstraction du processus des déformations affines mais toutes ont pour but de reproduire la variation expérimentale de f en fonction de λ . Lorsqu'on se limite à cette ambition, cette démarche est assez satisfaisante. Cependant une analyse plus réaliste ne peut se faire qu'au détriment de la simplicité à cause de la très grande complexité de la topologie du réseau macromoléculaire (polydispersité en masse, défauts de structure, phénomènes transitoires...). De plus pour des taux de déformations importants ($\lambda > 5$) l'orientation des chaînes favorise souvent la cristallinité, c'est-à-dire le degré de cohésion du réseau. Ces interactions intermoléculaires renforcent les propriétés mécaniques aux grandes déformations. Dans ce cas il n'est guère possible de traduire formellement l'influence non gaussienne et celle de la cohésion intermoléculaire (cristallisation).

B - CARACTERISATION DE L'ORIENTATION MOLECULAIRE BIREFRINGENCE D'ETIREMENT

Il est bien connu que certains cristaux présentent un phénomène de double réfraction au passage d'une lumière polarisante, ce qui signifie qu'ils font apparaître dans plusieurs directions des polarisabilités ou indices différents. Les matériaux tels que le verre ou les polymères amorphes, dont la structure est essentiellement désordonnée, ont des propriétés physiques généralement isotropes. Par contre, si ces matériaux sont déformés, ils deviennent anisotropes et montrent les mêmes propriétés qu'un cristal biréfringent.

Pour un échantillon subissant une déformation unidirectionnelle, les polarisabilités moyennes $\bar{P}_{//}$ et \bar{P}_{\perp} respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction de la contrainte s'écrivent :

$$\bar{P}_{//} = \frac{1}{3} Nn(p_1 + p_2 + p_3) + \frac{1}{3} Nn(2p_3 - p_1 - p_2) \langle P_2(\epsilon) \rangle \quad |7|$$

$$\bar{P}_{\perp} = \frac{1}{3} Nn(p_1 + p_2 + p_3) - \frac{1}{6} Nn(2p_3 - p_1 - p_2) \langle P_2(\epsilon) \rangle \quad |8|$$

où :

p_3 est la polarisabilité d'une unité structurale dans la direction de l'axe principal de la chaîne

p_2 est la polarisabilité dans une direction perpendiculaire à l'axe principal de la chaîne mais dans le plan du groupement téréphtalate

p_1 est la polarisabilité perpendiculaire aux deux autres

$P_2(\epsilon)$ est le second ordre du polynôme de LEGENDRE en ϵ qui est le cosinus de l'angle θ entre l'axe d'étirement et une unité structurale

N est le nombre d'unités structurales par unité de volume

n est le nombre de segments statistiques par chaîne

LORENTZ et LORENZ ont établi une relation reliant l'indice de réfraction "n" à la polarisabilité du milieu "p" :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} p \quad |9|$$

qui permet d'exprimer la biréfringence d'étirement Δn :

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = \frac{2\pi}{9} \left(\frac{\bar{n}^2 + 2}{\bar{n}} \right)^2 N \left(p_3 - \frac{p_1 + p_2}{2} \right) \langle P_2(\epsilon) \rangle \quad |10|$$

où \bar{n} est l'indice moyen de réfraction de l'unité structurale, qui, pour le PET, est égal à 1,582.

Si on admet que l'unité structurale est assimilée au segment statistique de la théorie gaussienne la relation |10| devient :

$$\Delta n = \frac{2\pi}{45} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} N (\alpha_1 - \alpha_2) (\lambda^2 - 1/\lambda) \quad |11|$$

$$\text{car } \langle P_2(\epsilon) \rangle = \frac{1}{5} \frac{1}{\bar{n}} (\lambda^2 - 1/\lambda) \quad |12|$$

dans le cas d'une chaîne libre.

Dans la relation |11| établie par KUHN et GRUN (2), N exprime le nombre de chaînes élastiques par unité de volume et $(\alpha_1 - \alpha_2)$, la différence de polarisabilité $(p_3 - \frac{p_1 + p_2}{2})$, correspondant à l'anisotropie optique d'un segment statistique.

Cette théorie repose essentiellement sur le principe d'additivité des anisotropes de chaque segment statistique, dont l'ensemble est optiquement équivalent à celle de la chaîne macromoléculaire.

Le coefficient optique C défini par le rapport :

$$C = \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{2\pi}{45KT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad |13|$$

est une valeur intrinsèque du polymère étiré, indépendante de sa structure (N). Connaissant l'anisotropie optique de l'unité monomère, la détermination de $(\alpha_1 - \alpha_2)$, à partir de la valeur du coefficient optique C permet de caractériser le nombre d'unités monomères du segment statistique. Cette grandeur donne une indication de la rigidité de la chaîne et de la validité de la description gaussienne.

II - DEFORMATION PLASTIQUE

A - COMPORTEMENT MECANIQUE

Il est connu que de nombreux thermoplastiques, déformés à la température ambiante par étirage à froid (cold drawing), manifestent une instabilité plastique qui produit une striction se prolongeant tout au long de l'échantillon. Le comportement mécanique de ces thermoplastiques semi-cristallins ($T > T_g$) ou amorphes ($T < T_g$) présente les trois zones caractéristiques suivantes :

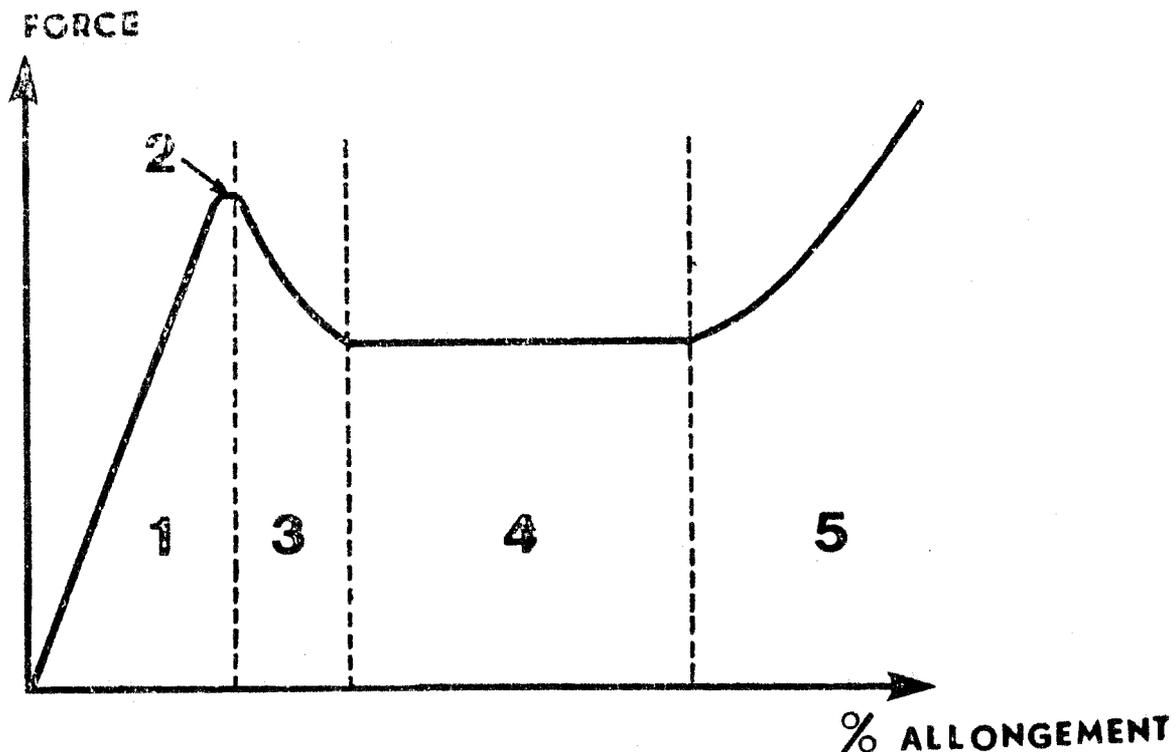


FIGURE 2

Courbe dynamométrique de la déformation plastique du PET

- 1 - zone de déformation élastique réversible
- 2 - "Yield Point"
- 3 - Instabilité plastique provoquant la striction (necking) ou "Strain Softening"
- 4 - Propagation de la striction
- 5 - Durcissement, ou "Strain hardening" qui conduit à la rupture de l'échantillon.

De nombreuses études ont été entreprises afin de définir et d'expliquer les zones caractéristiques de la figure 2. Nous allons maintenant en rappeler les principaux résultats.

1 - Zone de déformation homogène

A faible taux d'élongation, la déformation d'un thermoplastique et notamment celle du PET est homogène : la contrainte augmente régulièrement et presque linéairement. Cette zone peut être décrite par un modèle de HOOKE :

$$\sigma = E\varepsilon \quad |14|$$

où E représente le module de YOUNG, σ est la contrainte vraie par unité de section à l'état déformé et ε la déformation relative de l'échantillon soit $\frac{L-L_0}{L_0}$.

Ce comportement est modélisé par la déformation réversible d'un ressort.

2 - Notion de YIELD

Le concept conventionnel du "Yield Point" correspond à un état de déformation qui cesse d'être entièrement élastique : le matériau commence à se déformer plastiquement. Ce concept découle de la métallurgie physique où il est admis que les mécanismes causant les deux types de déformation, la distorsion élastique du réseau et le mouvement des dislocations, sont clairement distincts. Il est difficile d'appliquer précisément celui-ci aux polymères. Expérimentalement la distinction entre la déformation élastique (réversible) et la déformation plastique (permanente) n'est pas clairement marquée. Différents critères sont utilisés pour définir le "Yield Point".

Le premier critère utilisé est celui du maximum de la contrainte vraie appelé "Yield Point" intrinsèque comme l'indique la figure 3.

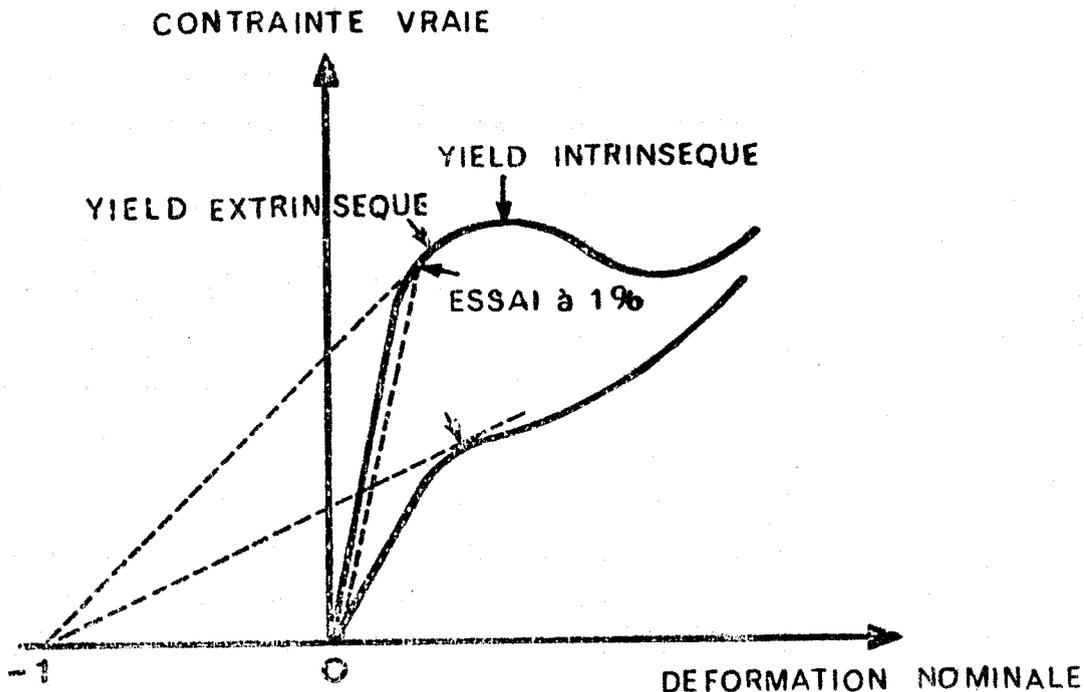


FIGURE 3

Définitions du "Yield Point"

La contrainte et la déformation au "Yield Point" correspondent alors aux valeurs définissant ce maximum et sont des valeurs intrinsèques du matériau, indépendantes des caractéristiques géométriques de l'essai. Pour des polymères, qui présentent une courbe contrainte-déformation vraie ne passant pas par un maximum, cette définition ne peut être appliquée. Dans ce cas, un "Yield Point" intrinsèque peut être défini arbitrairement par la limite élastique à partir de laquelle la déformation devient permanente et détectable (3).

Le second critère utilisé correspond au maximum de la contrainte nominale en traction définissant un "Yield Point" extrinsèque car il dépend de la géométrie de la déformation de l'échantillon. Il est obtenu par la construction de CONSIDERE.

Deux autres critères ont été avancés, celui de la contrainte d'essai à 1 % et celui de la limite de proportionnalité, mais ils s'appliquent difficilement aux polymères. En effet ceux-ci sont utilisables pour des matériaux dont la réponse élastique est linéaire tandis que les polymères ont une réponse initiale viscoélastique.

3 - Instabilité plastique

L'adoucissement ("Strain Softening") correspond à une caractéristique générale des polymères vitreux amorphes (4, 5) et à un changement structural permettant à l'écoulement par striction de se propager à une contrainte plus faible. Cet adoucissement est une propriété intrinsèque du polymère. LAZURKIN et FOGEL'SON (4) ont constaté qu'il était préservé même si l'échantillon est temporairement déchargé durant l'essai. Un examen microstructural révèle que le matériau est déformé de façon inhomogène par formation de microbandes de glissement. L'adoucissement de la déformation, initialement appelé crochet de déformation ("Yield drop"), a été commenté par de nombreux auteurs : BROWN et WARD (5) pour le PET et par STERNSTEIN (6) dans le cas du polyméthylméthacrylate. Ainsi STERNSTEIN considéra la possibilité d'une correction du second ordre de l'aire de la section transversale de l'échantillon, lors d'une expérience de cisaillement, et montra qu'elle ne permettait pas d'amplifier l'adoucissement observé. Par ailleurs, LEONOV et VINOGRADOV (7) suggèrent que l'instabilité plastique repose sur un effondrement de la structure du matériau.

Les critères phénoménologiques de ce mécanisme d'adoucissement sont généralement attribués à CONSIDERE (figure 4).

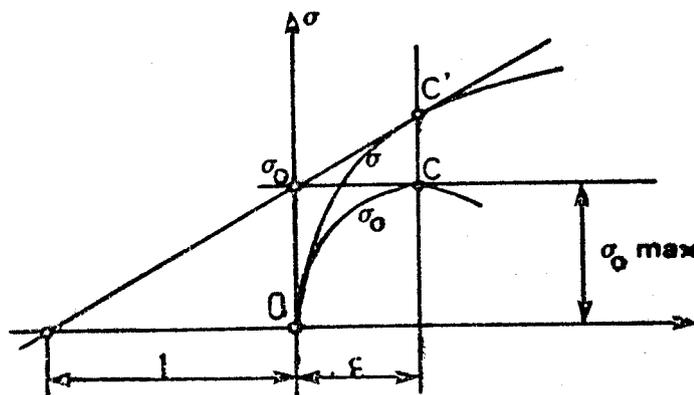


FIGURE 4
Construction de CONSIDERE

Supposons qu'un échantillon soit déformé plastiquement, sans changement de volume, tel que les surfaces des sections transversales A et A_0 , les longueurs l et l_0 (où l'indice 0 se réfère aux conditions initiales de l'essai) et la déformation plastique ϵ sont reliés par les relations :

$$\frac{A}{A_0} = \frac{l_0}{l} = \frac{1}{1+\epsilon} \quad |15|$$

Il en résulte que, si σ_0 et σ traduisent respectivement la contrainte nominale et la contrainte vraie telle que :

$$\sigma = \sigma_0 (1+\epsilon) \quad |16|$$

on peut montrer que :

$$\frac{d\sigma_0}{d\epsilon} = \frac{\sigma}{(1+\epsilon)^2} \left| (1+\epsilon) \frac{d\sigma}{d\epsilon} - \sigma \right| \quad |17|$$

La contrainte σ_0 est maximale lorsque :

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon} = \frac{\sigma}{1+\epsilon} \quad |18|$$

et cela correspond à la tangente à la courbe contrainte-déformation vraie d'une origine définie par $(1+\epsilon) = 0$

Ainsi le maximum de σ_0 et la tangente à la courbe contrainte-déformation vraie apparaissent pour la même élongation (figure 4). Si l'échantillon était parfaitement isotrope et homogène une déformation uniforme pourrait, en principe, se développer. Mais expérimentalement cela n'est jamais réalisé, il y a toujours une zone fragile dans l'échantillon où la contrainte σ_0 passe en premier par le maximum et dans ce cas localement la contrainte nécessaire à la déformation de l'échantillon diminue. C'est l'initiation de la striction. Lorsque celle-ci est formée, elle se développe soit par amincissement progressif de l'échantillon (dans ce cas la force décroît jusqu'à la rupture), soit par stabilisation dimensionnelle

et propagation de la striction le long de l'échantillon. En discutant ce phénomène, VINCENT (8) distingue trois cas de comportement en traction :

- I - $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} > \frac{\sigma}{1+\varepsilon}$ caractérisé par une déformation stable, comme le cas du caoutchouc vulcanisé;
- II - $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{\sigma}{1+\varepsilon}$ en un seul point : cela conduit à une striction avec diminution d'épaisseur de l'échantillon jusqu'à la rupture dite ductile
- III - $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{\sigma}{1+\varepsilon}$ en deux points : dans ce cas on a une striction stable comme celle du PET.

Cette discussion donne une estimation globale de l'instabilité plastique des polymères, mais elle exclut pour ces matériaux deux paramètres importants qui sont dus à une augmentation importante de la vitesse de déformation dans la zone d'initiation de la structure. D'autre part celle-ci engendre des effets thermiques qui produisent localement un échauffement appréciable de l'échantillon. Ces arguments, développés par MARSHALL et THOMPSON (9) pour le PET et par LAZURKIN (10) pour le polyméthacrylate, sont résumés comme suit.

4 - Notion de striction

a - déformation adiabatique

Il est connu que dans des conditions conventionnelles "d'étirage à froid", à des vitesses de l'ordre de 10^{-2}sec^{-1} , une augmentation très sensible de température apparaît dans la région de l'épaule de la propagation de la striction. MARSHALL, THOMPSON (9) et plus tard MÜLLER (11), suggèrent que cette zone subit une augmentation de température qui provoque localement un adoucissement important du matériau (Strain Softening). De telles conditions correspondent à un processus adiabatique d'échauffement, transféré près des épaules de la striction. Cependant des mesures calorimétriques faites par BRAUER et MÜLLER (12) ont montré, qu'à de faibles vitesses de traction, l'augmentation de la

température est insuffisante (de l'ordre de 10°C) pour justifier le mécanisme de striction en termes d'échauffement adiabatique. LAZURKIN (10) et VINCENT (8) constatèrent même que la striction peut s'initier dans des conditions de sollicitation quasi-statiques. Dans ce contexte ALLISON et WARD (13) montrèrent également que le processus de YIELD n'est pas affecté par cet effet thermique et que, dans des conditions de faible vitesse de déformation, l'inertie thermique n'est pas suffisante pour produire des effets localisés notables. Ces auteurs ont montré que l'échauffement spécifique du polyéthylène téréphtalate est de $0,28 \text{ cal g}^{-1}\text{°C}^{-1}$.

b - déformation isotherme

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la striction peut se produire dans des conditions quasi-statiques ne présentant pas d'élévation de température appréciable. Aussi VINCENT (8) proposa que l'adoucissement structural issu de cette instabilité plastique, correspond à un effet géométrique lié à la diminution brutale de section de l'échantillon qui n'est pas compensée par un durcissement suffisant de la contrainte. Les polymères présentent un seul maximum sur la courbe force-extension contrairement aux métaux qui en présentent deux. Les études de ANDREWS et WHITNEY (14), ainsi que celles de BROWN et WARD (5), montrèrent que ce maximum combine l'effet des changements géométriques et de la chute intrinsèque de la force, mais il ne peut pas être attribué uniquement aux effets géométriques. En particulier, les résultats de "l'étirage à froid" ne sont pas expliqués par une diminution de la pente de la courbe contrainte-déformation vraie comme l'a suggéré l'explication de VINCENT. Il est important de noter que chaque élément du matériau ne suit pas la même courbe contrainte-déformation vraie. Ceci confirme qu'il n'est pas possible de donner une explication exhaustive de la striction et de "l'étirage à froid" en s'appuyant sur la construction de CONSIDERE.

c - taux naturel d'étirage (Natural draw ratio)

Si nous supposons qu'à l'état vitreux le processus de déformation est uniquement lié à celui d'un réseau macromoléculaire

on peut alors formuler que le rapport naturel d'étirage correspond au maximum d'extension que le réseau peut subir sans rupture des chaînes qui le composent. Ceci implique que les déformations successives appliquées au matériau doivent être additives, et que l'extension maximale engendrée ne dépend pas du mode de déformation appliqué, aussi longtemps que les jonctions, qui forment le réseau, ou les maillons de la chaîne ne soient rompus. ANDREWS (15) a ainsi considéré qu'un "étirage à froid" provoque l'extension maximale du réseau. WARD (16) a entrepris une étude sur des fibres de PET, de différentes biréfringences initiales, et il a montré que le taux naturel d'étirage peut être modulé par une préorientation homogène du polymère.

d - influence de la structure

On définit par effet de striction, pour un polymère particulier, l'influence de la masse moléculaire, de la teneur en lubrifiant, du traitement de recuit, etc. Un paramètre important, caractérisant un polymère, est son poids moléculaire. Celui-ci doit avoir une certaine valeur minimale pour que le polymère se comporte comme un matériau vitreux rigide. La contrainte de YIELD semble insensible aux différences de poids moléculaire au-dessus de ce minimum. Un autre facteur important a été mis en évidence par STRUIK (17), RAHA (18), GOLDEN (19), c'est celui du traitement de recuit après trempage de l'échantillon. Ils mirent en évidence une augmentation de densité accompagnée d'une augmentation de la contrainte de YIELD. L'effet sur la contrainte de déformation des additifs, tels que de petites augmentations de plastifiants ou de lubrifiants, ou de petites différences de poids moléculaire, n'a jamais fait l'objet d'une étude approfondie. Mais compte tenu des remarques faites par différents chercheurs, on peut supposer que les différences constatées, en particulier sur la contrainte de YIELD, sont petites et du même ordre que celles produites par différents traitements de recuit.

5 - Durcissement de déformation

La notion de grandes déformations est étroitement liée à celle d'orientation qui est généralement réversible, par exemple, lorsque la viscosité est réduite par traitement thermique. Aussi, VINCENT (20) associa ce processus à un "durcissement" d'orientation (orientation hardening).

Il n'existe pas actuellement une description satisfaisante pour définir ce phénomène, mais des approches ont été faites qui reposent sur le concept d'extensibilité limite d'un réseau polymère comme cela a été observé dans le domaine des fibres (21, 22, 23). Cette approche conduisit à définir le "durcissement" d'orientation en termes de caractéristiques structurales du polymère. ENDER (24) montra qu'il était parfois possible de séparer l'effet de "durcissement" d'orientation de celui dû à la viscosité. Il définit une relation :

vitesse de déformation vraie = $F(\text{contrainte vraie}) \cdot F'(\text{déformation})$ | 19

où $F'(\text{déformation})$ représente le facteur de "durcissement d'orientation". L'existence de cette relation montre que le "durcissement" d'orientation est lié à un facteur structural et non à un changement de viscosité. Les déformations, résultant de celui-ci, diffèrent d'un polymère à l'autre. Pour les caoutchoucs et les thermoplastiques, il a été montré que, pour les grandes déformations, les courbes contrainte-déformation ne correspondent pas au désenchevêtrement complet de la chaîne polymère. C'est ainsi que MEYER et VAN DER WIJK (25) proposèrent une structure "ressentie" pour un caoutchouc étiré dans lequel l'orientation se développe entre deux noeuds de réticulation.

Le second concept avancé, est celui des enchevêtrements de chaînes macromoléculaires développé dans le cas de viscosité de fusion (26, 27, 28, 29). On peut supposer que chaque facteur augmentant le nombre d'enchevêtrements amplifie l'effet de durcissement d'orientation, à une déformation donnée. Pour l'instant il existe peu d'information sur ce point pour les polymères

vitreux, mais l'effet du poids moléculaire a été démontré, dans le cas du polyéthylène linéaire et cristallin, par WILLIAMSON (30) à température ambiante et par VINCENT (20).

Le "durcissement" d'orientation est actuellement un phénomène interprété en termes de réarrangements de chaînes macromoléculaires entre points de réticulation qui suscitent certaines analogies avec le comportement des élastomères. BUECHE (31) a fait une approche de cet aspect du problème en considérant le maximum d'élongation à la rupture du polyméthylméthacrylate et du polystyrène. Leur maximum d'élongation (L_c) a été établi en utilisant la théorie des enveloppes de fracture (32, 33, 34) dont l'application a été démontrée pour les caoutchoucs. Sachant que :

$$L_c = \frac{\text{longueur maximale pour une chaîne polymère entre enchevêtrements}}{\text{longueur quadratique moyenne de la chaîne entre enchevêtrements}} \quad |20|$$

il obtient une estimation de la quantité $(\overline{r^2})^{1/2} / M$ où $(\overline{r^2})^{1/2}$ est l'écart quadratique moyen de la distance bout-à-bout de la chaîne polymérique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par diffusion de lumière, ce qui tend à confirmer que le concept d'enchevêtrements est un facteur qui détermine les mécanismes de déformation des polymères vitreux.

Finalement il a été noté par VINCENT (20) que, si le processus de "durcissement" d'orientation est essentiellement induit par orientation des chaînes actives du réseau, il peut aussi être affecté par une préorientation imposée au polymère.

B - MODELES DE DEFORMATION ET MESURE DE L'ORIENTATION

1 - Déformation pseudo-affine

Lors d'une étude des propriétés optiques de fibres de PET, WARD (35, 36) propose que le polymère non orienté peut être décrit par un modèle d'agrégats d'unités anisotropes, réparties au hasard, et que les propriétés élastiques sont celles du matériau complètement orienté. Quand le polymère

est déformé ces unités d'agrégats s'alignent dans le champ de force et les propriétés mécaniques des polymères partiellement orientés peuvent être décrites en termes de degré d'orientation moléculaire. Pour le PET et le polyéthylène basse densité, les mesures expérimentales du module de l'agrégat se situent à l'intérieur des bornes calculées à l'aide des modèles de VOIGT et de REUSS. Les équations, qui définissent les contraintes élastiques d'un polymère partiellement orienté, contiennent les fonctions d'orientation des unités d'agrégats. Par exemple, la compliance moyenne d'extension S_{33} pour un agrégat transversalement isotrope, composé d'unités structurales isotropes, est donnée par :

$$S_{33} = S_{11} \overline{\sin^4 \theta} + S_{33} \overline{\cos^4 \theta} + (2 S_{13} + S_{44}) \overline{\sin^2 \theta \cos^2 \theta} \quad |21|$$

Dans cette équation S_{11} , S_{33} , S_{13} et S_{44} sont les constantes de compliance élastiques, pour le polymère complètement orienté, et les quantités $\overline{\sin^4 \theta}$, $\overline{\cos^3 \theta}$ et $\overline{\sin^2 \theta \cos^2 \theta}$ expriment les moyennes des fonctions trigonométriques d'angle θ entre l'axe de symétrie de l'unité structurale et la direction de traction qui est l'axe de symétrie de l'agrégat. CRAWFORD et KOLSKY (37) ont observé, dans le cas du polyéthylène basse densité, que la biréfringence augmente rapidement avec la déformation et qu'elle approchait asymptotiquement d'une valeur maximale, à des taux de déformation élevés. Ceci correspond à une orientation, à volume constant, d'unités en forme de bâtonnets transversalement isotropes dont les axes de symétrie pivotent vers l'axe d'étirement à l'image d'un axe joignant deux points quelconques au sein de l'échantillon. Ces unités structurales s'orientent à longueur constante, contrairement au modèle de déformation affine de KUHN et GRÜN; pour cette raison ce mécanisme est appelé "pseudo affine" (35). Ainsi, la biréfringence Δn , pour chaque degré d'orientation, est donnée par :

$$\Delta n = \Delta n_{\max} (1 - 3/2 \overline{\sin^2 \theta}) \quad |22|$$

où Δn_{\max} représente la biréfringence maximale qui est celle de l'agrégat. Dans le cas du PET, la valeur de Δn_{\max} a été calculée

par WARD (38) et est égale à 0,212. Il est à noter que cette expression de la biréfringence, dans le cas de la déformation pseudo affine, ne fait pas la distinction entre les différents éléments structuraux du polymère (par exemple : régions cristallines et amorphes).

2 - Déformation composite. Modèle de TAKAYANAGI

Le modèle de TAKAYANAGI a été développé pour décrire le comportement viscoélastique de polymère à deux phases distinctes (39), comme c'est le cas des matériaux semi-cristallins ou fortement orientés (40). Selon le mode de sollicitation (parallèle ou perpendiculaire à l'axe principal de déformation), les deux composantes de ce modèle peuvent être mises en parallèle ou en série comme l'indique la figure ci-dessous :

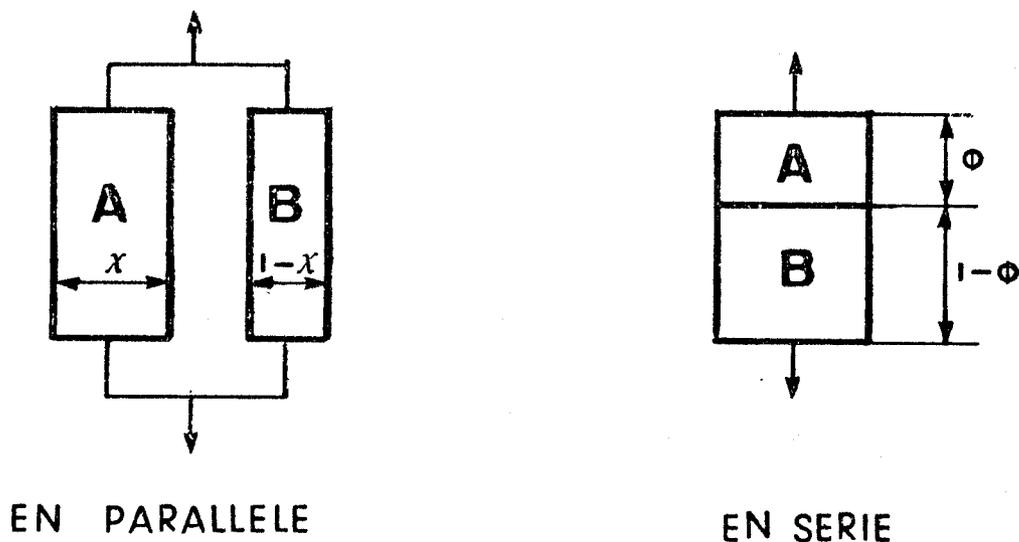


FIGURE 5
Modèles de TAKAYANAGI

Dans le cas de deux éléments en parallèle, le module complexe est donné par la relation :

$$E^* = X E_A^* + (1-X)E_B^*$$

où les indices A et B se réfèrent aux deux composantes de ce modèle et X est la fraction volumique de A. L'ensemble correspond au module moyen de VOIGT. Par opposition, le modèle en série exprime un modèle moyen de REUSS :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{\phi}{E_A^*} + \frac{(1-\phi)}{E_B^*} \quad |24|$$

où ϕ représente maintenant la fraction volumique de A.

Le modèle des agrégats de WARD et celui, à deux phases, de TAKAYANAGI ont été très largement utilisés pour définir le comportement des polymères. Il semble ressortir, des études faites sur ces différents modèles, que celui des agrégats est satisfaisant pour des polymères amorphes ou cristallins lorsque les changements de morphologie peuvent être négligés en première approximation. Par contre, le modèle de TAKAYANAGI semble être en bon accord avec la conduite mécanique observée sur un large éventail de polymères cristallins (PE, PP, ...).

C H A P I T R E I I

PARTIE EXPERIMENTALE

Les expériences ont été conduites en utilisant des films de PET amorphes, fournis par les laboratoires de RHONE-POULENC Industries (Aubervilliers) dont la synthèse et la mise en forme sont précisées dans l'annexe I. L'anisotropie optique initiale de ces films est faible ($\approx 0,5 \cdot 10^{-3}$) et leur taux de cristallinité initial négligeable ($< 3 \%$). Leurs viscosités intrinsèques $|\eta|$, toutes mesurées dans l'orthochlorophénol à 23°C, conduisent par l'intermédiaire de la relation de MARK-HOUWINK à la détermination des masses moléculaires \overline{Mn} .

$$|\eta| = K \overline{Mn}^{\alpha} \quad |25|$$

où $K = 1,7 \cdot 10^{-4}$ et $\alpha = 0,83$ dans ces conditions expérimentales. On peut remarquer que les viscosités intrinsèques mesurées pour les films sont plus faibles que celles obtenues avant leur mise en forme (nominales).

L'ensemble de ces mesures est consigné dans le tableau 1.

viscosité nominale	\overline{Mn} nominale	épaisseur moyenne en 10^{-6} m	\overline{Mn} réelle	viscosité réelle
0,85	28 600	900	18 800	0,60
0,67	21 500	200	19 200	0,61
0,75	24 600	200	22 200	0,69
0,85	28 600	200	24 600	0,75
0,95	32 700	200	25 800	0,78

TABLEAU 1

Caractéristiques des films de PET utilisés

L'épaisseur des films, mesurée à l'aide d'un micromètre à bouts sphériques, reste sensiblement constante dans le sens de la longueur ($\approx 2 \%$).

1 - Préparation des échantillons

Les échantillons, dont les dimensions sont précisées par la figure 6, sont découpés dans le sens de la longueur à l'aide d'un emporte-pièce en forme d'haltère.

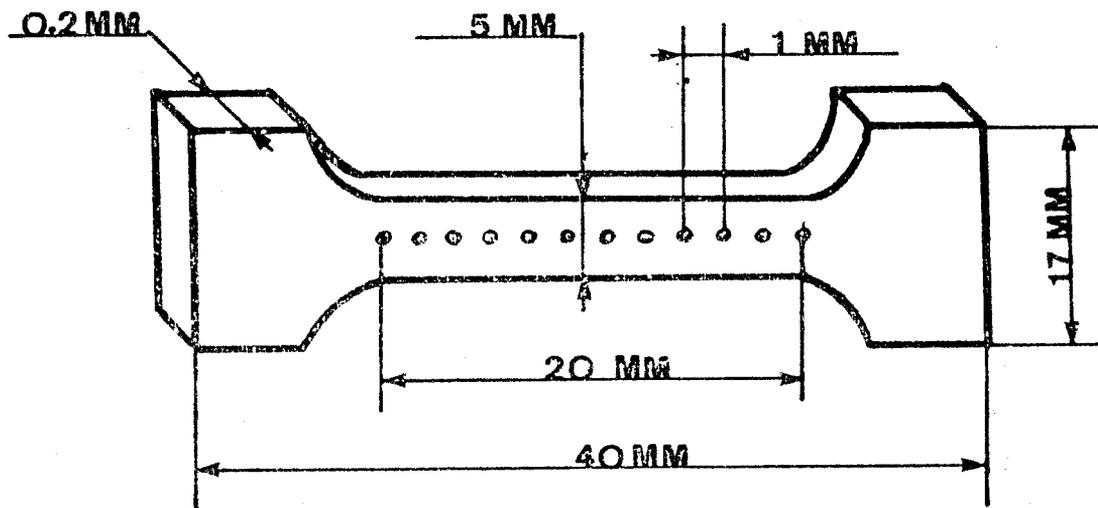


FIGURE 6

Dimensions de l'éprouvette utilisée

Nous avons tracé, à l'encre de chine, à la surface des échantillons des traits de 0,2 mm d'épaisseur, équidistants de 1 mm ($\pm 0,01$ mm) qui permettent de mesurer les rapports d'extension réels correspondant à chaque type de déformation. Un tel marquage présente l'avantage de pouvoir caractériser les rapports de déformation de striction non propagées d'un bout à l'autre de l'échantillon. Sur quelques échantillons nous avons tracé un quadrillage serré, d'un pas de 1 mm ($\pm 0,01$ mm), qui permet un meilleur relevé topographique des déformations homogènes et plastiques.

2 - Déformation des échantillons

Tous les échantillons ont été déformés à l'aide d'une machine de table INSTRON Modèle 1026, offrant une gamme de vitesses de 0,5 à 800 mm/mn, équipée d'une enceinte thermostatée réglée à $\pm 1^\circ\text{C}$. La vitesse de déformation, adoptée pour

l'ensemble des essais (sauf celui à vitesse variable) est fixée à 1 mm/mn de façon à approcher des conditions de déformation isotherme. Dans le cas d'une déformation homogène, une thermostatisation de 20 minutes est maintenue dans le but de stabiliser l'échantillon au sein de l'enceinte thermostatée. L'ensemble des données expérimentales est porté dans le tableau 2 ci-dessous.

Série	Température de déformation en °C	Vitesse de déformation en mm/mn	Caractéristiques spécifiques
A	80	1	Taux de déformation λ_p homogène et variable de 1,05 à la rupture
B	variable de 20 à 80	variable de 0,50 à 800	Déplacement machine fixé à 50 mm
C	20	1	présentent une distance entre épaules variable et ceci jusqu'à la rupture
D	20 puis 80	1	obtenus en deux étapes successives : une préorientation homogène (à 80°C) suivie d'une déformation plastique (à 20°C) durant 30 minutes
E	20 puis 80	1	obtenus en deux étapes successives : une striction (à 20°C) propagée d'un bout à l'autre de l'échantillon suivie d'une déformation homogène (à 80°C) jusqu'à l'amorce de rupture

TABLEAU 2

Déformation des échantillons

Les taux de déformation λ sont mesurés à l'aide d'un microscope ZEISS après stabilisation des échantillons à température ambiante. L'erreur commise sur λ est inférieure à 0,02.

3 - Mesure de la force de rétraction

Contrairement aux techniques de fluage, pour lesquelles on doit mesurer simultanément la contrainte et le taux de déformation au cours du temps, nous avons adopté une mesure de la force de rétraction à longueur constante. Celle-ci se développe lorsqu'un échantillon déformé subit un programme de chauffe rapide, à partir de l'état vitreux, qui a pour effet de libérer, au voisinage de T_g , toutes les contraintes accumulées par l'échantillon durant ses divers traitements thermomécaniques. Cette caractérisation présente l'avantage de mettre en évidence la déformation réelle des chaînes actives du réseau, figée à l'état vitreux, contrairement aux courbes dynamométriques qui ne reflètent qu'un état momentané lors de la déformation de l'échantillon.

L'appareillage conçu à cet effet est décrit par les figures 7 et 8. Il se compose essentiellement de trois parties :

- Le premier élément, représenté par la figure 7, est constitué par une machine de "traction" formée d'un bâti métallique fixe et d'une traverse mobile. La fixation des échantillons est assurée par des mors de faibles dimensions et de faible poids pour ne pas perturber les mesures. Le déplacement de la traverse mobile est assuré par une vis de réglage à pas fin permettant un très faible déplacement de celle-ci (de l'ordre du centième de millimètre). Nous pouvons ainsi ajuster la distance entre mors à la longueur de l'échantillon jusqu'au seuil d'apparition de la contrainte.

- le second élément est constitué par le système de chauffe de l'échantillon, dont le principe est représenté par la figure 8. Il est assuré par un jet d'air comprimé chauffé à 87°C dont le débit et la température sont régulés avec précision. La température choisie correspond à celle de l'état caoutchoutique du PET ($T_g \approx 67^\circ\text{C}$) tout en restant inférieure à celle de cristallisation ($T_c = 120^\circ\text{C}$). L'air comprimé est préchauffé par passage dans un serpentin immergé dans un bain d'huile à 80°C , puis est régulé à 87°C par une résistance chauffante pilotée par une régulation du type PID.

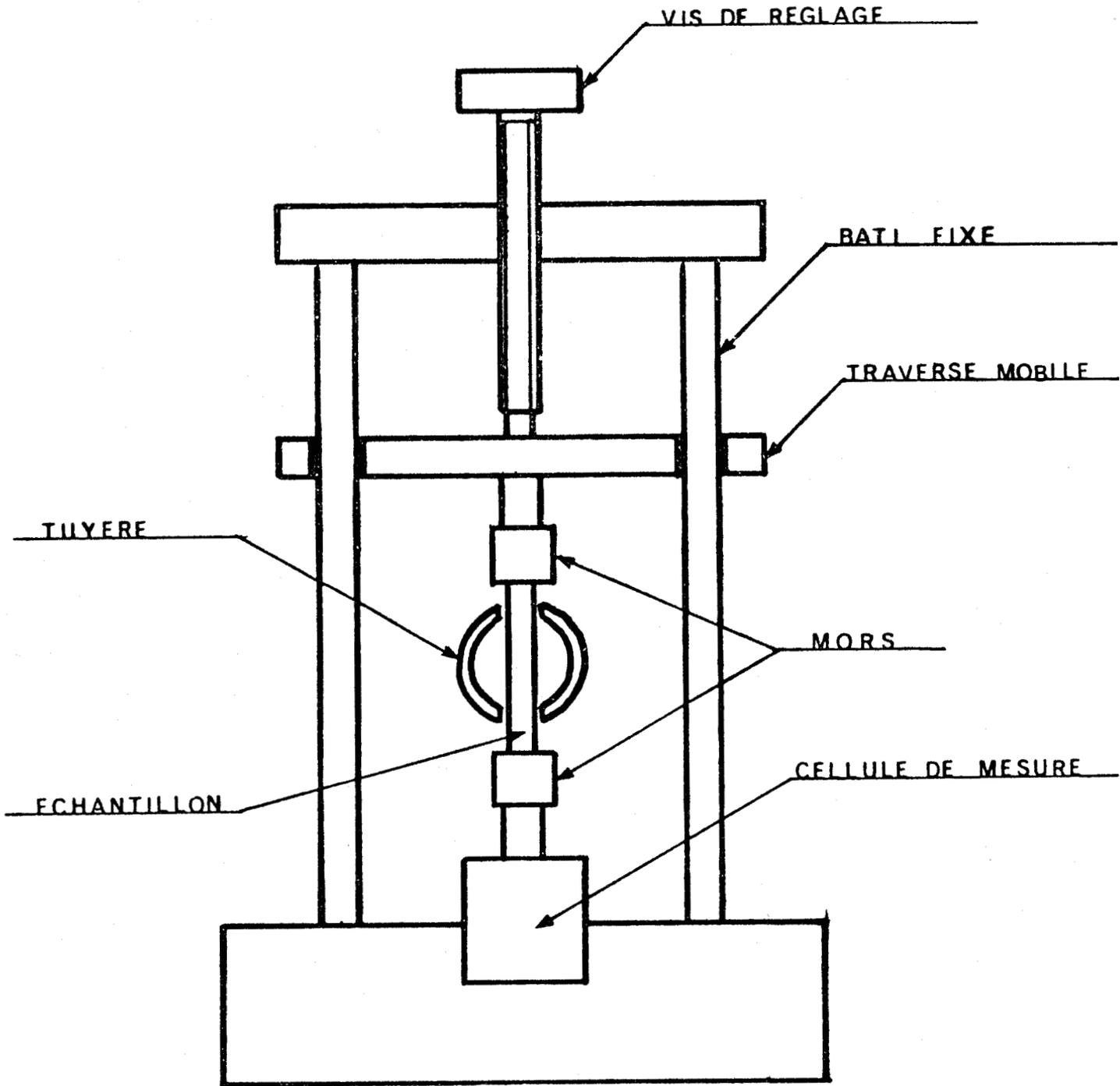


FIGURE 7
Machine de rétraction



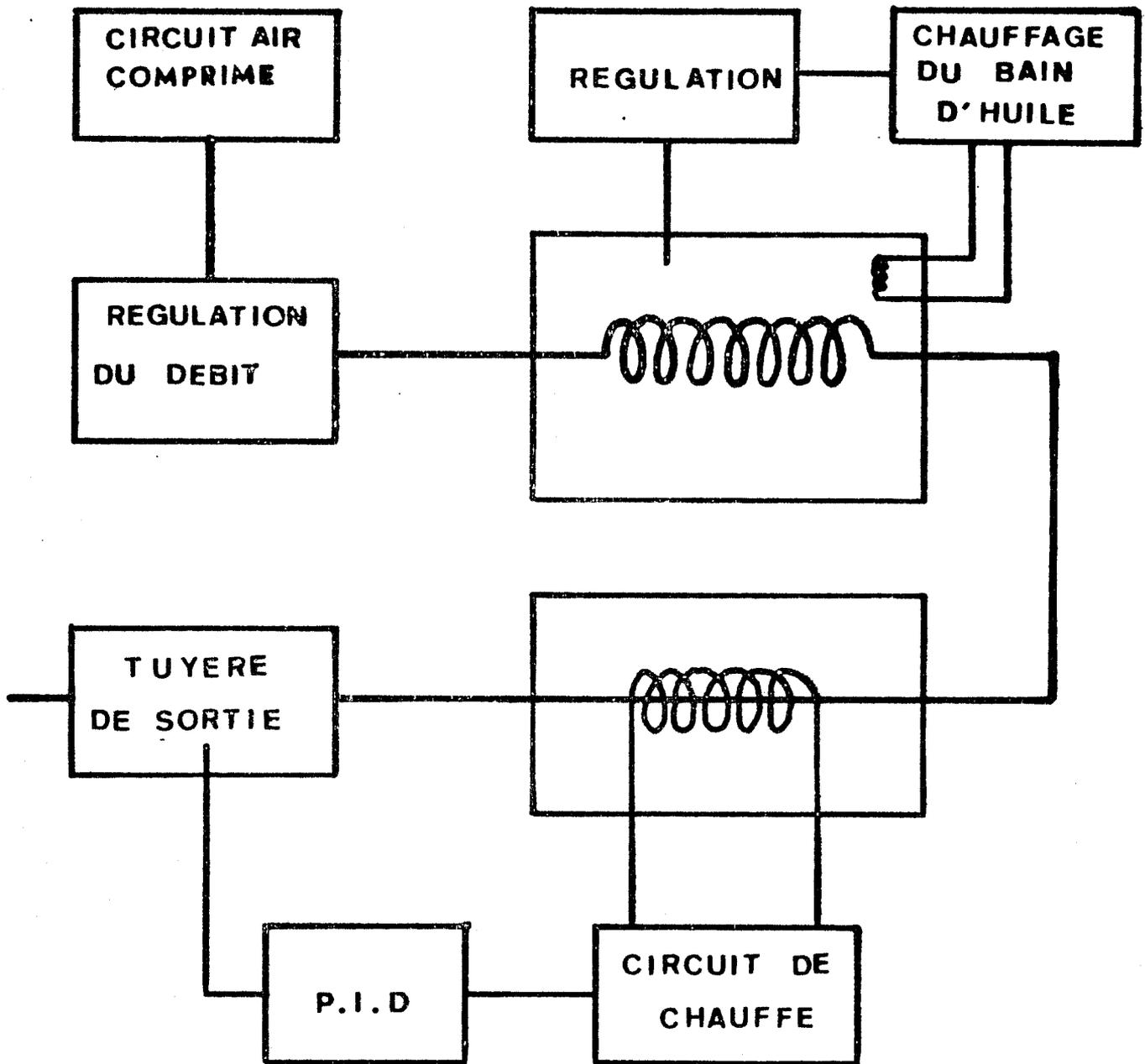


FIGURE 8

Principe du système de chauffe de l'échantillon



La zone de l'échantillon à chauffer est placée dans le flux d'air chaud par l'intermédiaire d'une tuyère, à la hauteur de la sonde de régulation et du thermocouple de mesure de température, comme nous l'indique la figure 9.

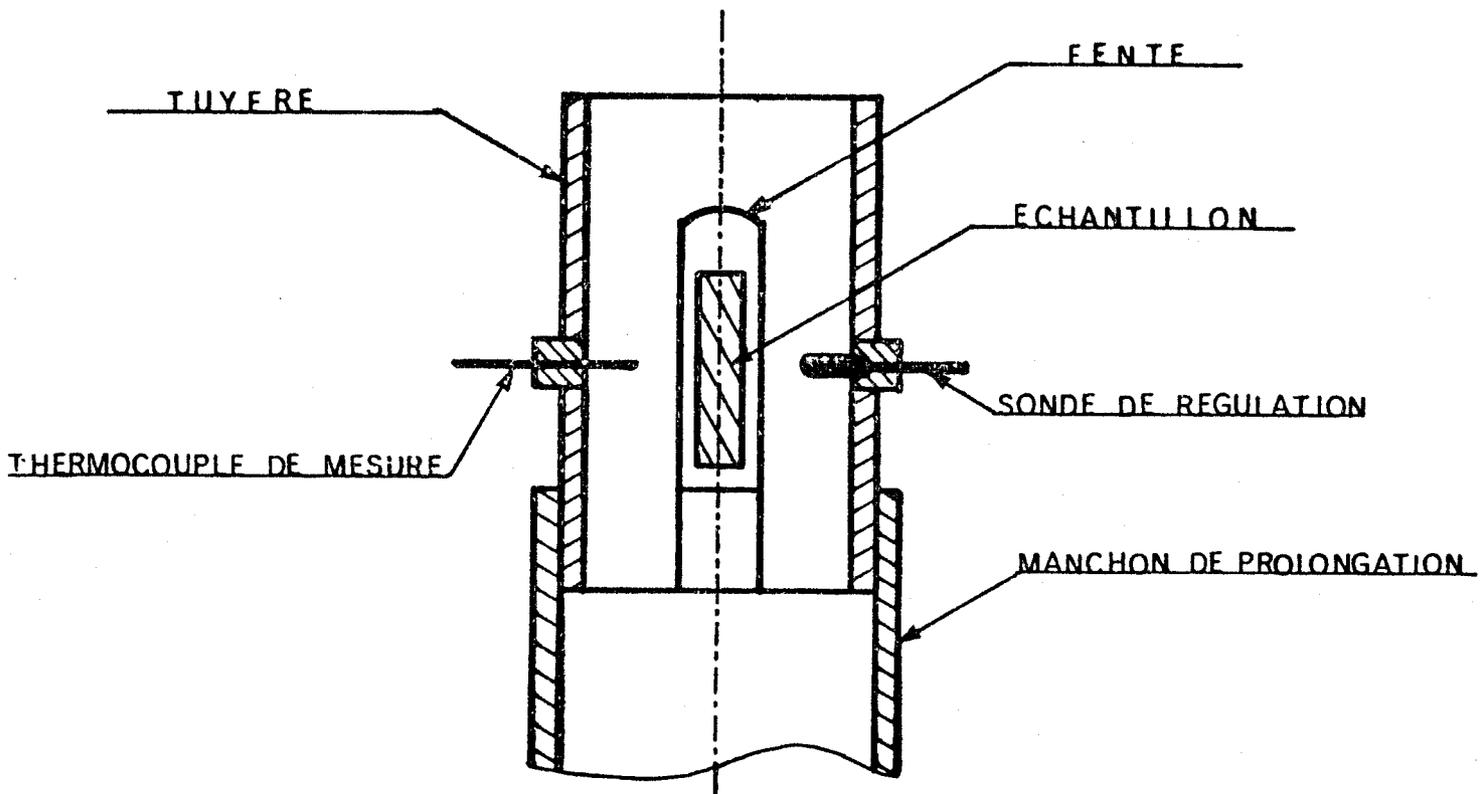


FIGURE 9

Positionnement de l'échantillon dans le flux d'air

Le thermogramme de l'échantillon est représenté par la figure 10.

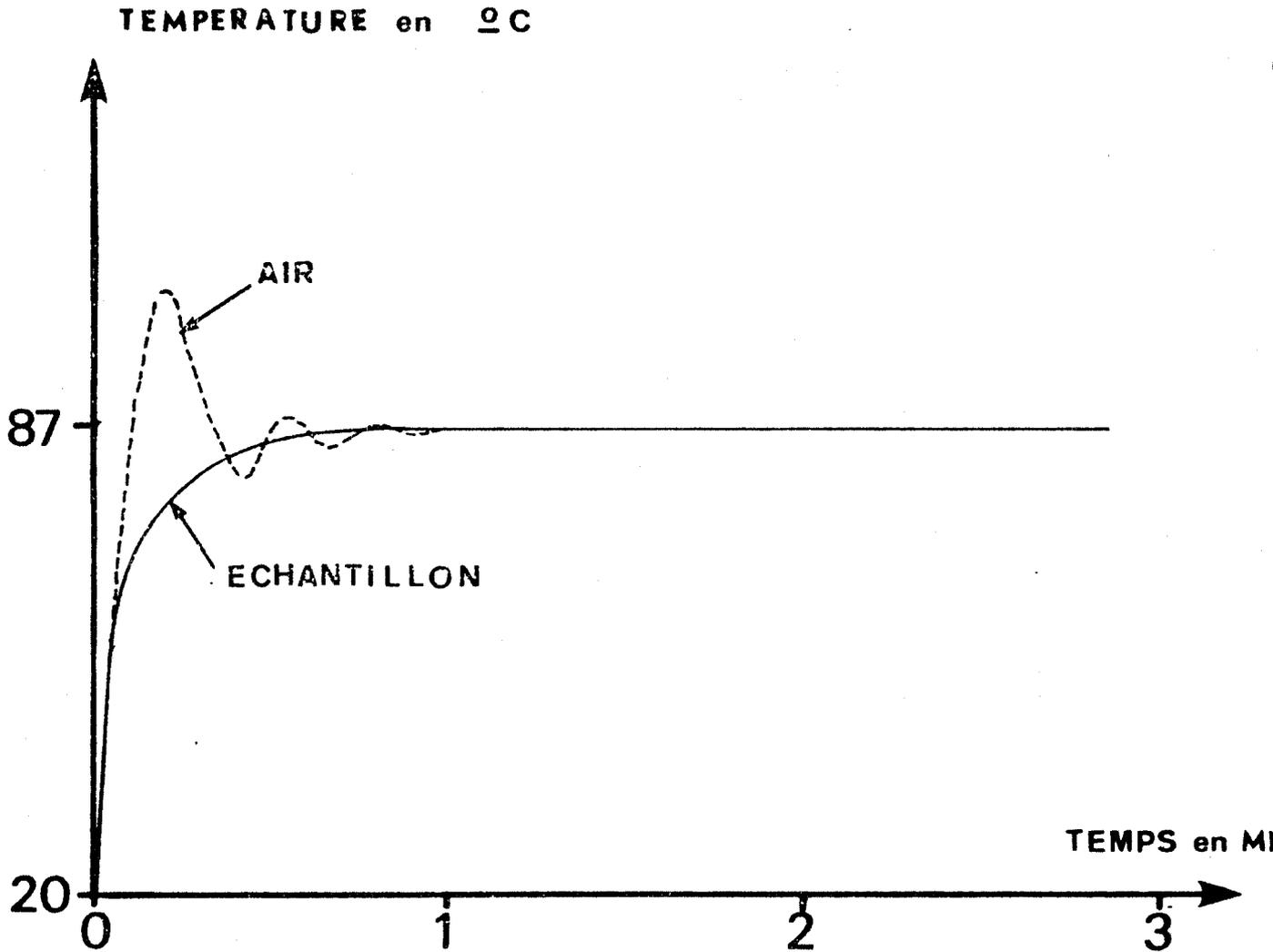


FIGURE 10

Thermogramme de l'échantillon



Nous constatons que la zone de l'échantillon balayée par le flux d'air chaud est portée à 87°C en un temps voisin de 25 secondes, ce qui limite considérablement la relaxation des chaînes dans cet intervalle de temps.

- Le troisième élément est constitué par la chaîne de mesure de la force de rétraction, composée essentiellement d'une cellule INSTRON de 5 kgf. La courbe d'étalonnage de la cellule de mesure est représentée par la figure 11.

Un enregistreur SEFRAM à deux voies permet de caractériser simultanément, en fonction du temps, la force de rétraction et la température de l'échantillon.

Un tel montage présente l'avantage de pouvoir explorer des zones très localisées comme c'est le cas de striction à faible propagation.

Le mode opératoire utilisé est le suivant :

Lorsque l'échantillon est serré entre les mors, la position de la traverse mobile est réglée au seuil d'apparition de la force. La tuyère est mise en place de façon à ce que la zone déformée se trouve dans le flux d'air chaud. On déclenche ensuite, simultanément, le passage de l'air comprimé dans le serpentin et la mise en service de la régulation PID. Après chaque mesure, la tuyère de sortie est refroidie à l'aide d'un jet d'air comprimé à température ambiante.

Les thermogrammes enregistrés sont représentés par les figures 12 et 13.

Dans le cas de la déformation homogène (figure 12), nous distinguons trois zones sur la courbe force de rétraction - temps :

- une zone correspondant à une force de compression développée par dilatation de l'échantillon

- une seconde zone marquée par une amplitude du pic de rétraction proportionnelle au taux de déformation et à la section active de l'échantillon

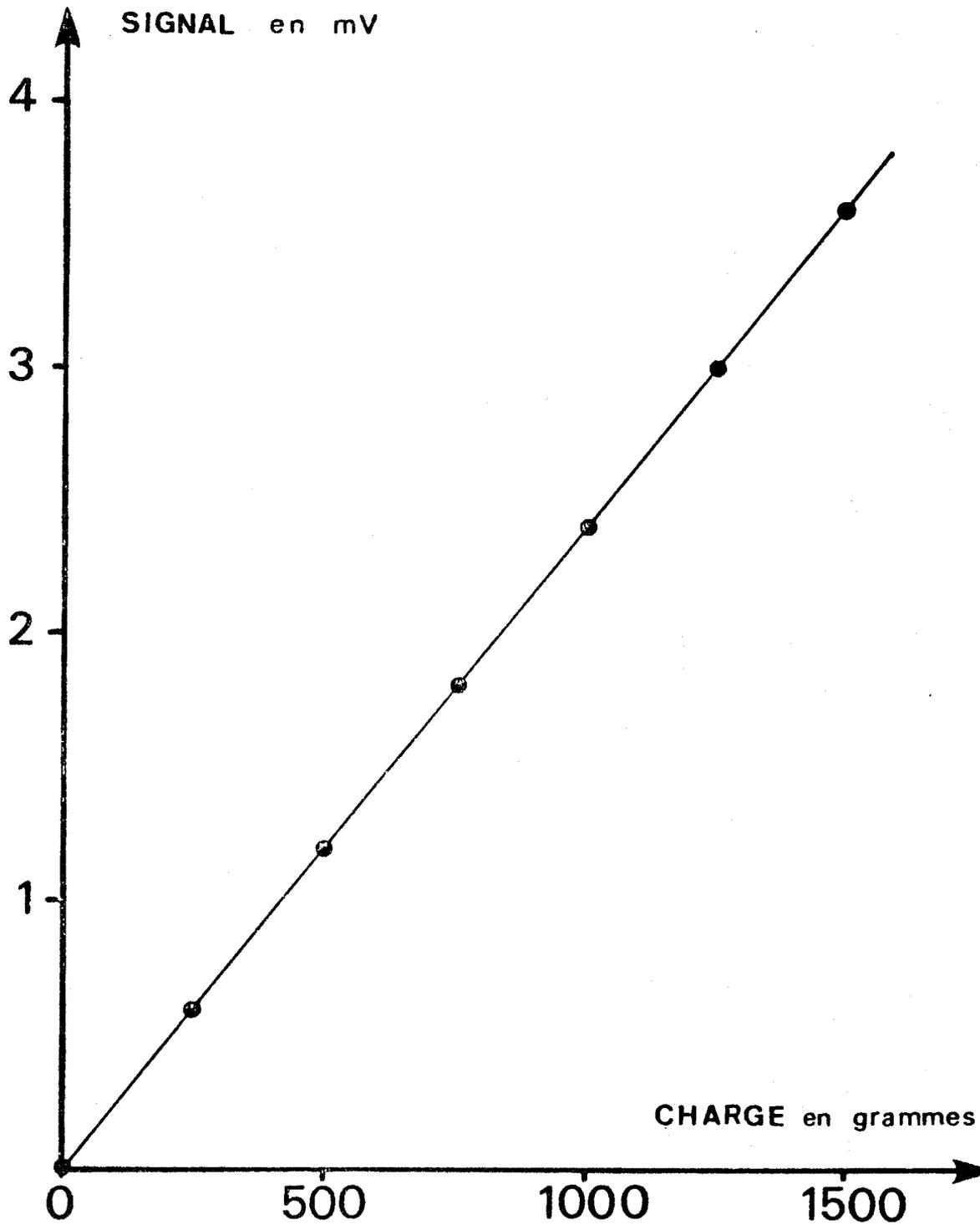


FIGURE 11
Courbe d'étalonnage de la cellule INSTRON



- les variations enregistrées dans la dernière zone dépendent étroitement du comportement viscoélastique du polymère (relaxation des chaînes du réseau, désenchevêtrements, cristallisation,...).

Dans le cas d'un thermoplastique semi-cristallin, tel que le PET, cette réponse viscoélastique est une fonction complexe du caractère amorphe et cristallin de ce matériau.

Par contre, pour des échantillons très déformés (figure 13), les courbes force de rétraction - temps présentent une zone de compression insignifiante et un palier viscoélastique peu marqué. Ces conditions marquent la forte consolidation mécanique et la stabilité dimensionnelle du PET.

La caractérisation de la force de rétraction permet une détermination précise de la contrainte de rétraction (définie par la force de rétraction par unité de section de l'échantillon déformé) qui doit être étroitement corrélée à la contrainte élastique figée au sein du matériau lors du refroidissement. Il est généralement admis que celle-ci correspond à la contrainte entropique interne, résultant de la déformation d'un réseau macromoléculaire caoutchoutique. Pour de faibles taux de déformation, selon le modèle gaussien, il existe une relation linéaire entre la biréfringence d'étirement et la contrainte de rétraction dont le rapport est égal au coefficient optique $C(SOC)$ défini par la relation |13|. Pour le PET amorphe, ce rapport est égal à $5,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ n}^{-1}$ (PINNOCK et WARD). Ce coefficient permet de dégager les paramètres gaussiens exprimés par ce modèle.

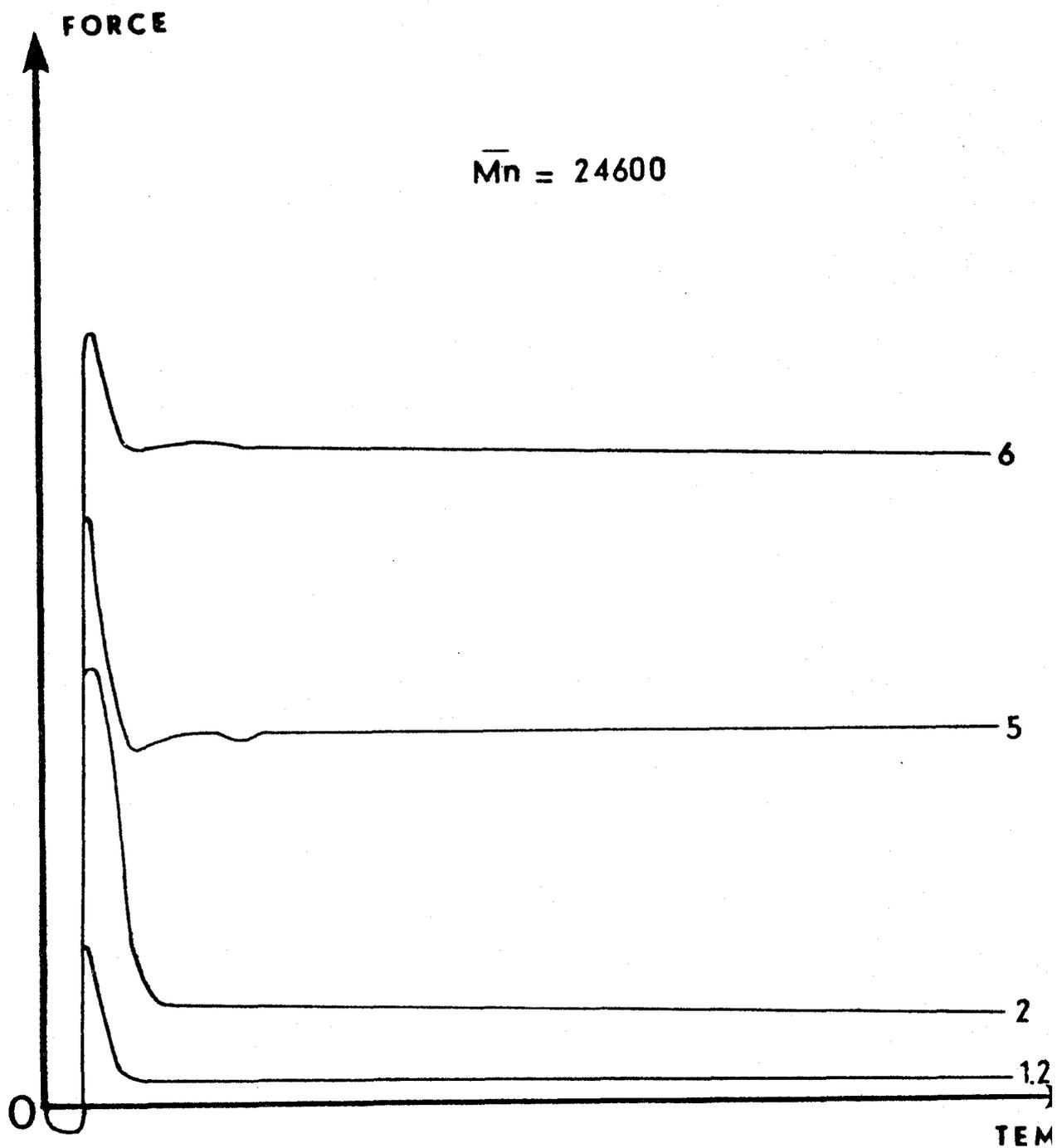


FIGURE 12

Thermogrammes obtenus pour une déformation homogène
à différents taux de préorientation



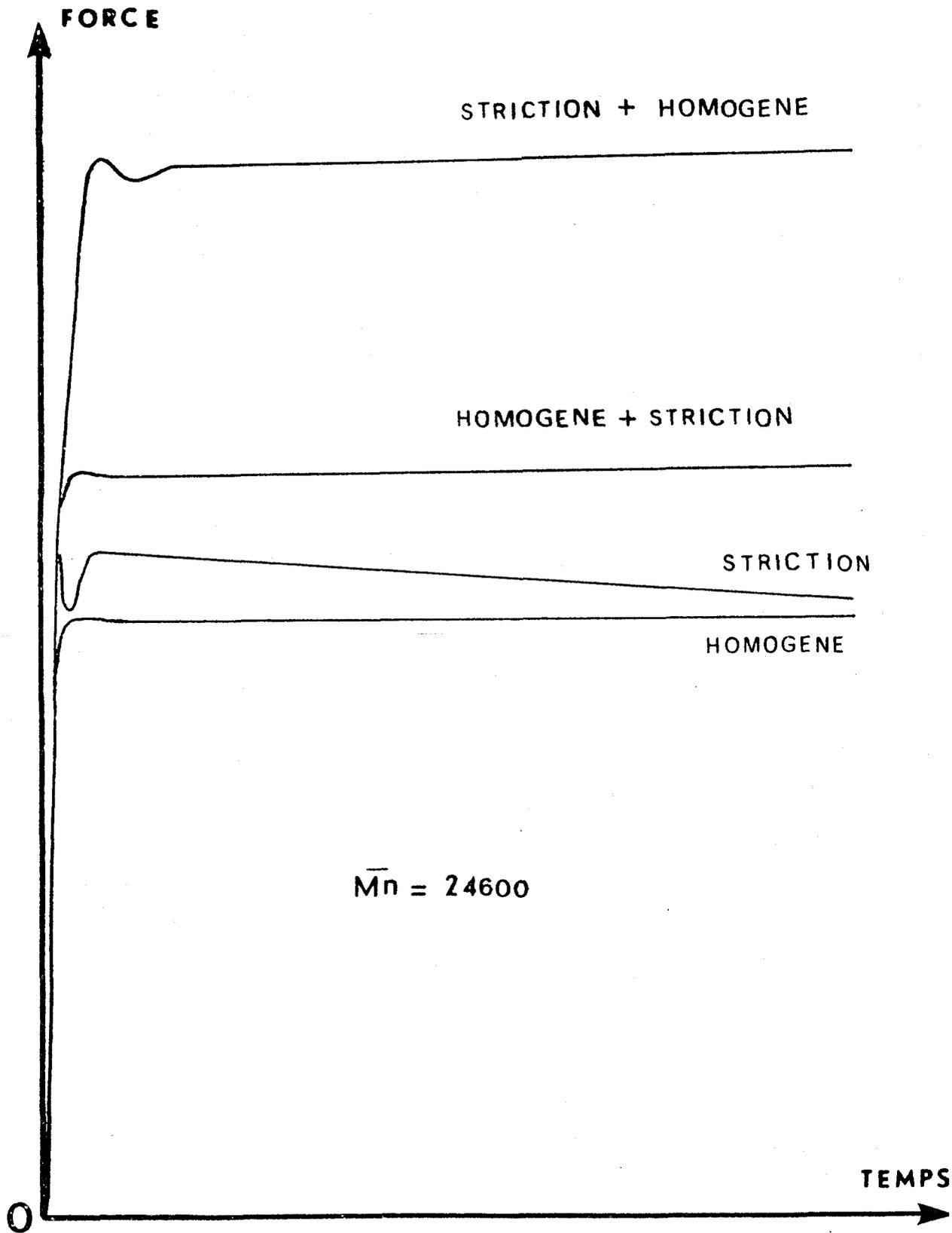


FIGURE 13

Thermogrammes obtenus pour chaque type de déformation dans le cas d'échantillons très déformés



4 - Mesure de la biréfringence d'étirement

Les mesures de biréfringence, toutes effectuées à température ambiante, sont réalisées à l'aide d'un microscope polarisant, ZEISS, équipé d'un compensateur EHRING HAUSS à lame de spath calcaire. Nous avons choisi ce compensateur en raison de son champ de mesure élevé, qui est de 133 ordres en lumière blanche et de 164 ordres pour la raie verte du mercure ($\lambda = 4811 \text{ \AA}$). Le compensateur mesure la différence de chemin optique δ lié à la biréfringence d'étirement Δn , selon la relation :

$$\Delta n = \frac{\delta}{e} \quad |26|$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon déformé.

L'erreur expérimentale portant sur la valeur de la biréfringence est de l'ordre de 1 %. Celle-ci peut atteindre 5 % pour de faibles biréfringences (inférieures à 0,01) car, dans ce cas, la raie de compensation est large, ce qui rend imprécis son repérage. Pour chaque échantillon, la valeur de la biréfringence correspond à la moyenne arithmétique de 3 mesures présentant une dispersion inférieure à 2 %.

Cette technique de mesure, contrairement à celle du réfractomètre d'ABBE, permet de caractériser des biréfringences élevées (supérieures à 0,2) sans qu'il soit nécessaire d'endommager l'échantillon. Par contre, le réfractomètre d'ABBE permet d'identifier aisément les trois indices de réfraction et donc de mettre en évidence des effets de biaxialité intervenant dans le plan perpendiculaire à l'axe de déformation. En respectant des conditions géométriques (Longueur utile/largeur > 4), cet effet est atténué et n'entâche guère les valeurs moyennes de la biréfringence d'étirement.

C H A P I T R E I I I

RESULTATS ET DISCUSSION

I - DEFORMATION HOMOGENE

1 - CARACTERISATION DES PARAMETRES MOLECULAIRES

Afin de définir les paramètres moléculaires des films de PET, nous avons caractérisé la variation de la biréfringence d'étirement (Δn) et de la contrainte de rétraction (σ), en fonction du taux de déformation homogène (λ_p). Nous avons porté sur la figure 14, pour chacune des viscosités examinées, la valeur de Δn en fonction de la représentation gaussienne ($\lambda_p^2 - 1/\lambda_p$) (relation |11|). Pour des viscosités $|\eta|$ supérieures à 0,75 ($\overline{Mn} = 24\ 600$), le nombre de chaînes élastiques actives reste sensiblement constant lors du processus de déformation homogène car Δn est proportionnelle à ($\lambda_p^2 - 1/\lambda_p$), jusqu'à des taux de déformation λ_p , voisins de 4,2. Pour ces indices de viscosité, les enchevêtrements sont suffisamment nombreux pour produire des noeuds physiques permanents. Pour des viscosités inférieures à 0,75, le concept de réseau perd progressivement de sa signification au fur et à mesure que la viscosité décroît. Le désenchevêtrement progressif des noeuds physiques provoque une diminution notable du nombre N de chaînes élastiques actives, pour des taux de déformation λ_p compris entre 1,5 et 2,5. Au-delà de cette valeur ($\lambda_p > 2,5$), nous observons à nouveau une augmentation rapide de Δn . Ceci, conformément à d'autres observations (41), s'explique par le fait que le polymère cristallise par effet d'orientation des chaînes, ce qui augmente le degré d'ordre au sein de l'échantillon et par conséquent les interactions intermoléculaires du matériau.

Nous avons porté sur la figure 15, la valeur de la contrainte de rétraction σ (force de rétraction par unité de section de l'échantillon déformé) en fonction de ($\lambda_p^2 - 1/\lambda_p$). Les courbes contrainte-déformation, obtenues pour une viscosité intrinsèque supérieure à 0,61, font apparaître les zones

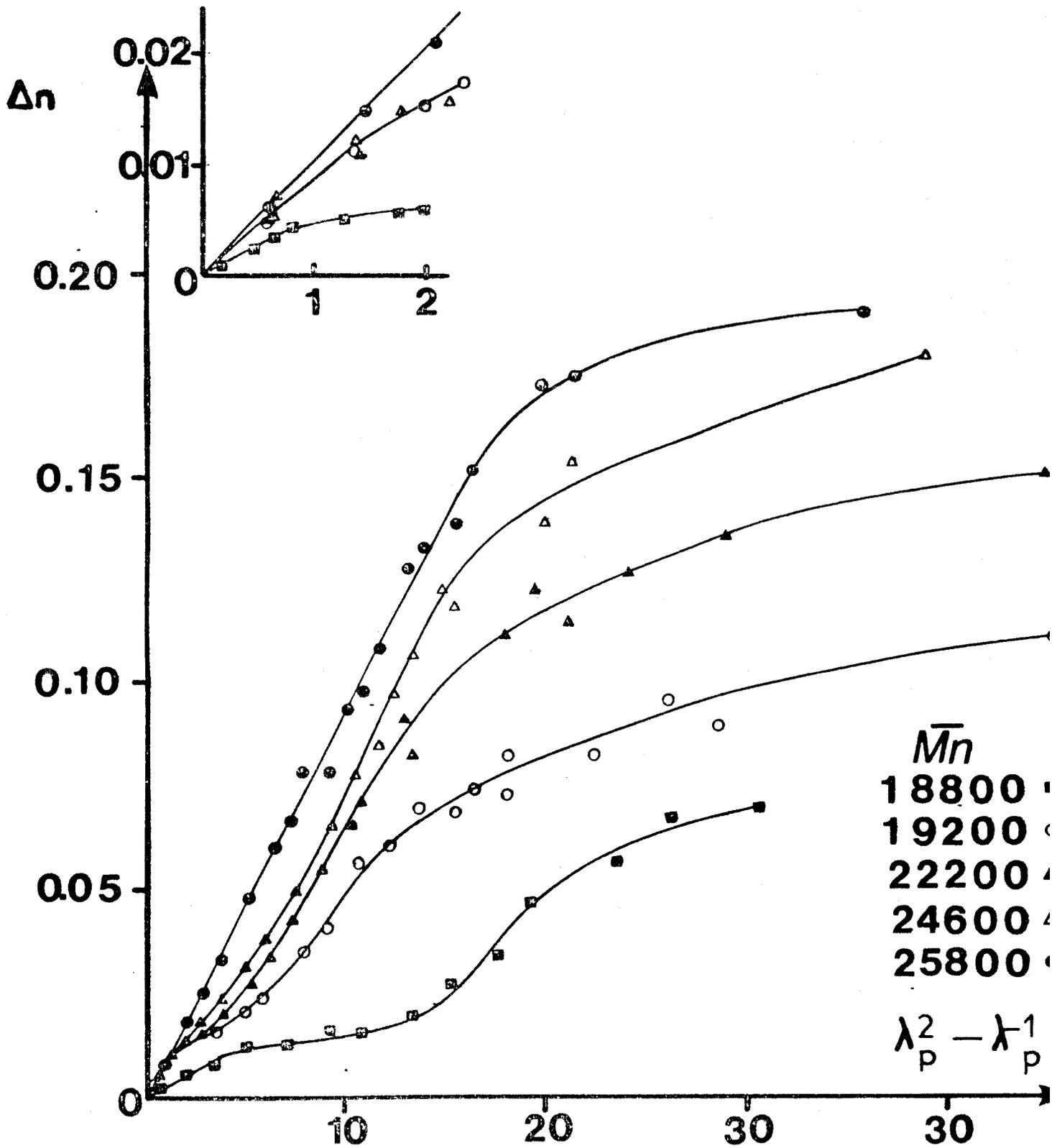


FIGURE 14

Variation de la biréfringence avec le paramètre gaussien lors d'une déformation homogène (à 80°C)

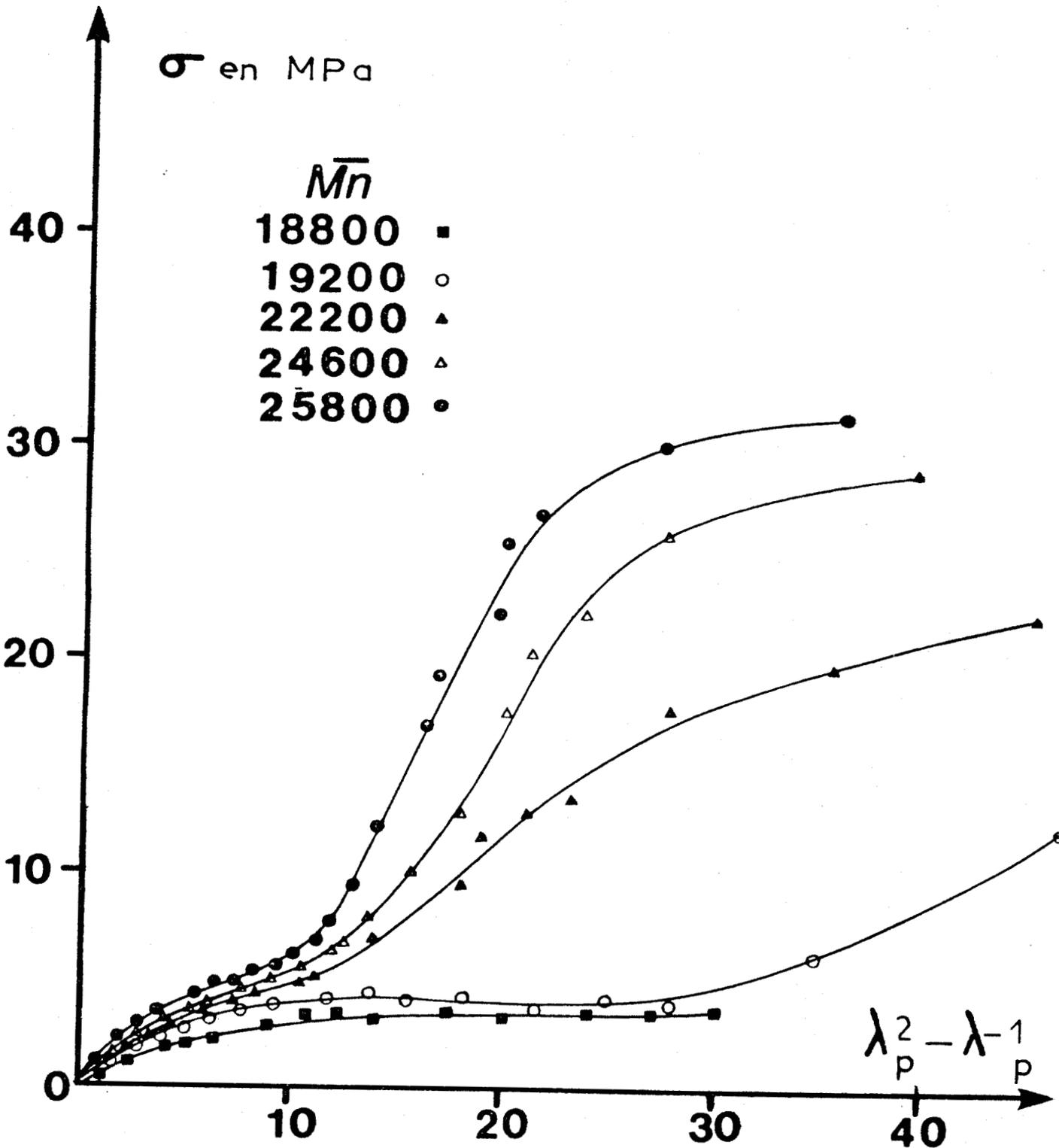


FIGURE 15

Variation de la contrainte de rétraction avec le paramètre gaussien lors d'une déformation homogène ($\bar{\alpha}$ 80°C)



caractéristiques d'un comportement caoutchoutique à savoir : la zone gaussienne jusqu'à un taux de déformation $\lambda_p = 2,5$, une zone phénoménologique de MOONEY-RIVLIN, puis une zone non gaussienne de grandes déformations qui marque la consolidation du matériau par effet de cristallisation. Les courbes correspondant à des viscosités plus faibles font cependant apparaître, dans la zone non gaussienne, une importante perturbation due à l'écoulement des chaînes. Celle-ci induit une orientation de chaînes non actives du polymère (augmentation de Δn) dont la contribution mécanique (σ) est quasiment négligeable. On peut souligner l'importante différenciation de comportement entre films de polyester de viscosités assez voisines, surtout après le seuil de cristallisation ($\lambda_p \approx 3$). Un tel comportement montre que la structure d'un thermoplastique ne peut être paramétrée par une seule grandeur physique.

Sur la figure 16, nous avons porté la variation de la biréfringence Δn en fonction de la contrainte de rétraction σ . Nous constatons que cette variation est sensiblement linéaire et varie peu avec la viscosité $|\eta|$ jusqu'à des taux de déformation λ_p voisins de 2,5, conformément à la relation |13| de KUHN et GRUN. La brusque augmentation de la biréfringence, à des taux de déformation plus élevés, est liée à la cristallisation dont l'amplitude et la cinétique dépendent plus étroitement de $|\eta|$. Ce processus s'accompagne d'une orientation importante des chaînes par suite de leur déformation, d'autant plus rapide que la viscosité $|\eta|$ est faible. Ainsi le désenchevêtrement rapide des chaînes de faible masse moléculaire facilite l'effet de cristallisation. Nous remarquons de plus que cette orientation reste limitée à des valeurs largement inférieures à $\Delta n_{\max} \approx 0,23$ alors que, pour des viscosités plus élevées, la formation plus dense de noeuds physiques favorise une orientation plus importante aux grandes déformations.

Les résultats, reportés sur les courbes (14) (15) (16) permettent de caractériser les paramètres moléculaires de la théorie statistique gaussienne dont les valeurs figurent dans le tableau 3.

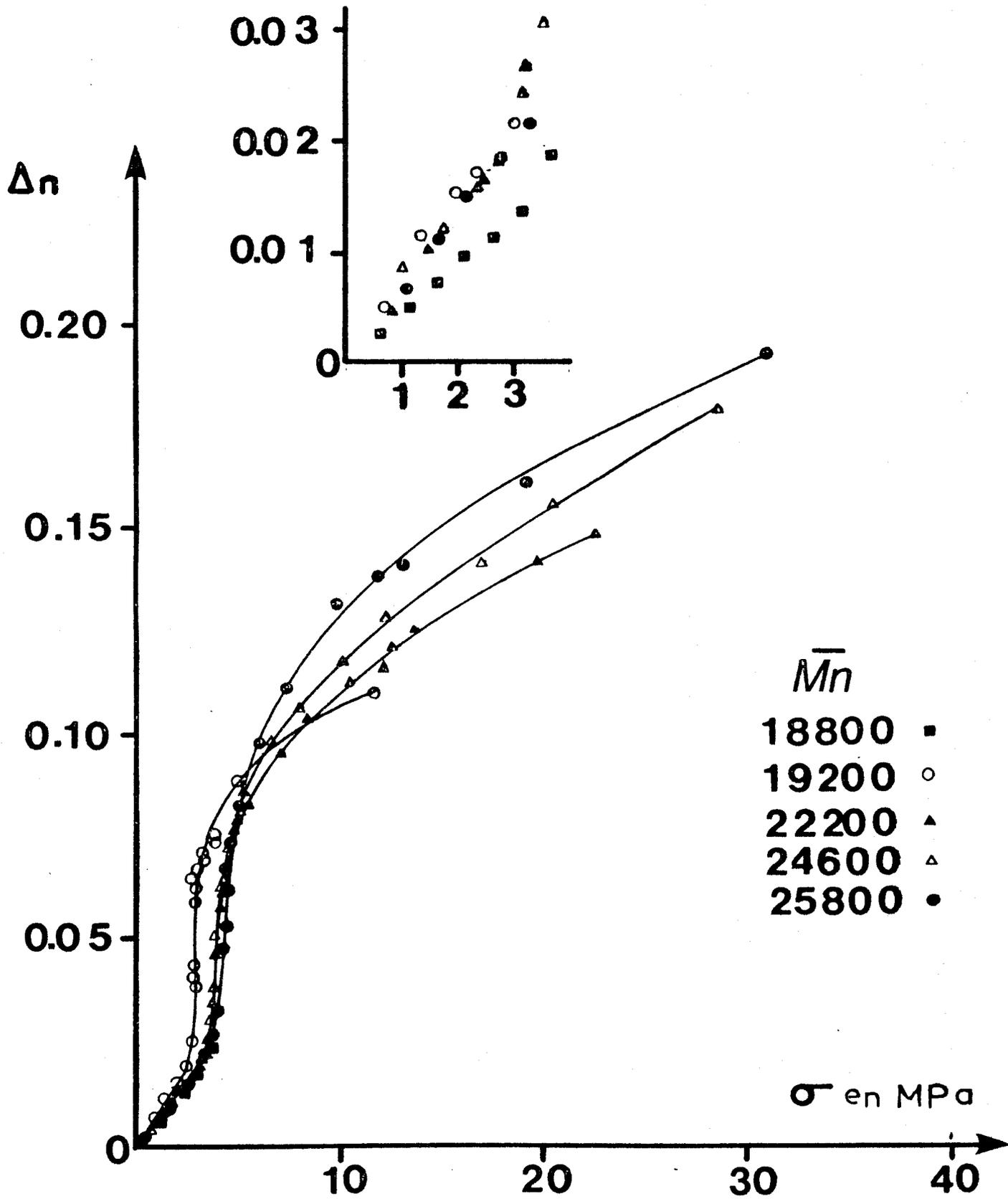


FIGURE 16

Variation du coefficient optique (SOC) lors d'une déformation homogène (à 80°C)

BUS
LILLE

$ \eta $ = viscosité intrinsèque	0,60	0,61	0,69	0,75	0,78
\overline{Mn} = masse molaire	18 800	19 200	22 200	24 600	25 800
\overline{N} = nombre de chaînes élastiques par m^3	$0,985 \cdot 10^{26}$	$2,052 \cdot 10^{26}$	$2,155 \cdot 10^{26}$	$2,462 \cdot 10^{26}$	$2,873 \cdot 10^{26}$
\overline{Mc} = masse moyenne en points d'enchevêtrements en g/mole	8 160	3 920	3 730	3 270	2 800
n = nombre de motifs monomères entre enchevêtrements	42,50	20,42	19,43	17,03	14,58
c = coefficient optique en $m^2 N^{-1}$	$4,95 \cdot 10^{-9}$	$7,63 \cdot 10^{-9}$	$6,73 \cdot 10^{-9}$	$6,63 \cdot 10^{-9}$	$6,53 \cdot 10^{-9}$
$(\alpha_1 - \alpha_2)$ = anisotropie du segment statistique en m^3	$1,35 \cdot 10^{-29}$	$2,08 \cdot 10^{-29}$	$1,83 \cdot 10^{-29}$	$1,80 \cdot 10^{-29}$	$1,78 \cdot 10^{-29}$
N_1 = nombre de motifs monomères dans un élément statistique	2,59	4,00	3,53	3,47	3,42
N_2 = nombre de segments statistiques entre points d'enchevêtrements	16,40	5,11	5,51	4,91	4,27

TABLEAU 3

Paramètres moléculaires des films de PET utilisés

Nous remarquons que l'augmentation de la masse moléculaire \overline{Mn} a pour conséquence d'augmenter le nombre de chaînes élastiques actives du réseau et donc de diminuer la masse moléculaire moyenne entre enchevêtrements (\overline{Mc}). Ce résultat est en accord avec ceux d'autres auteurs (42). De plus, elle a pour effet de diminuer légèrement le nombre de motifs monomères du segment statistique. Ceci met en évidence un accroissement de la mobilité de la chaîne avec la masse moléculaire \overline{Mn} .

Cependant ces résultats, malgré leur cohérence, montrent qu'il n'existe pas une corrélation très étroite entre la viscosité intrinsèque du polymère et sa structure. On peut s'en rendre compte notamment à l'examen des résultats concernant les polyesters de viscosité 0,60 et 0,61. Une connaissance plus approfondie de la structure polymère (notamment par GPC) permettrait de mieux apprécier les différents comportements qui ressortent du tableau 3.

2 - INFLUENCE DE LA CRISTALLISATION SUR L'ORIENTATION

Dans leur analyse des polymères semi-cristallins, certains auteurs (43), (44), (45), (46) ont décomposé la biréfringence totale en une somme de contributions dues aux zones amorphes et cristallines. Celle-ci est alors définie par l'expression :

$$\Delta n = (1-X_c) f_a \Delta_a^0 + X_c f_c \Delta_c^0 + \Delta f \quad |27|$$

avec :

$\Delta_a = (1-X_c) f_a \Delta_a^0$ représentant la biréfringence des zones amorphes orientées

$\Delta_c = X_c f_c \Delta_c^0$ celle des zones cristallines orientées et

Δ_f représente la biréfringence de forme qui dépend des différences d'indices de réfraction entre les deux phases, de la dimension des cristallites et du taux de cristallinité X_c .

DUMBLETON (47) a montré que la contribution de Δ_f peut, généralement, être négligée. Nous obtenons alors la relation :

$$\Delta n = (1-X_c) f_a \Delta_a^0 + X_c f_c \Delta_c^0 \quad |28|$$

où :

Δ_a^0 et Δ_c^0 représentent respectivement les biréfringences intrinsèques des zones amorphes et cristallines (correspondant à l'orientation maximale)

f_a et f_c les fonctions d'orientation des zones amorphes et cristallines.

DE VRIES (46) a proposé pour Δ_c^0 une valeur de 0,22 en accord avec de précédents travaux (47) et pour Δ_a^0 une valeur estimée de 0,20 (biréfringence maximale atteinte par un échantillon amorphe soumis à un étirement), ce qui conduit à l'expression suivante :

$$\Delta n = 0,20(1-X_c) f_a + 0,22 X_c f_c \quad |29|$$

Les fonctions d'orientation (fonctions d'HERMANN) sont définies par :

$$f_a = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad |30|$$

et

$$f_c = \frac{1}{2} \frac{3 \lambda_p^3}{2 + \lambda_p^3} - 1 \quad |31|$$

Pour le polyester de viscosité $|\eta| = 0,75$, nous avons caractérisé le taux de cristallinité en fonction de λ_p (48). Ces valeurs sont portées sur la figure 17. Des courbes (17) (11) et des équations |29| |31|, nous déduisons les valeurs figurant dans le tableau 4.

λ_p	X_c	f_c	$\frac{\Delta c}{X_c}$	Δn	$\frac{\Delta_a}{1 - X_c}$	f_a	σ en 10^6 pascals
2,00	0,0121	0,700	0,154	0,0225	0,0209	0,1045	3,00
2,19	0,0311	0,761	0,167	0,0280	0,0225	0,1125	3,35
2,55	0,0613	0,838	0,184	0,0380	0,0284	0,1420	3,85
2,61	0,1048	0,849	0,187	0,0415	0,0245	0,1225	4,00
2,81	0,1306	0,875	0,193	0,0490	0,0274	0,1370	4,35
3,00	0,1597	0,897	0,197	0,0600	0,0339	0,1695	4,75
3,29	0,1911	0,920	0,202	0,0775	0,0480	0,2400	5,70
3,50	0,2097	0,933	0,205	0,0940	0,0645	0,3225	6,80
3,75	0,2226	0,945	0,208	0,1115	0,0839	0,4195	8,45
4,00	0,2323	0,955	0,210	0,1275	0,1025	0,5125	10,40
4,25	0,2387	0,962	0,212	0,1375	0,1141	0,5707	13,60
4,50	0,2435	0,968	0,213	0,1450	0,1231	0,6156	17,40
4,75	0,2484	0,973	0,214	0,1515	0,1308	0,6542	21,70
5,00	0,2532	0,976	0,215	0,1580	0,1387	0,6934	25,20
6,32	0,2583	0,989	0,217	0,1800	0,1671	0,8356	28,45

TABLEAU 4

Contribution de chaque phase à l'orientation

Afin de mettre en évidence les contributions intrinsèques de chaque phase (amorphe ou cristalline), nous avons porté sur les courbes 18 et 19 la variation de

$\frac{\Delta_a}{1 - X_c}$ et $\frac{\Delta_c}{X_c}$ en fonction de $(\lambda_p^2 - 1/\lambda_p)$.



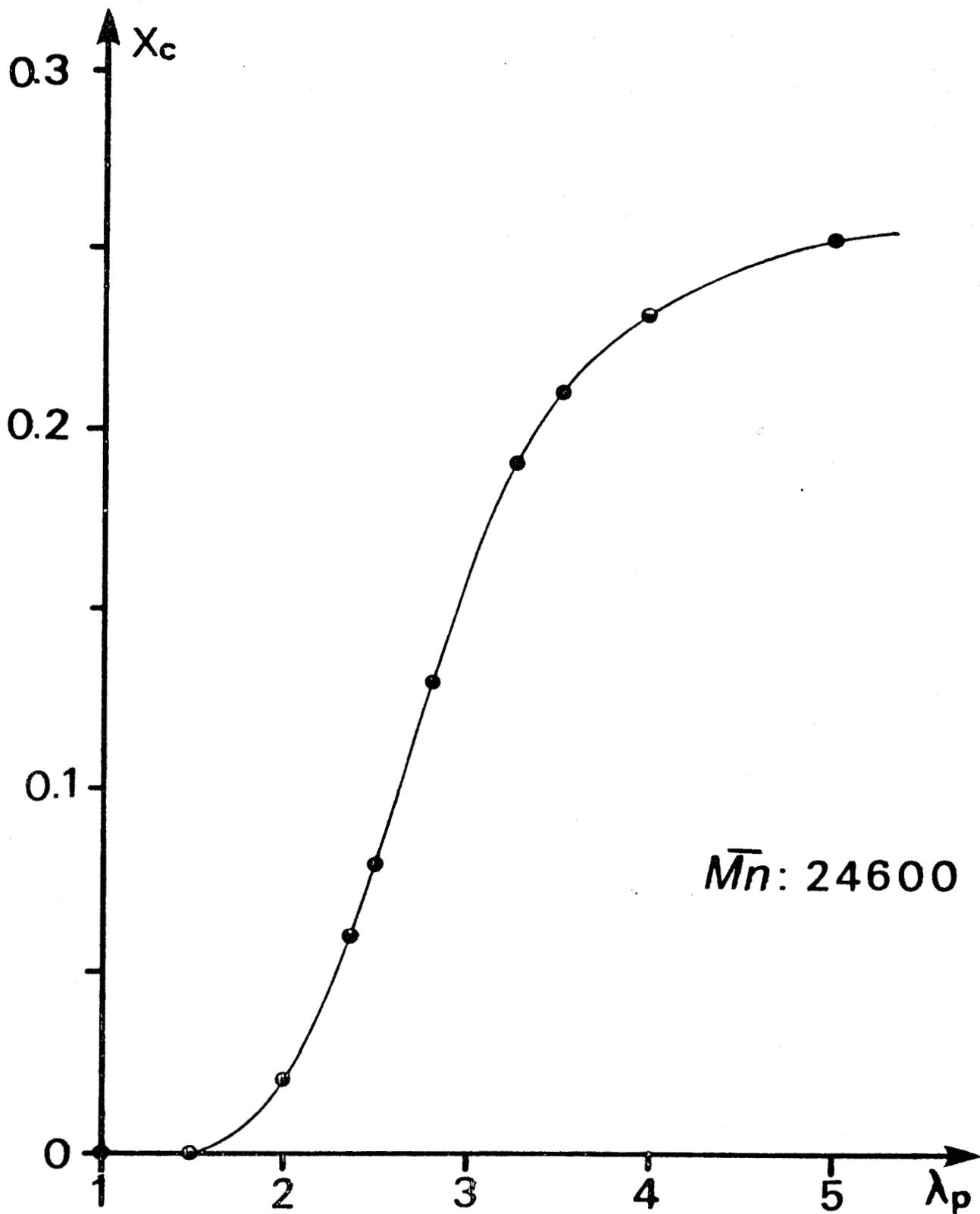


FIGURE 17

Variation du taux de cristallinité en fonction du
taux d'élongation

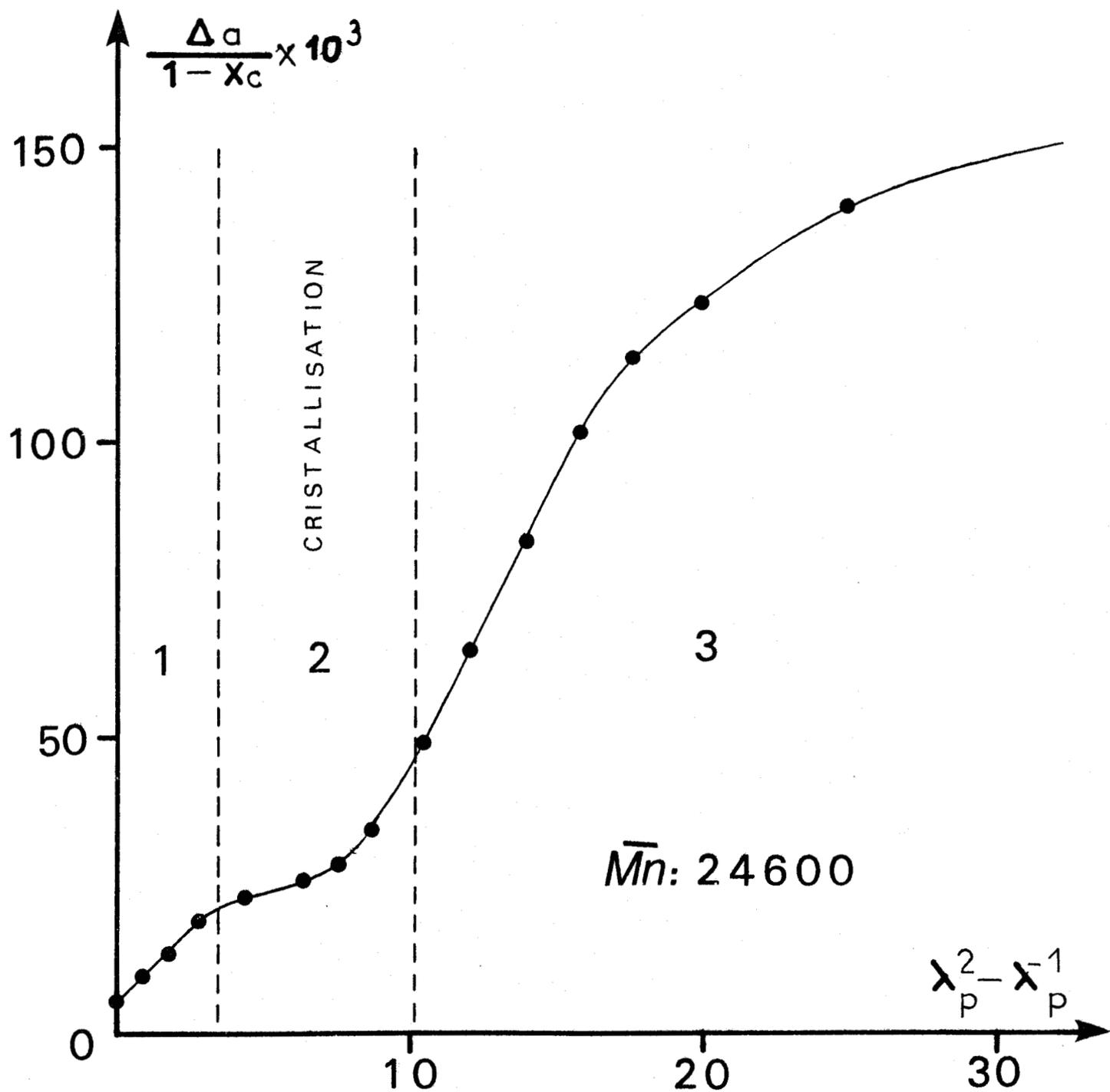


FIGURE 18

Evolution de la contribution intrinsèque de la phase amorphe avec le paramètre gaussien lors d'une déformation homogène (à 80°C)

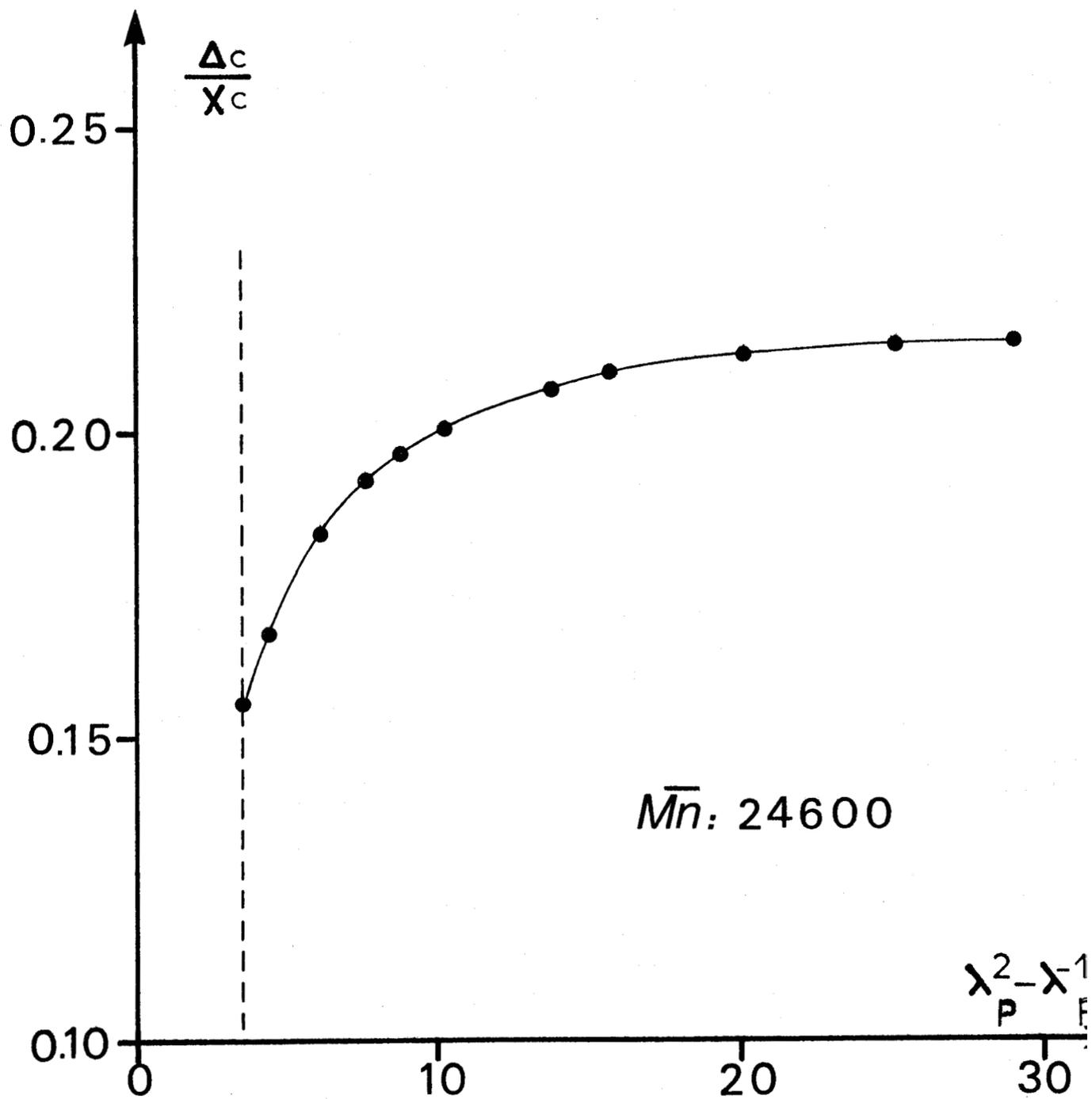


FIGURE 19

Evolution de la contribution intrinsèque de la phase cristalline avec le paramètre gaussien lors d'une déformation homogène (à 80°C)

Nous constatons que, mise à part la zone (2) de cristallisation, le comportement optique de la phase amorphe obéit sensiblement à la description gaussienne. On peut considérer que, dans les zones (1) et (3) le nombre de chaînes amorphes par unité de volume reste constant conformément à cette description. La différence de pente peut être corrélée à la formation de noeuds physiques dans la zone amorphe. La contribution de la phase cristalline approche rapidement de sa valeur intrinsèque $\Delta_c^0 = 0,22$ (figure 19).

Par contre l'examen de la figure 20 montre que le coefficient optique ne reste pas constant dans toute la plage explorée. Cette situation reflète un écart sensible entre le comportement optique et le comportement mécanique du matériau.

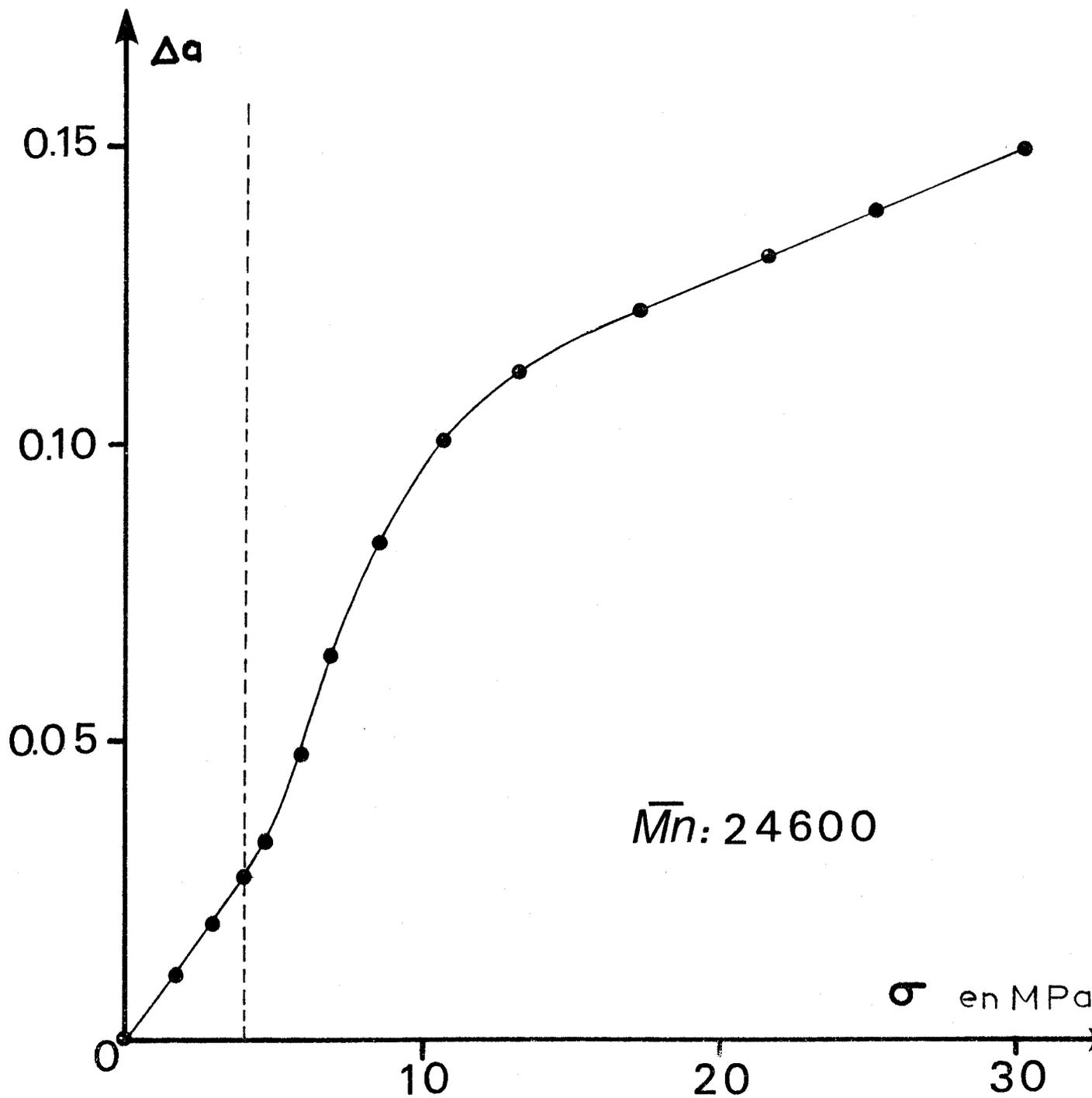
3 - PROPRIETES ULTIMES

Nous avons déformé à 1 mm/mn, pour chacune des viscosités étudiées, trois échantillons à leur limite d'extension. Chacune des valeurs reportées dans le tableau 5 correspond à la moyenne arithmétique des résultats obtenus sur les trois échantillons, avec une dispersion maximale de 5 %.

$ \eta $	\overline{Mn}	λ_p	Δn	σ en 10^6 pascals	$\Delta n/\sigma$
0,61	19 200	6,83	0,111	12,00	$9,24 \cdot 10^{-9}$
0,69	22 200	6,81	0,149	22,52	$6,64 \cdot 10^{-9}$
0,75	24 600	6,32	0,180	28,45	$6,31 \cdot 10^{-9}$
0,78	25 800	6,06	0,191	31,04	$6,15 \cdot 10^{-9}$

TABLEAU 5

Conditions aux limites de déformation pour $T = 80^\circ\text{C}$



$\bar{M}_n: 24600$

σ en MPa



FIGURE 20

Variation du coefficient optique (SOC) correspondant à la contribution intrinsèque de la phase amorphe lors d'une déformation homogène (à 80°C)

Nous constatons une diminution du taux limite de déformation λ_p avec l'augmentation de la masse moléculaire \overline{Mn} . Celle-ci s'explique par l'accroissement du nombre d'enchevêtrements du réseau avec la viscosité $|\eta|$ (par unité de volume) qui induit aussi une augmentation de la contrainte de rétraction. Ces observations corroborent le concept de réseau développé par WARD (38). Aux masses moléculaires élevées, l'orientation des chaînes est plus importante et approche la valeur limite de 0,22 définie par d'autres auteurs. Mais aux faibles valeurs de \overline{Mn} , un désenchevêtrement non négligeable permet d'expliquer les faibles valeurs de Δn et de σ . Il est donc intéressant de constater que, malgré les masses moléculaires peu élevées qui caractérisent ce type de polyester et malgré la très faible vitesse de déformation développée dans cette étude, le concept de réseau est assez cohérent et permet de dégager sans ambiguïté les paramètres moléculaires qui caractérisent la structure des échantillons.

II - DEFORMATION PLASTIQUE

A - CARACTERISATION DE LA STRICTION

1 - Etude des courbes dynamométriques

Nous avons porté sur la figure 21 les courbes dynamométriques, correspondant aux quatre viscosités étudiées, en déformation plastique à 20°C. A l'aide de ces courbes nous avons défini les différents paramètres caractéristiques de ce mode de déformation qui figurent dans le tableau 6.

Viscosité $ \eta $	Contrainte de Yield en 10^6 Pascals	Contrainte de propagation pour la section de la striction en 10^6 Pascals	Contrainte de propagation pour la section initiale 10^6 Pascals	Contrainte de rupture en 10^6 Pascals
0,61	49,36	129,87	34,48	135,71
0,69	50,87	136,09	35,34	169,28
0,75	52,07	139,86	34,48	208,28
0,78	55,01	154,44	35,95	233,33

TABLEAU 6

Contraintes caractéristiques de la déformation à 20°C

Etant donné que ces mesures sont essentiellement comparatives et par souci de simplification, la contrainte de YIELD est calculée à partir de la section initiale de l'échantillon, tandis que les contraintes de propagation et de rupture sont déterminées à partir de la section active de la striction. Nous avons également calculé la contrainte de propagation par rapport à la section initiale de l'échantillon étant donné que la section active liée à la striction n'est guère facile à calculer. Les effets de masse moléculaire, sur la déformation

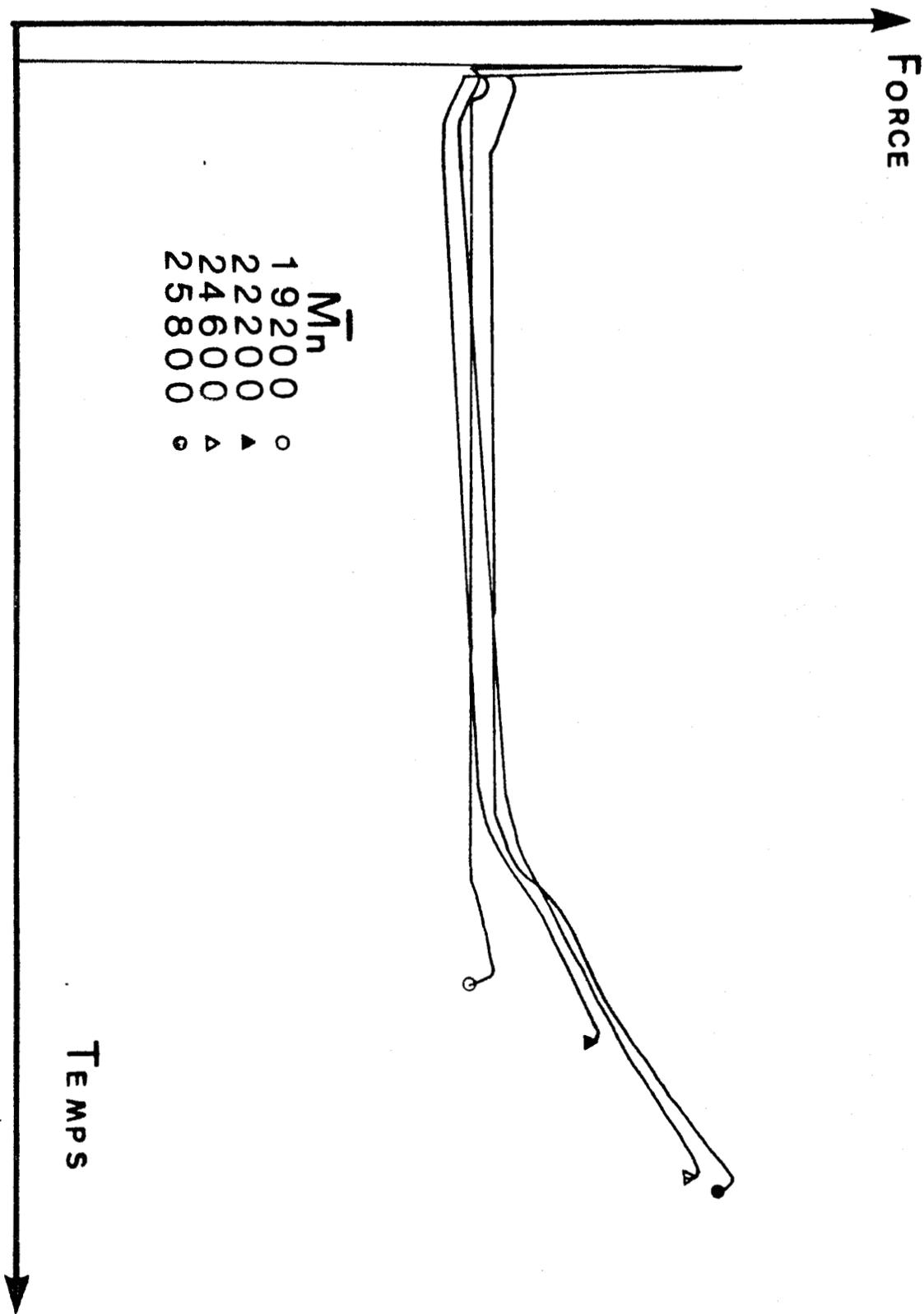


FIGURE 21

Courbes dynamométriques enregistrées lors
d'une déformation plastique à 20°C



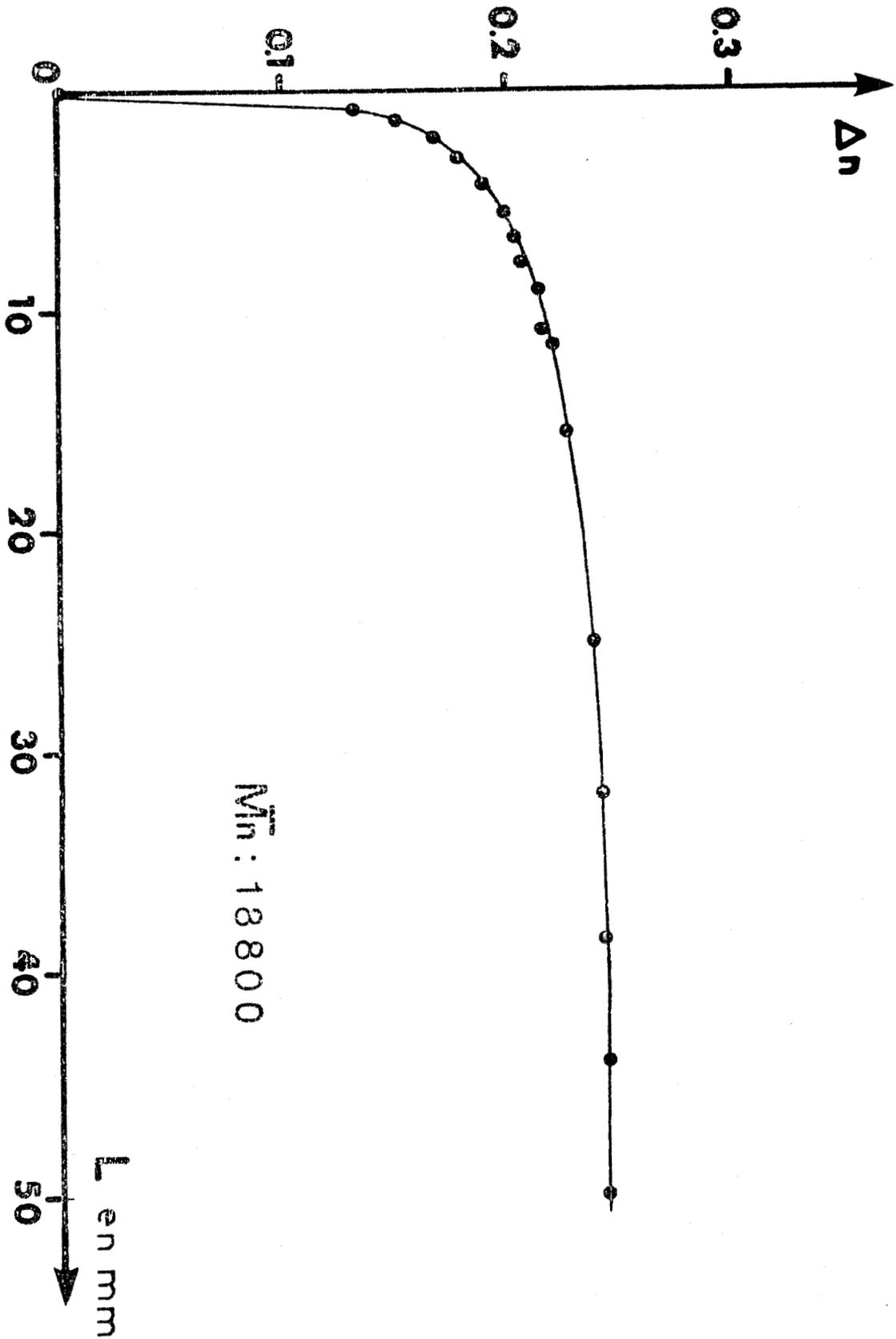
plastique, semblent être moins importants que ceux observés en déformation homogène. Nous constatons une sensible augmentation de la contrainte de YIELD et de celle de propagation avec la masse moléculaire, alors que cette variation est plus prononcée dans le cas de la contrainte de rupture. On peut supposer que ces effets résultent d'une augmentation avec la masse moléculaire du nombre d'enchevêtrements par unité de volume, ce qui entraîne un durcissement plus important du matériau lorsque $|\eta|$ augmente. Une telle hypothèse permettrait d'appuyer les notions de réseau macromoléculaire avancées par WARD (38).

2 - Zone de propagation de la striction

Nous avons effectué cette étude sur des échantillons de viscosité $|\eta| = 0,60$. Sur la figure 22, nous avons porté la variation de la biréfringence, mesurée dans la partie médiane de la zone de striction, en fonction de la longueur de striction ΔL entre épaules de propagation. Nous constatons que la biréfringence augmente très rapidement dans la zone d'initiation de la striction ($\Delta L < 15$ mm) puis elle se stabilise à une valeur $\Delta n_N = 0,245$. L'instabilité plastique, qui est à l'origine de la striction, provoque une déformation instantanée importante ($\lambda_N \approx 2,5$ avec $\Delta n_N \approx 0,130$) qui se développe dans une zone de "maturation" jusqu'à une valeur d'équilibre.

Sur la figure 23, nous avons tracé la variation de la contrainte de rétraction σ en fonction de la longueur de striction ΔL . Nous constatons un comportement similaire à celui exprimé par la figure 22, c'est-à-dire une augmentation rapide de σ pour de faibles longueurs de striction ($\Delta L < 15$ mm) suivie d'une stabilisation à une valeur limite ($\sigma \approx 21,6 \cdot 10^6$ Pascals).

La figure 24 représente la variation de la biréfringence Δn en fonction de la contrainte de rétraction σ .



$M_n : 18800$

FIGURE 22

Variation de la biréfringence avec la longueur de propagation de la striction (distance en épaules)



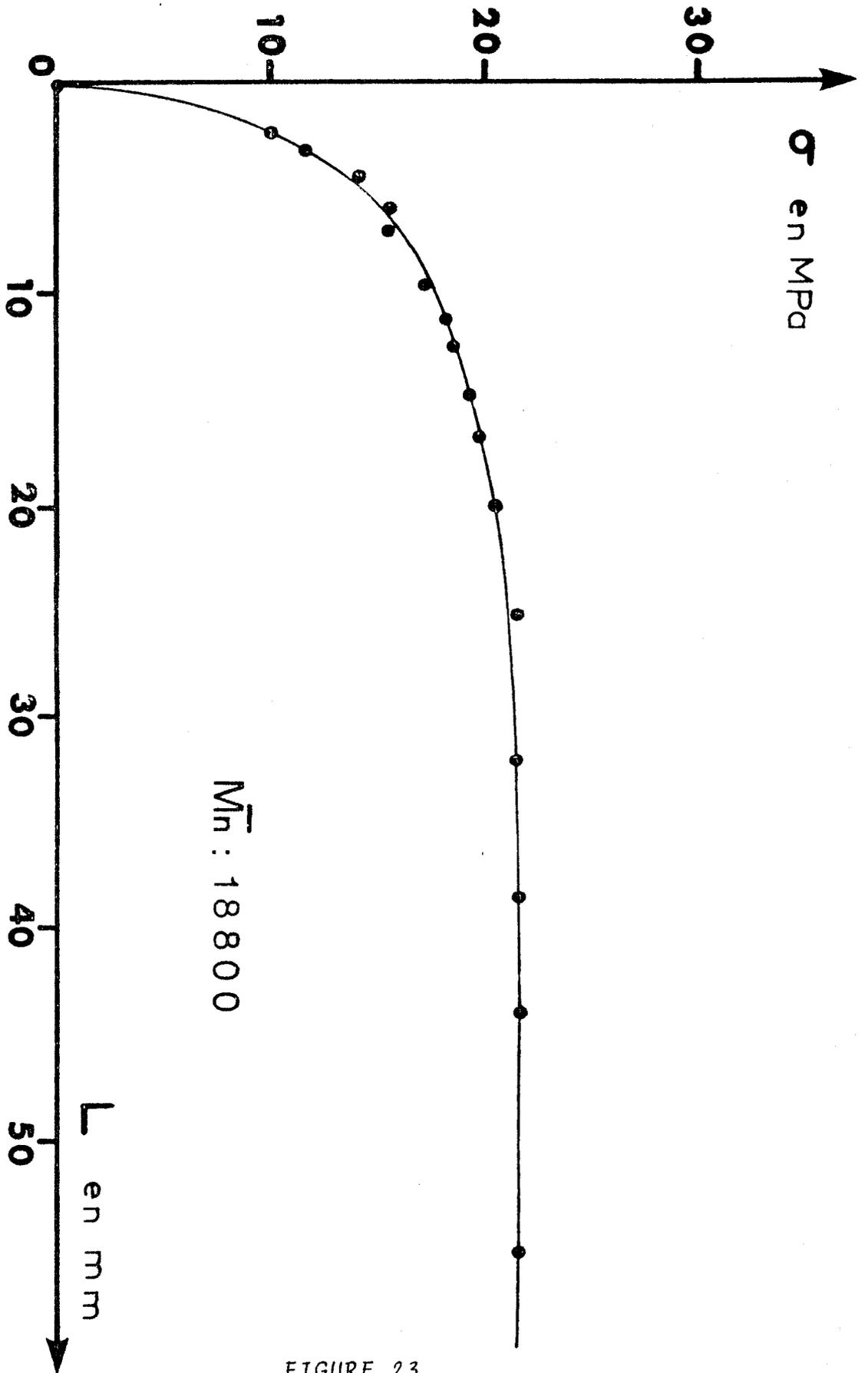


FIGURE 23

Variation de la contrainte de rétraction avec la longueur de propagation de la striction (distance en épaules)



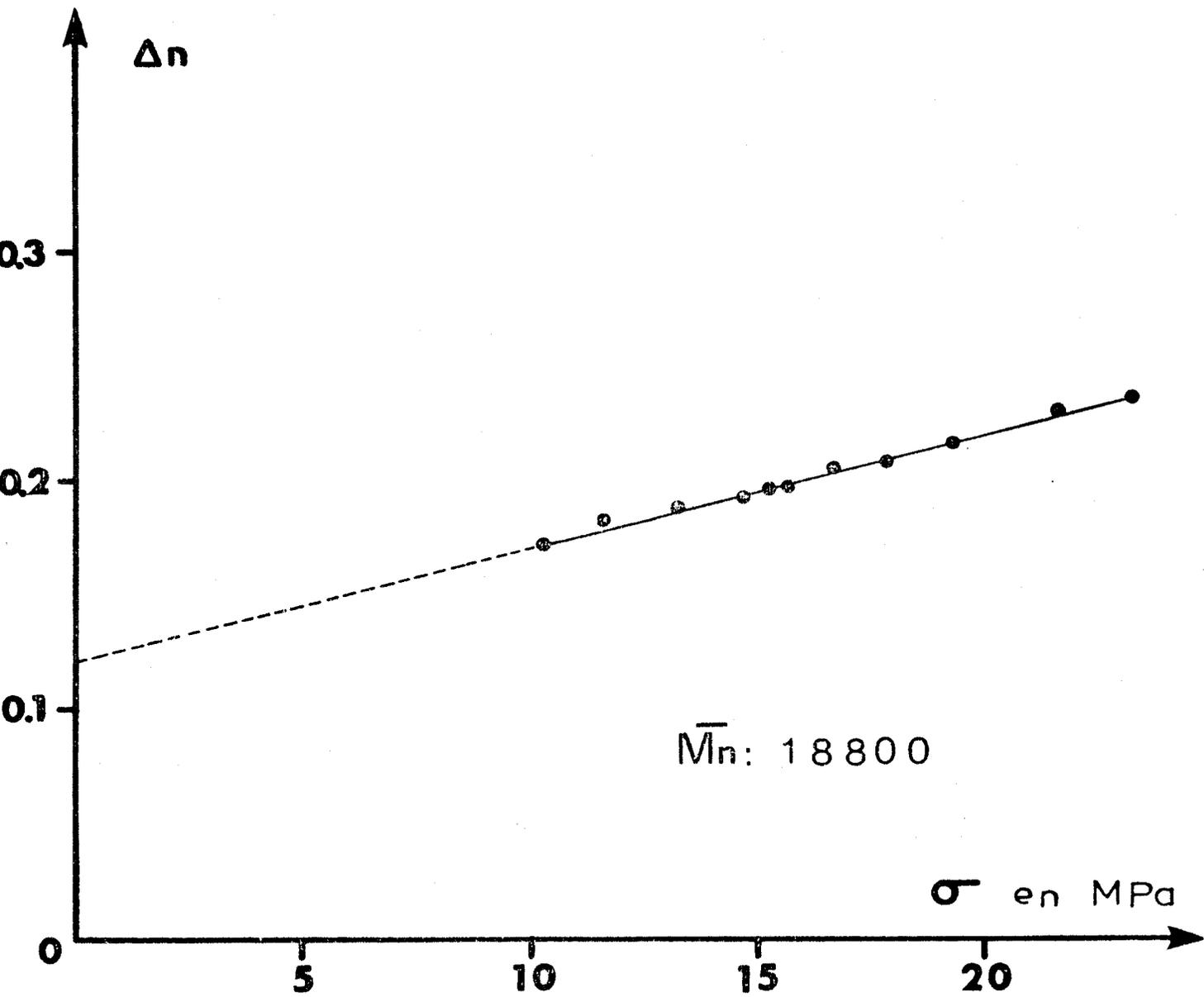


FIGURE 24
Variation du coefficient optique (SOC) lors
d'une d eformation plastique   20 C



Cette variation est linéaire et sa pente est comparable à celle obtenue en déformation homogène à 80°C ($5 \cdot 10^{-9} \text{N}^{-1} \text{m}^2$), bien que, pour le mode de déformation plastique, on ne puisse a priori appliquer le modèle gaussien. Il semble donc que l'instabilité plastique déclenche des processus de mouvements coopératifs à l'échelle moléculaire (dans la phase d'initiation) qui se prolongent en mécanismes à l'échelle macromoléculaire (dans la phase de "maturation"). Une étude ultérieure devrait permettre de préciser l'influence de la structure initiale du matériau sur les paramètres moléculaires qui se dégagent de ce mode de déformation. En particulier, il serait intéressant de vérifier si le concept de chaîne macromoléculaire peut traduire de tels mécanismes.

3 - Propriétés ultimes

Dans cette étude nous avons déformé, à 20°C, une série de 3 échantillons pour chaque viscosité du polyester. Les résultats, reportés dans le tableau 7, représentent la moyenne arithmétique des valeurs obtenues pour ces trois échantillons, avec une dispersion inférieure à 5 %.

viscosité $ \eta $	λN	biréfringence (Δn)	contrainte de rétraction (σ) en 10^6 Pascals	rapport $\Delta n/\sigma$ différent de c
0,61	4,39	0,234	17,98	13,01
0,69	4,29	0,230	16,59	13,89
0,75	4,13	0,225	17,28	13,13
0,78	4,12	0,217	15,82	13,70

TABLEAU 7

Conditions ultimes pour la déformation à 20°C

On constate que le taux naturel de déformation, λ_N , diminue avec l'augmentation de masse moléculaire. Ce résultat peut être interprété en termes de nombre effectif de noeuds physiques, pouvant se former, lors de la déformation. Un résultat similaire est obtenu par FOOT et WARD (42) qui constatent qu'une diminution de la température ou qu'une augmentation de masse moléculaire provoque une réduction du taux naturel d'étirage. La biréfringence, pour les quatre viscosités est supérieure à celle déterminée par WARD (49)

($\Delta n_{\max} = 0,212$), mais elle est de l'ordre de grandeur de celle mesurée par FOOT (42) ($\Delta n_{\max} = 0,235$). Celle-ci décroît légèrement avec l'augmentation de la masse moléculaire ce qui reflète davantage la diminution du taux d'élongation de la chaîne qu'une modification du mécanisme d'orientation.

De même, la contrainte de rétraction varie peu avec la masse moléculaire. Elle est du même ordre que celle obtenue en déformation homogène et, à l'exception de la viscosité $|\eta| = 0,61$, on constate qu'elle est inférieure à cette dernière. Cette différence peut être reliée au taux limite de déformation qui, dans le cas de la striction, est beaucoup plus faible que celui atteint en déformation homogène. Si on compare les contraintes de rétraction en déformation homogène et en déformation plastique, aux mêmes taux de déformation, on s'aperçoit que la première est légèrement plus faible. Par contre, on peut remarquer que, dans le mode plastique, la contrainte de rétraction est nettement plus faible que celle qui apparaît lors de la propagation de la striction sur la courbe dynamométrique (tableau 6). Cette différence importante peut avoir deux origines : une composante élastique réversible lors de la propagation de la striction, une composante non réversible résultant des interactions intermoléculaires.

Malgré des similitudes entre les deux modes de déformation, évoquées dans la première partie de cette étude, des particularités fondamentales les différencient également. On peut notamment évoquer le rôle des chaînes à courte séquence qui ont une contribution optique non négligeable. Ainsi le rapport $\Delta n/\sigma$ est plus élevé en déformation plastique qu'en

déformation homogène comme le témoignent les résultats des tableaux 5 et 7. D'autres particularités résultent des différences de mobilité moléculaire (intensité des interactions intermoléculaires) lors du processus de déformation.

B - INFLUENCE DE LA PREORIENTATION OU PREDEFORMATION

Nous définissons respectivement par λ_p , λ_N , le taux de prédéformation homogène ($T = 80^\circ\text{C}$) initial et le taux de déformation plastique résiduel. Les biréfringences Δn , Δn_p , Δn_N , représentent respectivement la biréfringence globale et celles induites en déformation homogène et plastique, soit $\Delta n = \Delta n_p + \Delta n_N$.

Les figures 25 et 26 représentent les variations du taux de déformation globale λ ($\lambda = \lambda_N \lambda_p$) et du taux de déformation plastique λ_N en fonction du taux de préorientation λ_p .

On constate que, pour l'ensemble des viscosités étudiées, nous observons une loi de comportement empirique linéaire :

$$\lambda = a \lambda_p + b \quad |32|$$

soit

$$\lambda_N = a^* + \frac{b}{\lambda_p} \quad |33|$$

Nous avons porté dans le tableau 8 l'ensemble des relations établies pour les différentes viscosités du PET.

viscosité	0,60	0,61	0,69	0,75	0,78
λ_N	$1,5 + \frac{2}{\lambda_p}$	$0,90 + \frac{2,7}{\lambda_p}$	$0,75 + \frac{2,75}{\lambda_p}$	$0,53 + \frac{2,9}{\lambda_p}$	$0,47 + \frac{2,9}{\lambda_p}$
λ_p max pour $\lambda_N \rightarrow 1$	non défini	27	11	6,17	5,47

TABLEAU 8

Expressions de λ_N pour chacune des viscosités étudiées

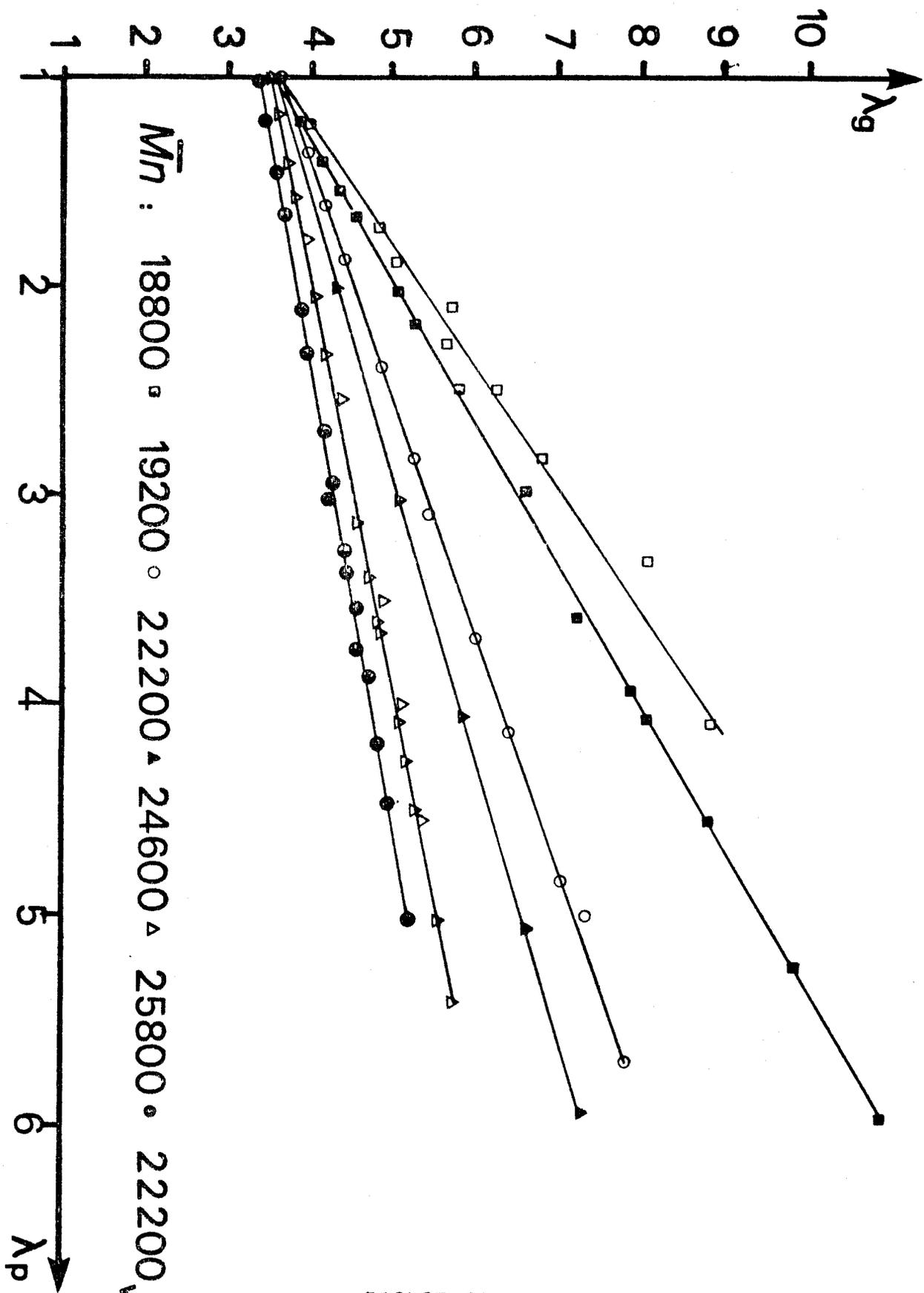


FIGURE 25

Variation du taux de déformation globale avec le taux de préorientation



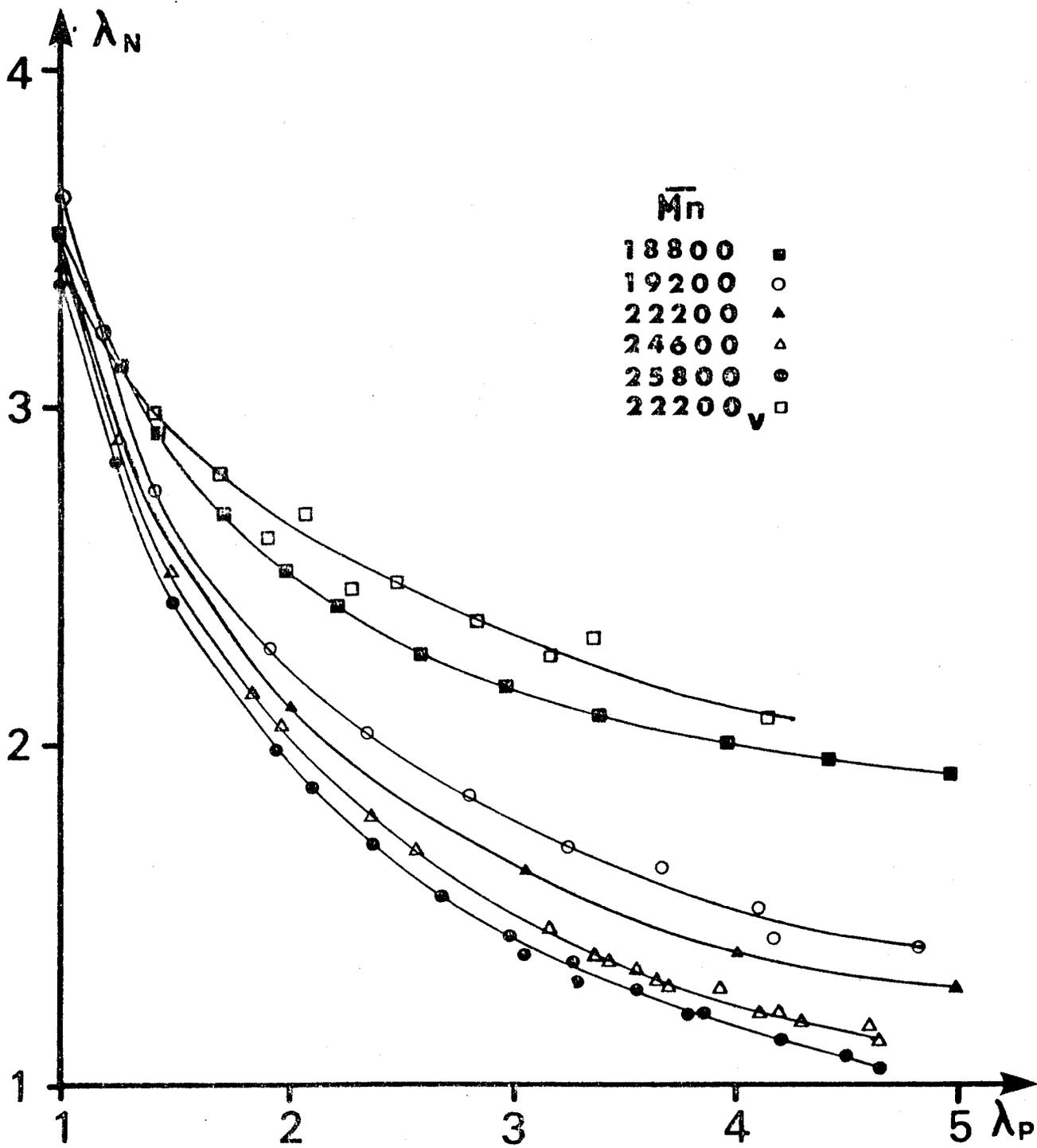


FIGURE 26

Variation du taux de déformation plastique
avec le taux de préorientation



A l'exception de $|\eta| = 0,60$, nous constatons que a^* est inférieur à l'unité, ce qui implique que λ_p ne dépasse pas une valeur limite correspondant à la rupture de l'échantillon. Cette limite est obtenue pour $\lambda_N = 1$ et on remarque que la valeur la plus faible de λ_p max est celle correspondant à la viscosité la plus élevée soit $|\eta| = 0,78$. Pour des viscosités inférieures à $|\eta| = 0,61$, la faible masse moléculaire des chaînes permet d'expliquer leur désenchevêtrement pendant la phase de préorientation et ainsi une relation empirique comportant une valeur $a^* > 1$ implique une limite expérimentale non définie pour λ_p . Dans ce cas, le réseau polymérique ne peut se former par consolidation des noeuds physiques ou par formation de nodules semi-cristallins. Par conséquent, la phase ultérieure de déformation plastique "mémorise" peu l'état de prédéformation initial et le taux de déformation plastique λ_N résiduel tend vers une limite constante, aux valeurs élevées de λ_p . Le concept de réseau est ici moins apparent malgré que l'on peut s'interroger sur le fait que les paramètres moléculaires définissant la striction (ou sa "maturation") soient du même ordre de grandeur que ceux qui se dégagent des films de PET à viscosité plus élevée. Lorsque, la viscosité $|\eta|$ est plus grande, le réseau polymère se constitue par suite de la formation de noeuds physiques, limitant l'extensibilité maximale des chaînes actives lors de la déformation homogène. Dans ce cas, on constate que λ_p tend vers une valeur limite finie d'autant plus petite que la viscosité $|\eta|$ est plus grande (en conformité avec la notion de masse critique). Par conséquent la déformation plastique résiduelle devient de plus en plus faible, ce qui implique que sa contribution diminue lorsque λ_p croît. Ainsi, pour des viscosités élevées, nous rejoignons sensiblement les conclusions d'autres auteurs (41) (42) qui admettent que le produit $\lambda_N \lambda_p$ reste sensiblement indépendant de λ_p . Dans cette optique, les contributions homogène et plastique sont additives et conduisent à un réseau final défini essentiellement par le taux d'enchevêtrements initial (ou la viscosité $|\eta|$).

On peut dégager les mêmes conclusions de la figure 26, représentant la variation de λ_N (taux naturel d'étirage) en fonction de λ_p . Nous remarquons que, lorsque la viscosité $|\eta|$ est élevée, λ_N tend vers 1 pour $\lambda_p > 5$: le réseau polymère a donc atteint une valeur limite réduisant considérablement la contribution due à la déformation plastique. Par contre pour $|\eta| = 0,60$, le taux de déformation plastique est très supérieur à l'unité pour $\lambda_p > 5$.

Nous avons porté sur les figures 27, 28 et 29 respectivement les variations de la contrainte de rétraction σ , les biréfringences totale Δn (homogène + plastique) et d'origine plastique Δn_N ($\Delta n_N = \Delta n - \Delta n_p$) en fonction du taux de prédéformation λ_p . Nous constatons, pour des valeurs de $\lambda_p < 2,5$, que les contraintes de rétraction et la biréfringence Δn sont peu sensibles à la viscosité initiale du polymère. Dans cette plage de mesure, le taux de déformation plastique est assez important et sa contribution est moins dépendante de la viscosité $|\eta|$. Par contre, des écarts très prononcés se manifestent aux taux de déformation homogène important ($\lambda_p > 3$). L'orientation et la déformation des chaînes atteignent une valeur sensiblement constante lorsque $|\eta| = 0,61$ alors que pour $|\eta| = 0,78$ le réseau continue à s'orienter et à se déformer par suite des noeuds physiques permanents qui se sont formés lors du processus de déformation homogène. Il apparaît que la phase de déformation homogène met en évidence les caractéristiques moléculaires des différents échantillons examinés, alors que la contribution d'origine plastique soit assez peu sensible à la masse moléculaire initiale du polymère (courbe Δn_N fonction de λ_p). On peut d'autre part remarquer que le paramètre macroscopique λ_p ne reflète pas de façon très précise l'état de déformation des chaînes à l'échelle microscopique, d'autant plus que la viscosité intrinsèque du polymère est faible et donc que le fluage entre chaînes est prononcé. Par contre lorsque la densité de noeuds physiques devient importante les mécanismes moléculaires, qui se développent, s'apparentent davantage au principe de déformation affine. Pour mieux traduire la structuration du matériau à l'échelle microscopique, il nous a paru plus opportun de porter l'ensemble des résultats précédents en fonction de la biréfringence initiée par prédéformation homogène (Δn_p).

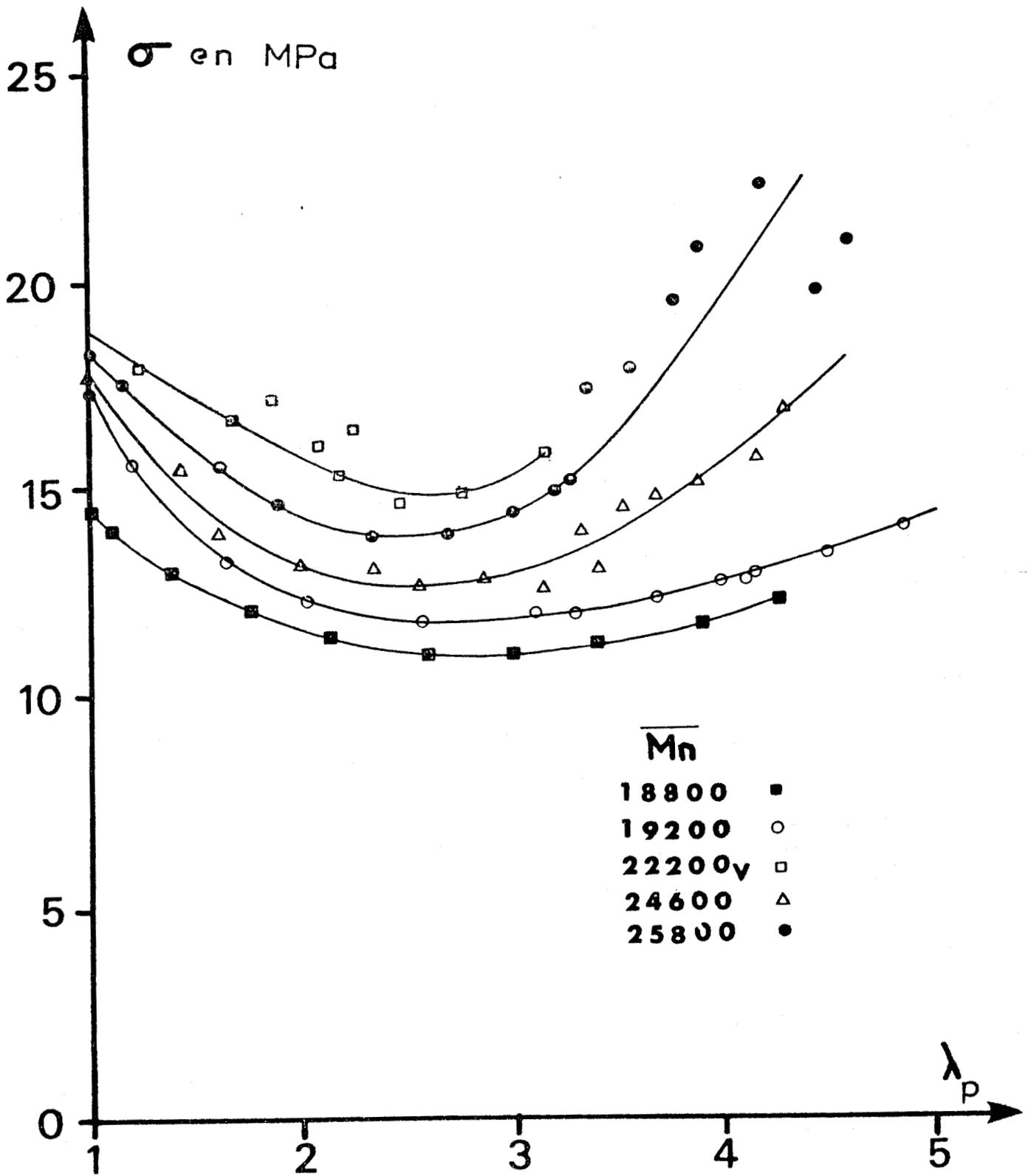


FIGURE 27

Variation de la contrainte de rétraction avec le taux de prédéformation λ_p



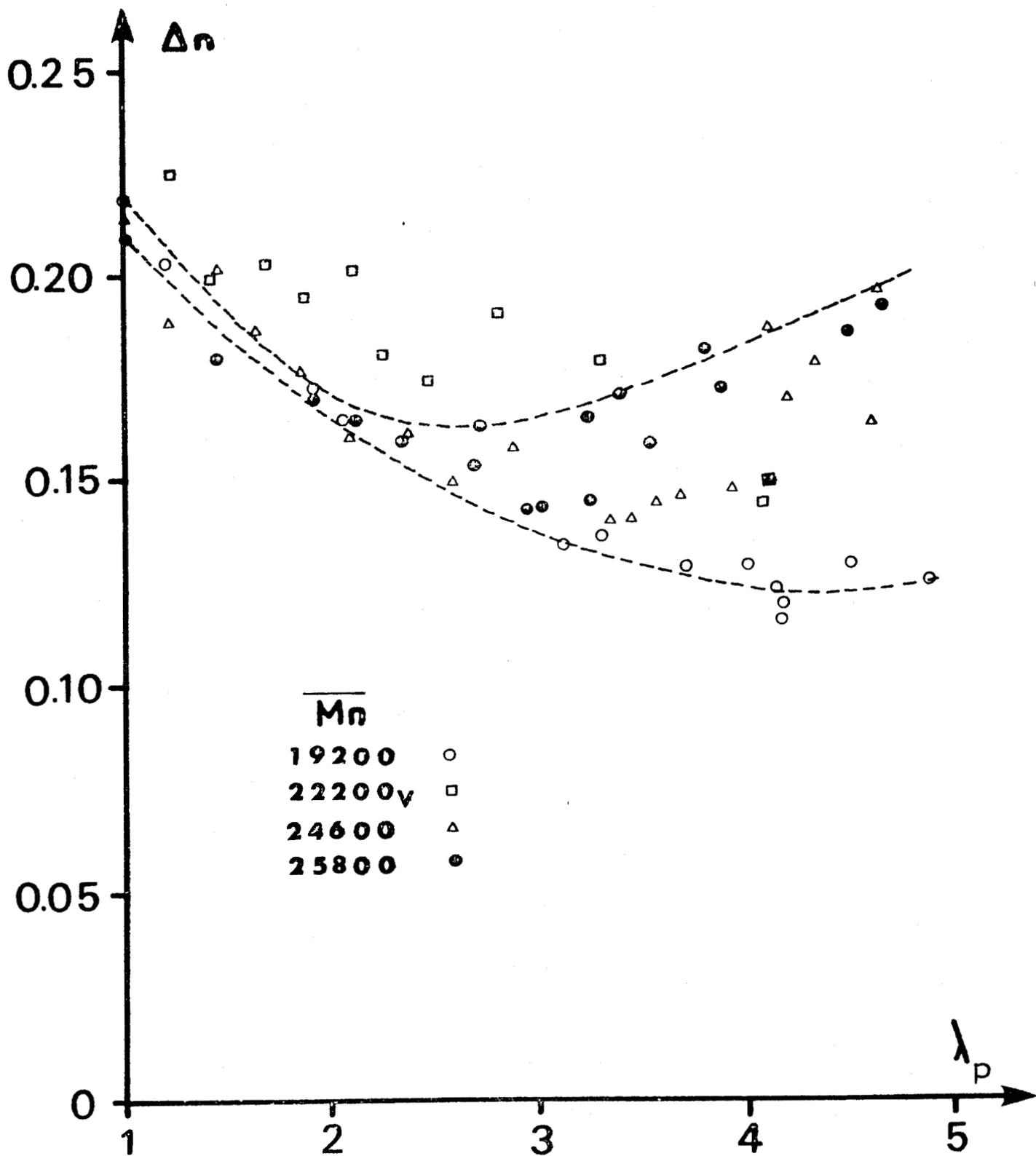


FIGURE 28

Variation de la biréfringence totale avec le taux de prédéformation λ_p



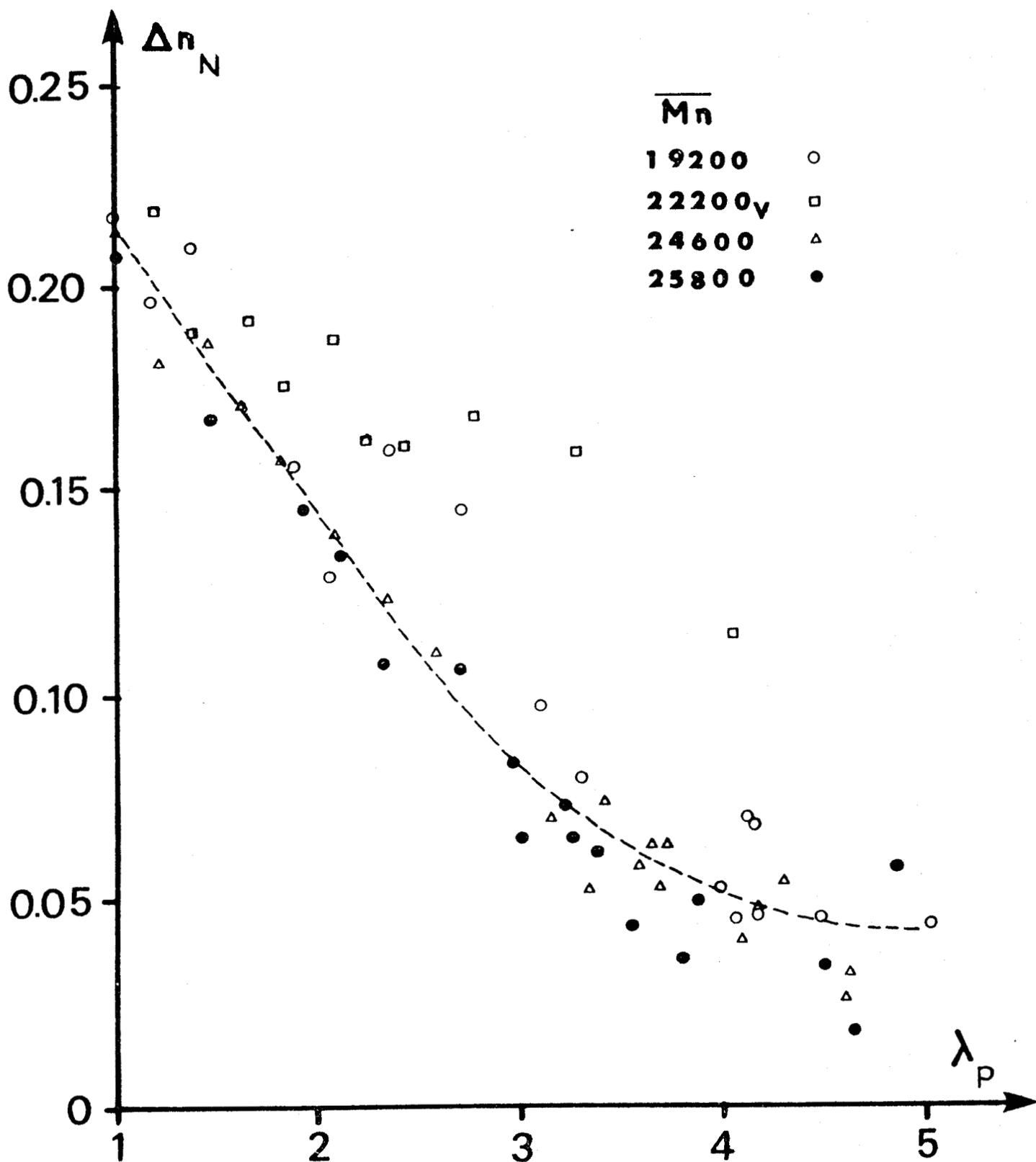


FIGURE 29

Variation de la biréfringence d'origine plastique
avec le taux de prédéformation λ_p



Ainsi sur les figures 30, 31, 32 et 33 nous avons porté, respectivement, les variations de la biréfringence globale (Δn), de la biréfringence d'origine plastique ($\Delta n_N = \Delta n - \Delta n_p$), du taux de déformation plastique (λ_N) et la contrainte de rétraction (σ) en fonction de Δn_p . Dans tous les cas, nous observons une courbe unique traduisant bien l'état de structuration à l'échelle moléculaire. La forme de ces courbes est semblable à celle des courbes paramétrées en λ_p , car Δn_p est une fonction implicite de λ_p . Nous constatons également que le taux de déformation plastique λ_N tend vers une valeur asymptotique ($\lambda_N = 1$) lorsque Δn_p tend vers sa valeur maximale. A l'aide d'un calculateur HP, nous avons établi une relation empirique entre le taux de déformation et la biréfringence Δn_p :

$$\lambda_N = 0,63 \quad \Delta n_p^{-0,31} \quad |34|$$

Le taux de déformation plastique λ_N (taux naturel d'étirage) ne dépend donc que de l'état d'orientation des chaînes par déformation homogène. Cette observation rejoint celle d'autres auteurs (50) et met en valeur l'importance du concept d'orientation dans les modes de déformation homogène et plastique.

Nous avons tracé, sur la figure 34, la variation de Δn_N en fonction de $(\lambda_N^2 - 1/\lambda_N)$, en portant aussi les résultats antérieurs de WARD (41) regroupant ceux d'un certain nombre d'observations (13, 42, 51, 52, 53, 54) ainsi que la courbe théorique correspondant au modèle pseudo affine pour $\Delta n_{\max} = 0,235$. Nous constatons que nos valeurs sont plus élevées que celles obtenues par ailleurs, mais leur variation est de forme similaire. Les différences importantes, qui se dégagent de nos observations, peuvent provenir entre autre de l'origine des polyesters (problème de synthèse et de post-condensation lors de la mise en oeuvre) et des méthodes expérimentales (protocole de déformation, de refroidissement, de détermination de la biréfringence,...).

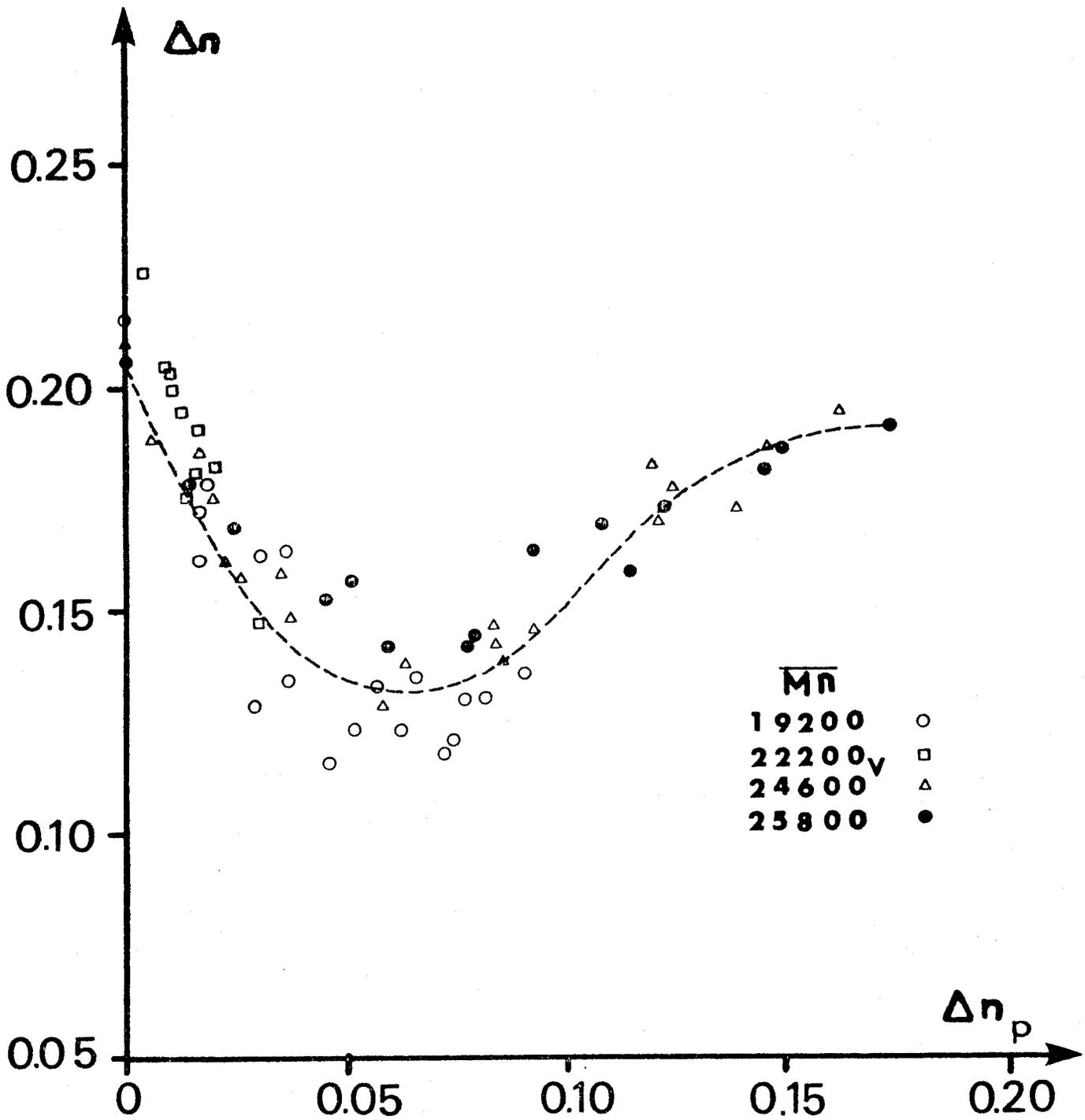


FIGURE 30

Variation de la biréfringence globale avec la biréfringence initiée par prédéformation homogène



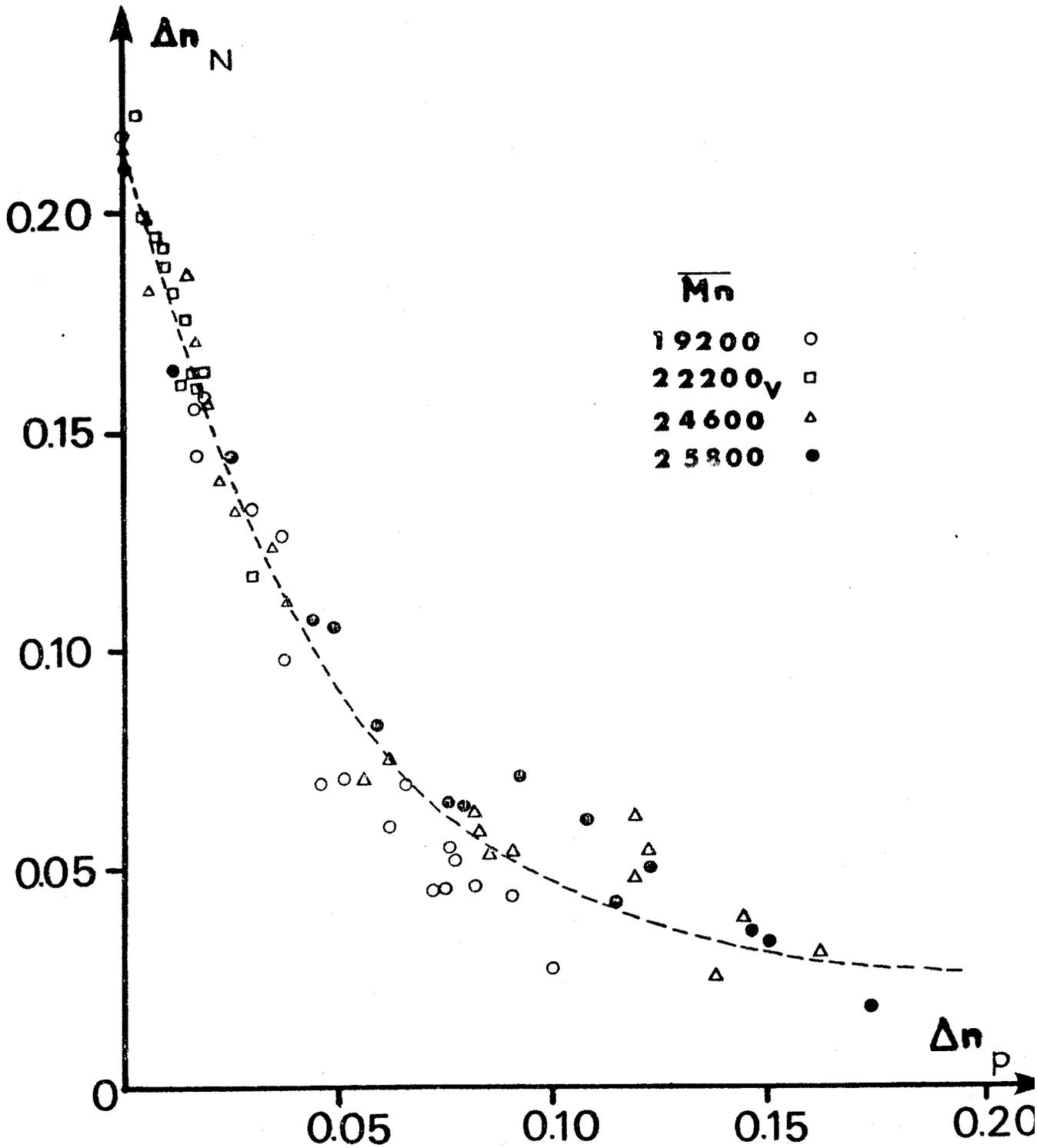


FIGURE 31

Variation de la biréfringence d'origine plastique avec la biréfringence initiée par prédéformation homogène



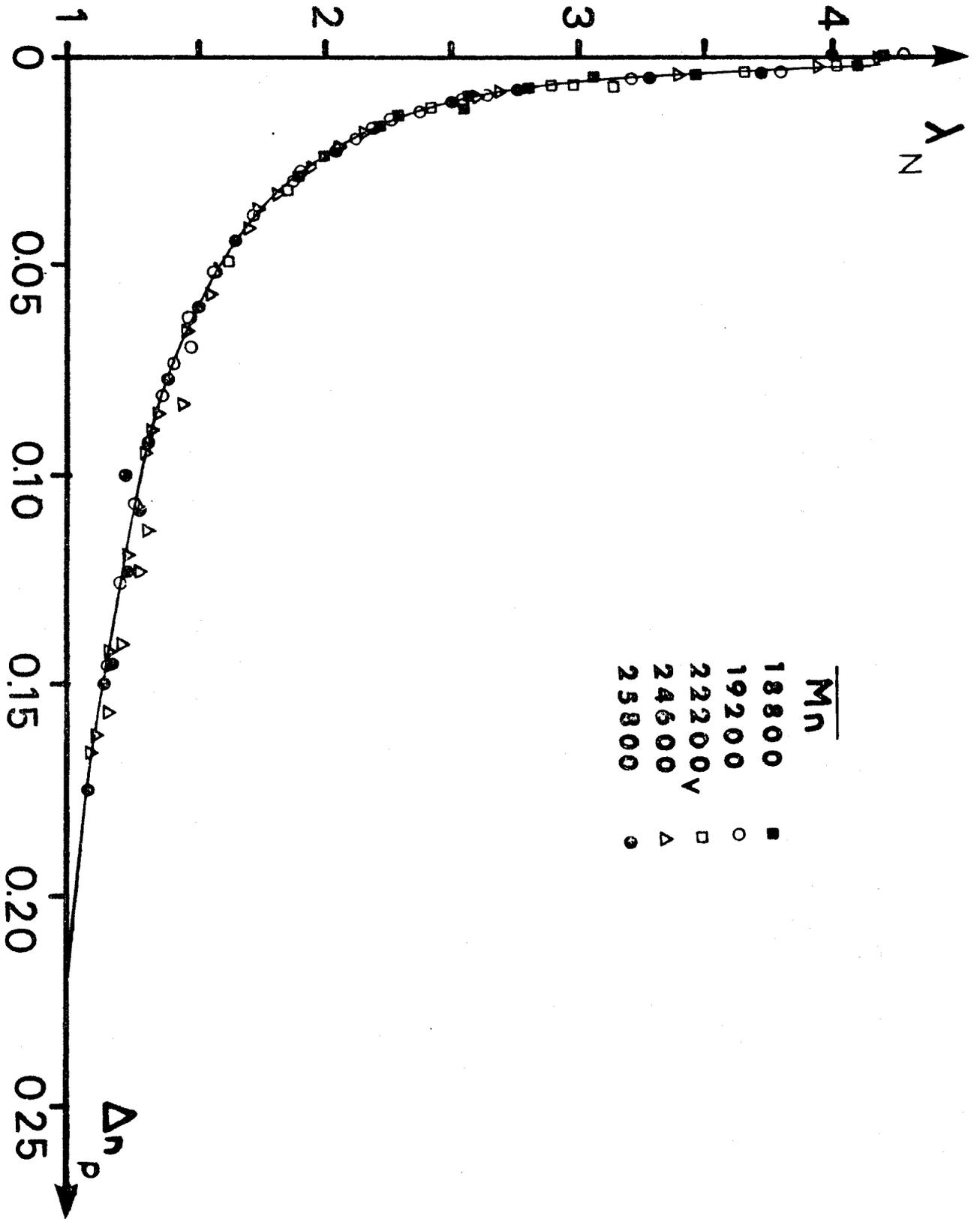


FIGURE 32

Variation du taux de déformation plastique avec la biréfringence initiée par prédéformation homogène

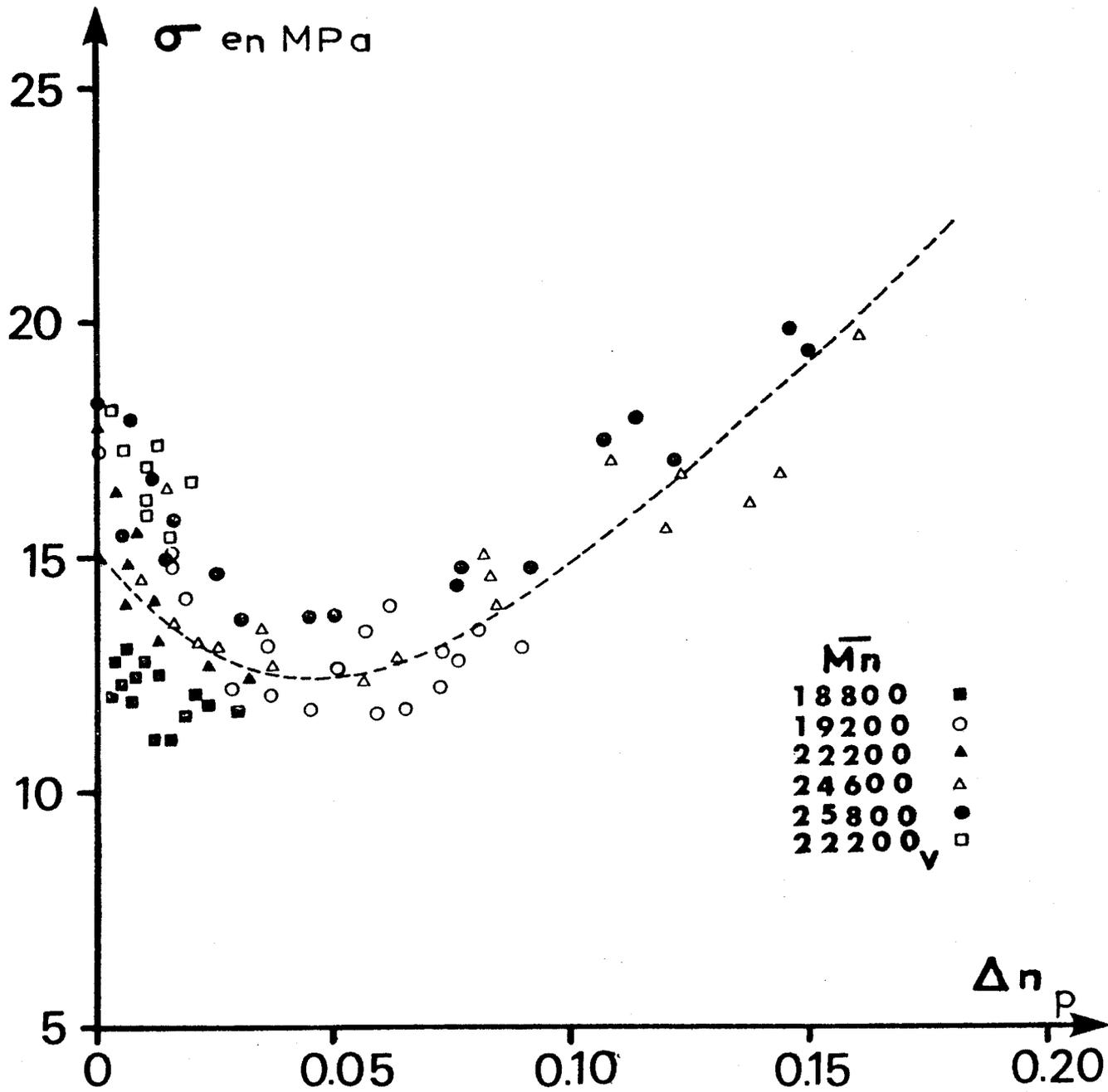


FIGURE 33

Variation de la contrainte de rétraction avec la biréfringence initiée par prédéformation homogène

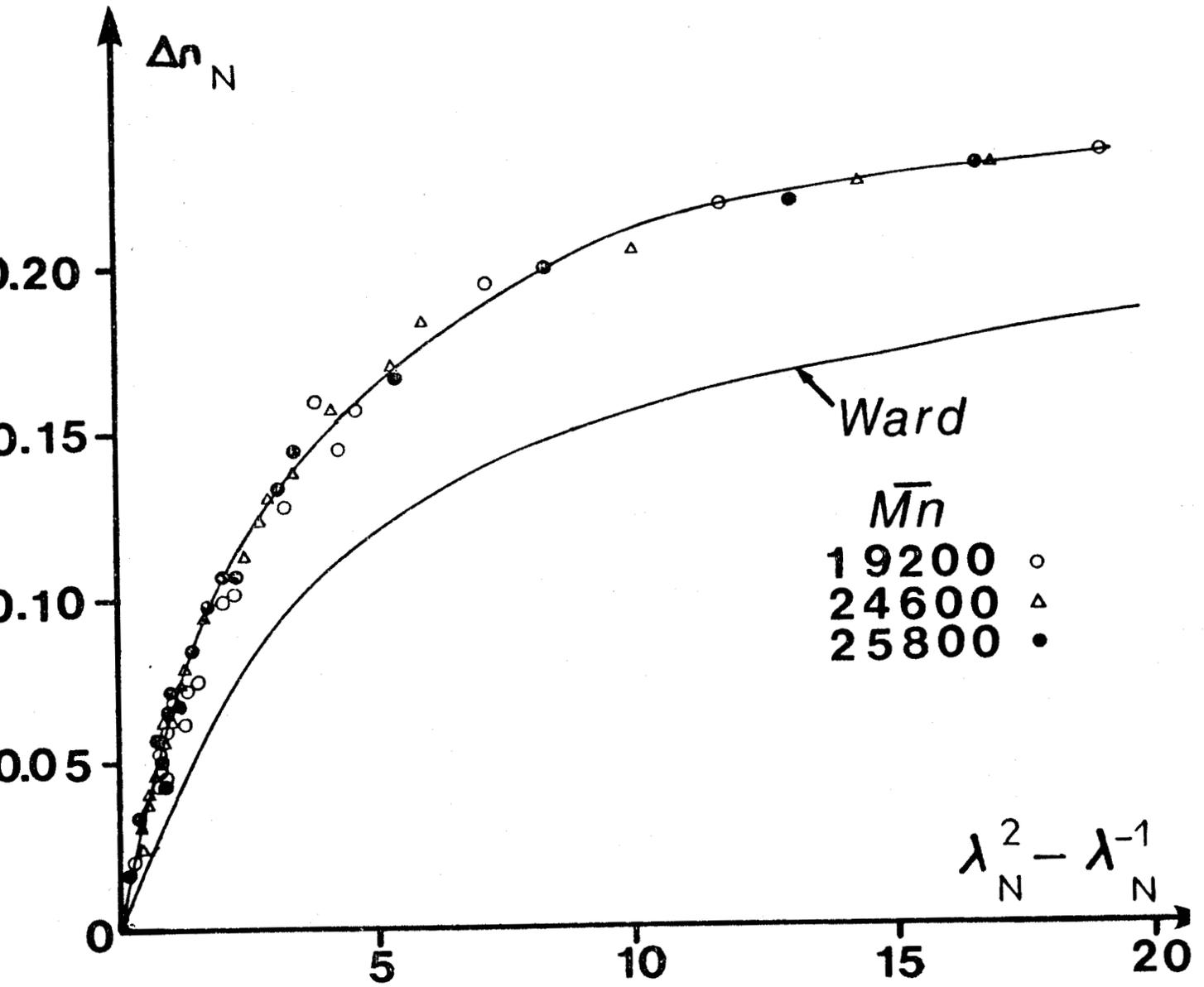


FIGURE 34

Variation de la biréfringence d'origine plastique avec le paramètre gaussien défini à l'aide du taux de déformation plastique



Malgré ces divergences, nous remarquons que dans une plage de faible taux de déformation plastique ($\lambda_N < 1,7$) le schéma pseudo-affine rend bien compte des mécanismes mis en cause. Ici il semble que des mouvements coopératifs de faible amplitude décrivent assez fidèlement cette première phase de déformation plastique. On peut y opposer progressivement un mécanisme de nature macromoléculaire aux valeurs plus élevées de λ_N . On constate, comme dans le cas de la striction (WARD), une variation sensiblement linéaire de Δn_N en fonction de la représentation gaussienne ($\lambda_N^2 - 1/\lambda_N$) dont la pente n'est pas très différente de celle obtenue en déformation homogène (modèle affine)

C - PROPRIETES ULTIMES DANS LE CAS DE DEFORMATIONS COMBINEES

Pour cette étude, nous avons préparé deux séries de trois échantillons déformés par combinaison des deux modes de déformation. La première correspond à une préorientation, au taux limite défini en déformation homogène, suivie d'une propagation de la striction à 20°C jusqu'à la rupture de l'échantillon. La seconde est obtenue par propagation de la striction (à 20°C), d'un bout à l'autre de l'échantillon, suivie d'une déformation homogène (à 80°C) jusqu'à l'amorce d'une rupture. Dans ce dernier cas, l'échantillon a subi un recuit sous contrainte de 20 minutes, avant la déformation homogène, qui permet la mise en équilibre thermique de l'échantillon. L'ensemble des résultats (moyenne arithmétique sur les trois échantillons) est porté dans le tableau 9 pour la première série et dans le tableau 10 pour la deuxième série. On constate que les deux modes de déformation ne sont pas "symétriques". En effet le taux de déformation final (λ_G) de la première séquence (homogène + striction) est nettement plus important que celui de la seconde (striction + homogène). Nous remarquons, dans le cas de la première série (tableau 9) qu'une très légère striction peut s'initier avant la rupture même lorsque l'échantillon est proche de la limite de déformation homogène. La contribution de la partie homogène étant

$ \eta $	λ_P	λ_G	λ_N	Δn	σ en 10^6 Pascals	$(\frac{\Delta n}{\sigma}) \cdot 10^9$
0,61	6,83	6,90	1,01	0,110	10,40	10,60
0,69	6,81	7,40	1,09	0,151	25,52	5,92
0,75	6,32	6,63	1,05	0,189	30,87	6,11
0,78	6,06	6,58	1,09	0,191	24,80	7,69

TABLEAU 9

Propriétés ultimes dans le cas de la déformation homogène
suivie d'une striction

$ \eta $	λ_N	λ_G	λ_P	Δn	σ en 10^6 Pascals	$(\frac{\Delta n}{\sigma}) \cdot 10^9$
0,61	4,39	5,16	1,18	0,256	44,69	5,72
0,69	4,29	4,83	1,13	0,245	40,80	6,01
0,75	4,13	4,91	1,19	0,247	37,33	6,61
0,78	4,12	4,76	1,16	0,248	33,44	7,43

TABLEAU 10

Propriétés ultimes dans le cas d'une striction
suivie d'une déformation homogène



très importante, on peut observer que la propagation de la striction est limitée par la formation du réseau à 80°C. En ce qui concerne la biréfringence et la contrainte de rétraction, on peut remarquer que celles-ci sont du même ordre que celles correspondant à la déformation homogène, ce qui tend à montrer que l'influence de la striction, dans ce mode de déformation est négligeable. Ces résultats confirment la notion de réseau, déjà développée par ailleurs.

Examinons à présent les résultats du tableau 10. Nous constatons que la contribution homogène résiduelle n'est pas assez élevée pour conduire à une déformation globale voisine de celle de la première série de mesures. La structuration du matériau par déformation plastique est notablement différente, tant au point de vue de l'orientation que de la déformation des chaînes. Même aux faibles viscosités $|\eta|$, la biréfringence, et la contrainte de rétraction ont des valeurs supérieures aux valeurs limites rencontrées dans chacun des modes de déformation. D'autre part, les valeurs de la biréfringence (Δn) sont dans l'ensemble supérieures aux valeurs maximales définies par WARD et DE VRIES. Ceci nous conduit à penser que la biréfringence intrinsèque de la zone amorphe Δn_a^0 , étant donné le taux de cristallinité maximal de ce polyester, peut être de l'ordre de 0,27, soit largement supérieure à celle définie pour la phase cristalline ($\Delta n_c^0 \sim 0,22$ selon (47)). Les valeurs élevées de la contrainte de rétraction montrent en effet que c'est l'apport de la phase amorphe qui est prépondérant et qui permet d'expliquer les valeurs élevées de Δn . Nous pouvons également remarquer que l'influence de la masse moléculaire est du même ordre de grandeur que dans la série de résultats précédents. Cependant, les écarts les plus marquants sont observés entre échantillons de faible viscosité, et il semble bien que l'influence de la déformation plastique soit irréversible, même lorsque l'échantillon subit un traitement thermique à 80°C. Il sera intéressant de confirmer toutes ces observations par caractérisation de la structure cristalline et isomérisation gauche - trans du PET.

D - INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT PHYSIQUE DE L'ECHANTILLON
PREDEFORME SUR LA DEFORMATION PLASTIQUE

Pour cette étude nous avons laissé séjourner à température ambiante durant 6 semaines, une série d'échantillons de viscosité $|\eta| = 0,69$, prédéformés (à 80°C) à des taux de préorientation λ_p compris entre 1,5 et 6. Nous avons ensuite soumis ces échantillons à une déformation plastique à 20°C, en respectant le protocole expérimental adopté pour cette étude (paragraphe B).

Les résultats, portés sur les figures 25 à 33, permettent de dégager les points suivants :

Le vieillissement physique, à température ambiante, provoque une fragilisation des échantillons d'autant plus importante que le taux de préorientation homogène est élevé. Lorsque $\lambda > 4$, quasiment tous les échantillons se rompent dans la phase d'initiation de la striction. Ces résultats sont conformes à ce que l'on connaît du vieillissement physique, qui provoque un durcissement très net du matériau par migration du volume libre (STRUIK (17)). Par contre, dans le cas particulier du PET, qui est très hygroscopique, on a observé que le vieillissement physique produit par ailleurs une diminution de la température de transition vitreuse, contrairement à ce que l'on pourrait attendre (LATROUS (48)). Il semble donc que l'on soit en présence d'effets apparemment contradictoires dont l'origine moléculaire ne nous paraît pas encore très évidente.

Nous constatons, sur les figures 26 et 29, que la contribution de la déformation plastique est plus importante pour un échantillon vieilli que pour un échantillon non vieilli. L'influence de la préorientation sur la déformation plastique décroît donc lors du vieillissement physique à température ambiante et cette décroissance va dans le même sens qu'une diminution de masse moléculaire et donc une diminution du nombre d'enchevêtrements par unité de volume, ce qui est confirmé par la figure 25. Cette dernière peut s'expliquer

par la relaxation des chaînes au cours du temps qui entraîne une diminution de la biréfringence (ou orientation) de pré-déformation. En effet bien que l'ensemble des points correspondant aux échantillons vieillis se place sur les courbes "maîtresses" en Δn_p (figures 30, 31, 32, 33), on observe un déplacement de ceux-ci, pour une viscosité $|\eta| = 0,69$, vers les abscisses plus faibles donc des biréfringences de pré-orientation plus faibles.

III - INFLUENCE DE LA VITESSE ET DE LA TEMPERATURE DE DEFORMATION

Nous avons déformé une série d'échantillons, de viscosité $|\eta| = 0,69$, à des températures comprises entre 20°C et 80°C et des vitesses de 0,5 à 800 mm/mn. Afin de rendre comparables tous ces résultats, nous avons fixé la course de la traverse mobile à 50 mm. Nous avons mesuré pour chaque échantillon, en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation, le taux de déformation (λ), la biréfringence (Δn) et la contrainte de rétraction (σ). Les figures 35, 36 et 37 représentent la variation, à chaque température, de λ , Δn et σ en fonction de la vitesse de déformation. Compte tenu de la plage de vitesses explorée, nous avons porté ces résultats dans une représentation semi-logarithmique.

Pour ces températures de 20°C et 40°C, il n'a pas été possible, de déformer des échantillons à des vitesses supérieures à 50 mm/mn. L'initiation de la striction n'a pu se faire à ces vitesses, compte tenu de la fragilisation de l'échantillon. Cependant JUTEAU (50) a constaté que celle-ci peut être réduite par un traitement de recuit pouvant ainsi conduire à des vitesses de déformation plus élevées (régénération du matériau). Pour une vitesse donnée, on observe que le taux de déformation (λ) diminue sensiblement à l'approche de la température de transition vitreuse. Cette observation rejoint celle faite par MARSHALL et THOMPSON (9) qui constatèrent que le taux naturel d'étirage ne varie pas jusqu'à 50°C puis décroît au voisinage de la température de transition vitreuse.

Dans le cas d'une déformation à 60°C, nous observons une augmentation régulière de λ , jusqu'à des vitesses de déformation élevées (500 mm/mn). La striction de l'échantillon est à chaque fois très apparente malgré des effets thermiques non négligeables, autour des épaules de propagation. L'augmentation de vitesse de sollicitation engendre deux effets d'influence contraire, à savoir :

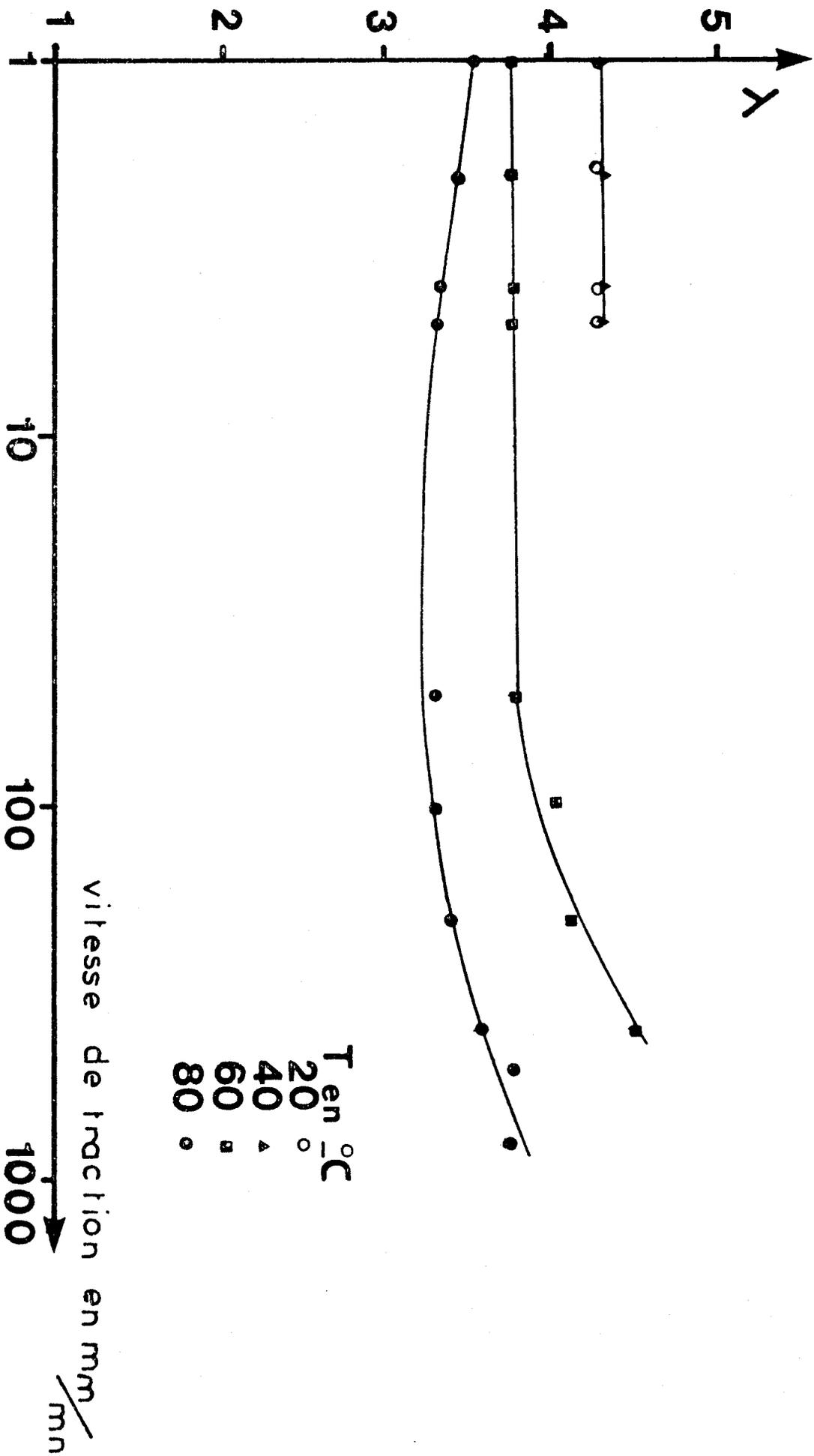


FIGURE 35

Variation du taux de déformation avec la vitesse de déformation pour différentes températures



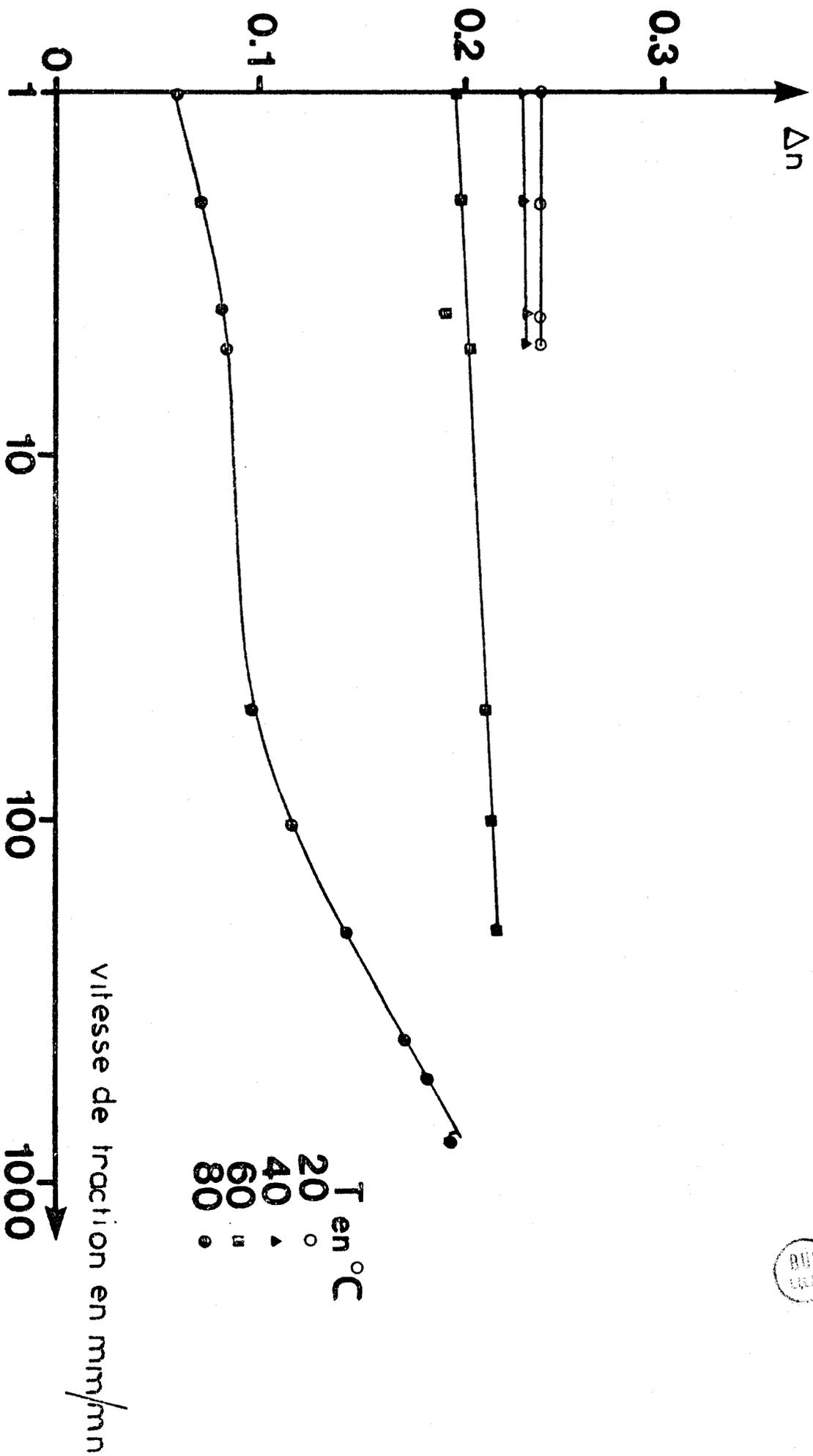


FIGURE 36

Variation de la biréfringence avec la vitesse de déformation pour différentes températures



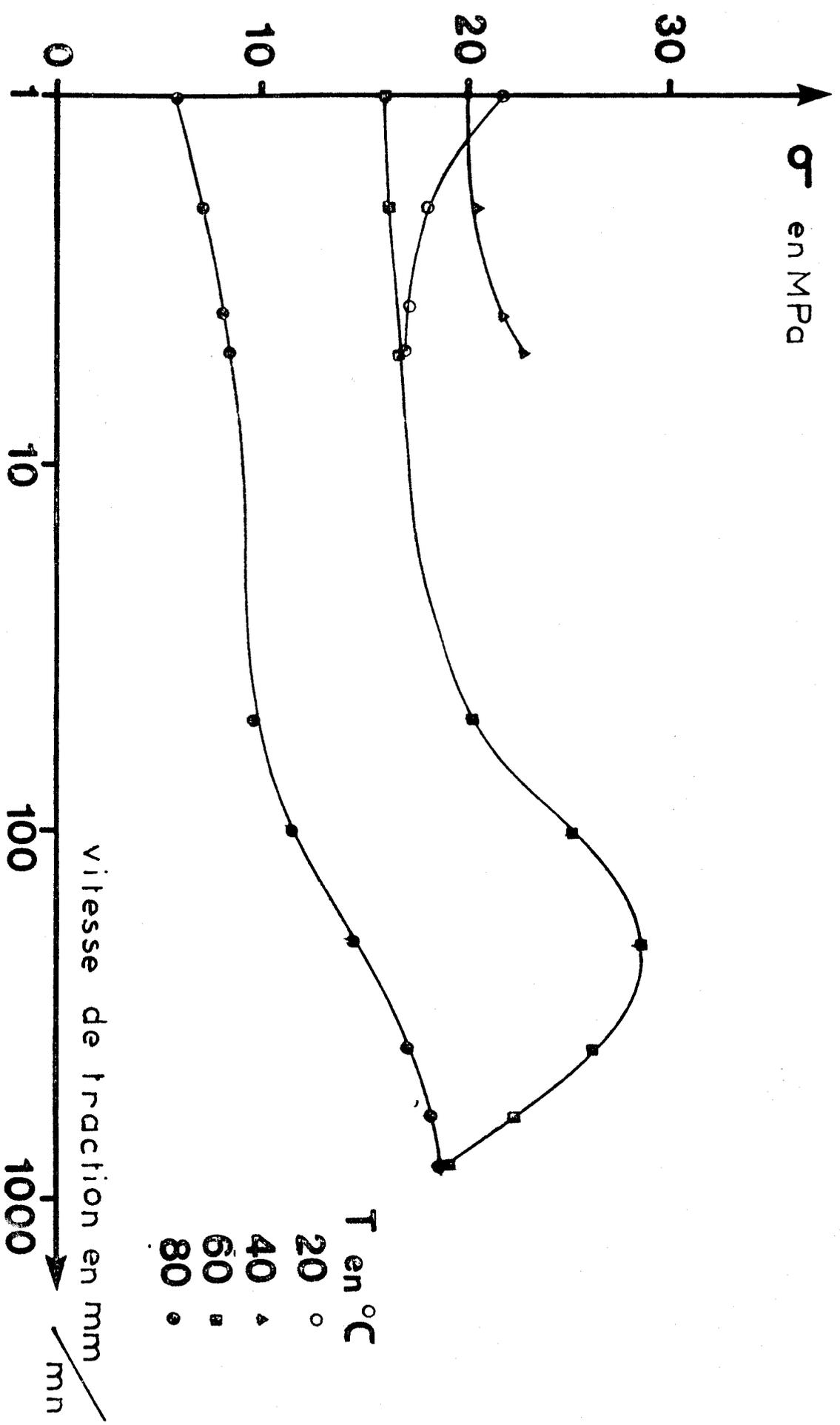


FIGURE 37

Variation de la contrainte de rétraction avec la vitesse de déformation pour différentes températures



- a) une augmentation de température liée à une déformation adiabatique qui, selon WARD (13), se manifeste à partir d'une vitesse de l'ordre de 1 cm/mn et peut atteindre une trentaine de degrés, à une vitesse de 100 mm/mn
- b) par suite de l'équivalence temps-température un déplacement du comportement vers les basses températures.

Il semble d'après les résultats exprimés sur la figure 35, que cette dernière composante soit prépondérante malgré un effet thermique non négligeable. En effet aux vitesses de déformation supérieures à 100 mm/mn, on retrouve des valeurs relevées à de faibles vitesses et aux températures de 40°C et 20°C. Aux vitesses de 400 et 500 mm/mn, on observe que l'échantillon devient fortement opaque ce qui empêche la détermination de la biréfringence d'étirement. Il n'est guère vraisemblable que cette propriété puisse être corrélée à une cristallisation de type sphérulitique, étant donnée la valeur élevée de la contrainte de rétraction. Nous pouvons penser qu'elle relève davantage d'inhomogénéités et de microporosités présentes au sein de l'échantillon (13).

Lorsqu'on examine, les résultats à 80°C, nous constatons que l'augmentation de vitesse provoque, pour une course donnée de la traverse mobile (50 mm), une diminution du taux de déformation, suivie d'une augmentation régulière à partir d'une vitesse de 100 mm/mn. Ici l'effet temps-température produit, dans la première phase, une augmentation de la viscosité (diminution de la mobilité moléculaire) du milieu polymère qui a pour effet d'augmenter l'orientation des chaînes du réseau (augmentation de Δn et de σ). Cette augmentation est possible, à des taux de déformation λ de l'ordre de 3,5 (courbe 36), ce qui peut alors expliquer la diminution de λ jusqu'à des vitesses de 100 mm/mn. Au-delà de cette valeur, le réarrangement moléculaire, combiné à l'équivalence temps-température, s'apparente davantage à celui qui se dégage d'une déformation plastique. Notons toutefois que le processus de déformation, qui se développe à ces vitesses élevées, semble être parfaitement homogène. Malgré cette remarque nous voyons

que les valeurs relevées aux vitesses de 400 et 500 mm/mn sont voisines de celles obtenues aux faibles vitesses à 60°C.

En examinant les résultats portés sur les figures 36 et 37 nous observons que, pour des températures inférieures à 60°C, la biréfringence Δn et la contrainte de rétraction σ , varient peu avec la vitesse de déformation. Cette situation évolue rapidement lorsque la température est égale et supérieure à 60°C. L'ensemble de ces résultats ne font que confirmer les conclusions émises ci-dessus et, en schématisant cette étude, nous voyons qu'une augmentation de vitesse est sensiblement équivalente à une diminution de la température de sollicitation, en déformation homogène ou plastique. Cette cohérence montre que les mécanismes de déformation, à une température proche de la température de transition vitreuse, ne sont pas nettement différenciés. Les caractéristiques moléculaires, qui se dégagent, semblent relever à la fois de la déformation plastique et de la déformation homogène. Les mouvements moléculaires impliqués dans ces deux modes, aux taux de déformation mentionnés ci-dessus, sont, semble-t-il, régis par les noeuds physiques qui se consolident ou se forment.

IV - MORPHOLOGIE DE STRICTION

1 - ETUDE MACROSCOPIQUE

Cette étude a porté sur deux échantillons : l'un déformé à 20°C (échantillon A) et l'autre préorienté (à 80°C) à $\lambda_p = 2$ puis déformé plastiquement à 20°C (échantillon B). Nous avons défini, pour chaque échantillon, un système d'axes orthogonaux pour définir les variations d'épaisseur (e) et de biréfringence (Δn) le long des axes Ox et Oy.

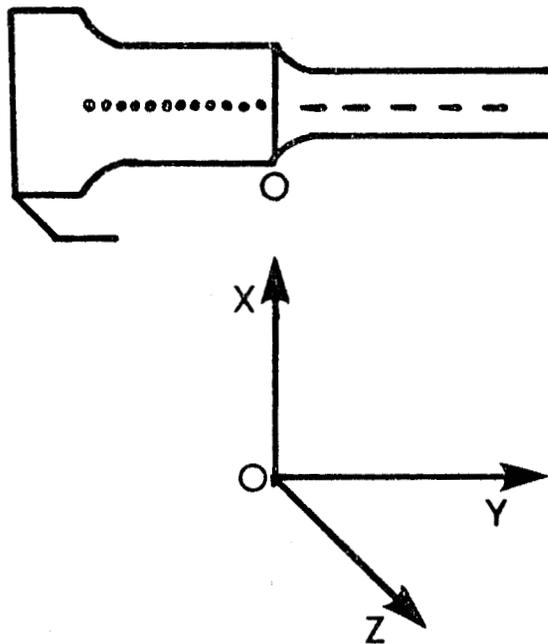


FIGURE 38

Définition des axes de référence pour l'étude de la morphologie de striction

Nous avons regroupé, sur la figure 39 les mesures correspondant à l'échantillon A et sur la figure 40 celles de l'échantillon B.

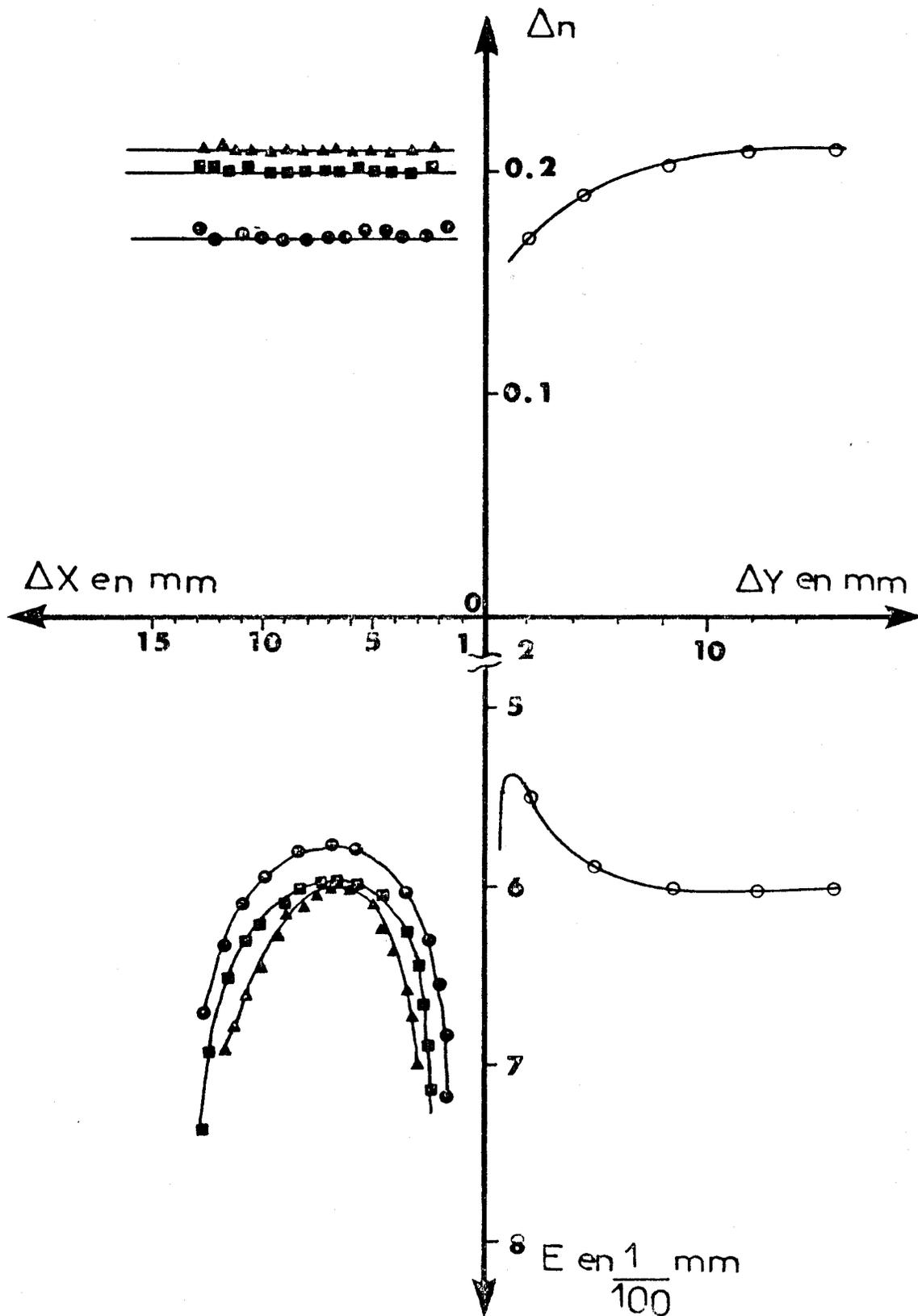


FIGURE 39

Variation d'épaisseur et de biréfringence sur un échantillon soumis à une déformation plastique (à 20°C)



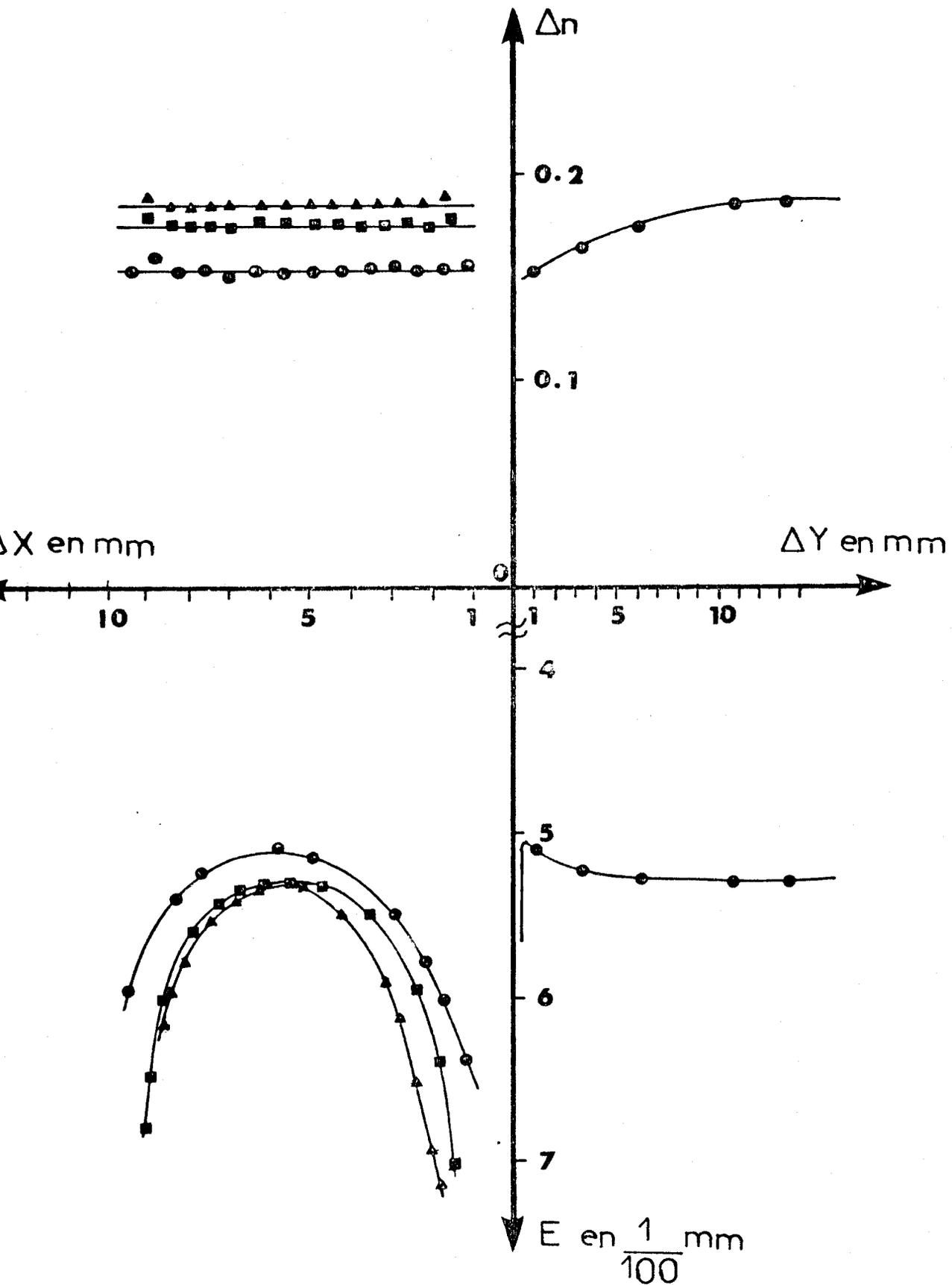


FIGURE 40

Variation d'épaisseur et de biréfringence sur un échantillon préorienté (à 80°C) et soumis à une déformation plastique (à 20°C)



Nous constatons, pour les deux échantillons, que l'initiation de la striction provoque une brusque variation d'épaisseur, le long de l'axe Oy. Puis pour une valeur de $\Delta y > 5$ mm, nous observons une propagation de la striction à épaisseur constante. Nous notons que la préorientation a pour effet de réduire légèrement cette zone de propagation. Par contre, ce phénomène est sensiblement plus élevé sur les bords de l'échantillon ce qui laisse supposer que l'écoulement de matière, dans cette zone, est régi par un mécanisme plus complexe.

De même nous constatons, pour les deux échantillons, que la biréfringence augmente rapidement le long de l'axe Oy jusqu'à $\Delta y = 5$ mm, puis se stabilise à une valeur limite proche de Δn_{\max} . Cette évolution de la déformation plastique est interprétée en termes de "maturation" autour des épaules de propagation tel que cela a été rapporté par d'autres auteurs (41). On peut également noter que, pour une valeur de Δy donnée, la biréfringence reste constante le long de l'axe Ox malgré les variations d'épaisseur observées sur les bords de l'échantillon. Ceci tend à montrer que l'orientation des chaînes ne dépend que du degré d'avancement de la striction.

2 - ETUDE MICROSCOPIQUE

Afin de compléter ces quelques observations sur les mécanismes de déformation du PET, nous avons procédé à des examens par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage de ces deux échantillons. L'étude en microscopie optique s'est faite, en transmission, afin de permettre une analyse en épaisseur de l'échantillon, tandis que celle en microscopie électronique à balayage, utilisant la diffusion des électrons secondaires, permet essentiellement de visualiser les états de surface. Ces deux techniques n'ont rien apporté dans le cas de la déformation homogène, et d'une préorientation (homogène + striction) comme on peut le constater à l'examen des photos 1 - 2 - 3. On peut souligner qu'une

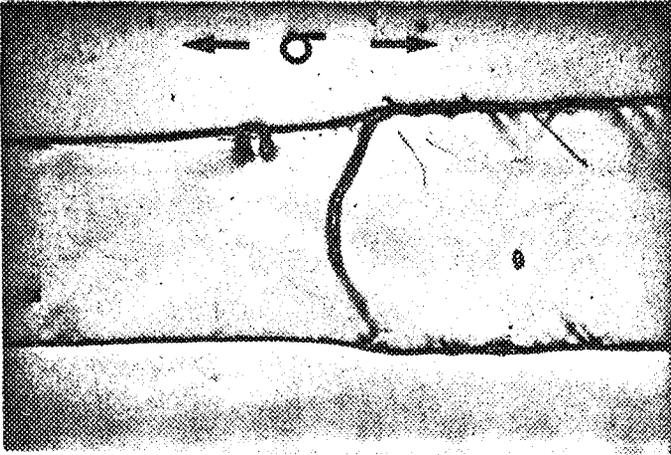


PHOTO 1

Echantillon ayant subi une préorientation (à 80°C) λ_p de 2,5 suivie d'une striction (à 20°C) microscopie optique - grossissement 15 fois.

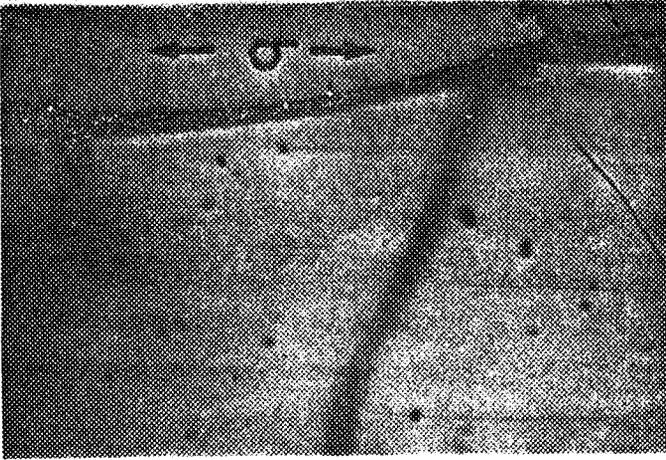


PHOTO 2

Echantillon ayant subi une préorientation (à 80°C) λ_p de 2,5 suivie d'une striction (à 20°C) microscopie optique - grossissement 46 fois.

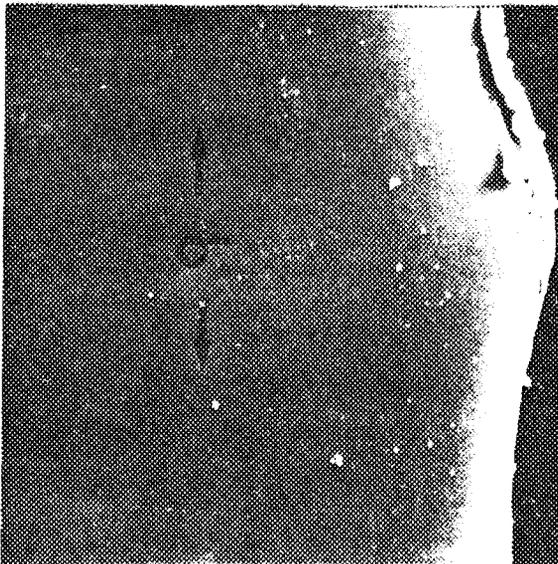


PHOTO 3

Echantillon ayant subi une préorientation (à 80°C) λ_p de 2,5 suivie d'une striction (à 20°C) microscopie électronique - grossissement 200 fois



observation de ces deux modes de déformation, par microscopie électronique à un grossissement de 10 000, n'a pas mis en évidence un phénomène de surface d'amplitude réduite. Une meilleure définition ne peut être réalisée que par une technique de réplique qui accentue le contraste. Par contre, pour une striction sans préorientation, nous décelons des perturbations très visibles, en surface et dans l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi la photo 4 révèle, dans l'épaisseur de l'échantillon, la formation de "CRAZES" dont le détail est donné par le cliché 5. Ceux-ci correspondent à des fissures perpendiculaires à l'axe de déformation qui apparaissent déjà dans la partie élastique de la déformation. Par microscopie électronique à balayage, on remarque que ces "CRAZES" ne correspondent pas à un phénomène de surface et sont donc répartis au sein de l'échantillon (photos 7 - 8 - 9 - 10). D'autre part nous observons, sur les clichés 6 - 7 - 8 - 9 - 10, que l'initiation de la striction se produit à partir de bandes de cisaillement, inclinées d'environ 45° , et qui semblent, dans la zone isotrope, s'arrêter aux extrémités de "CRAZES" (photo 11). L'instabilité plastique, qui donne naissance à la striction, ne provoque aucune discontinuité de l'orientation de la bande de cisaillement. Progressivement, au proche voisinage de l'épaule de propagation, l'orientation de cette bande tend à s'infléchir dans la direction l'axe de déformation (photos 6 - 7 - 8 - 9 - 10). Ce phénomène caractérise l'écoulement de matière autour de l'épaule de propagation et permet de visualiser des mécanismes pouvant se produire à l'échelle moléculaire. On peut cependant remarquer que cet écoulement ne modifie pas l'orientation des "CRAZES", qui restent perpendiculaires à l'axe de déformation. De plus, les clichés 7 et 8 montrent la présence d'une zone parfaitement lisse sur le bord de l'échantillon. Celle-ci ne semble pas être endommagée ni par des "CRAZES" ni par des bandes de cisaillement.

L'interprétation des mécanismes de la striction et de sa propagation doit reposer sur des analyses très locales, de part et d'autre de la zone d'instabilité plastique.



PHOTO 4

Echantillon ayant subi une
striction (à 20°C)
microscopie optique
grossissement 46 fois

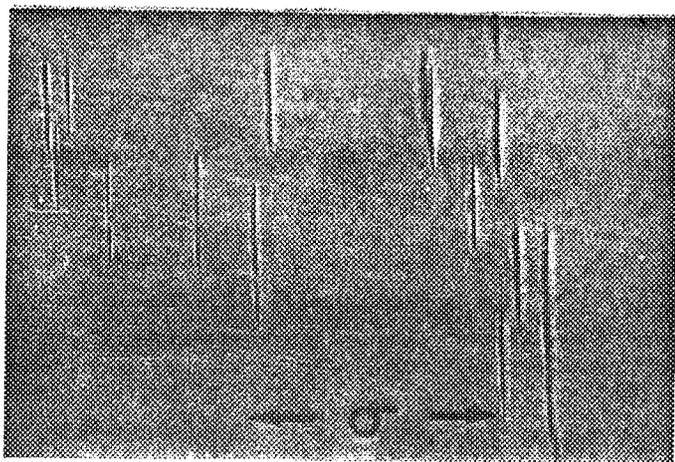


PHOTO 5

Echantillon ayant subi une
striction (à 20°C)
microscopie optique
grossissement 188 fois

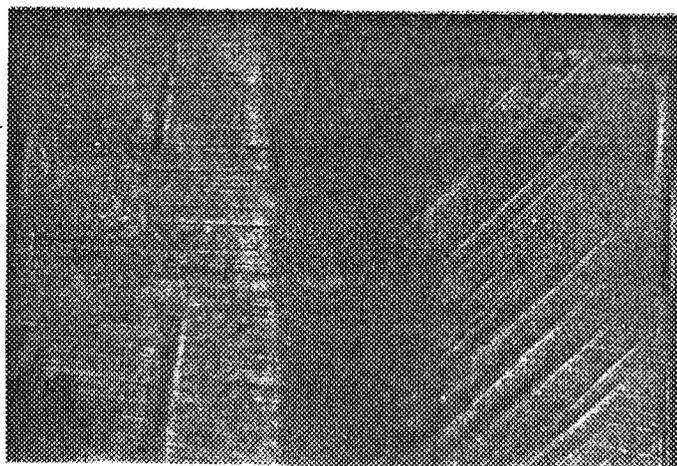


PHOTO 6

Echantillon ayant subi une
striction (à 20°C)
microscopie optique
grossissement 188 fois

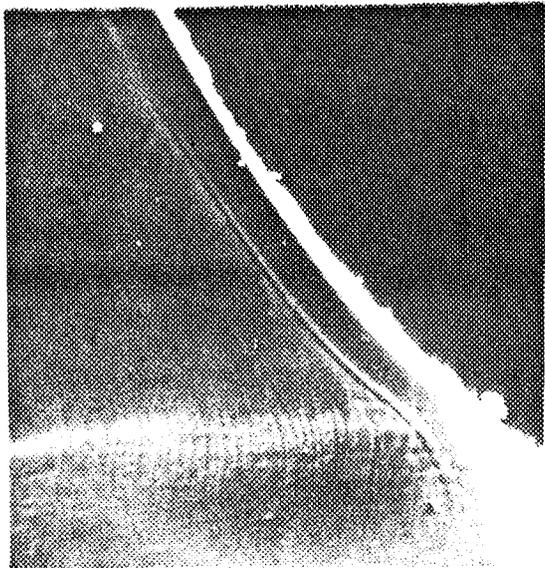


PHOTO 7

Echantillon ayant subi une striction (à 20°C)
microscopie électronique
grossissement 200 fois

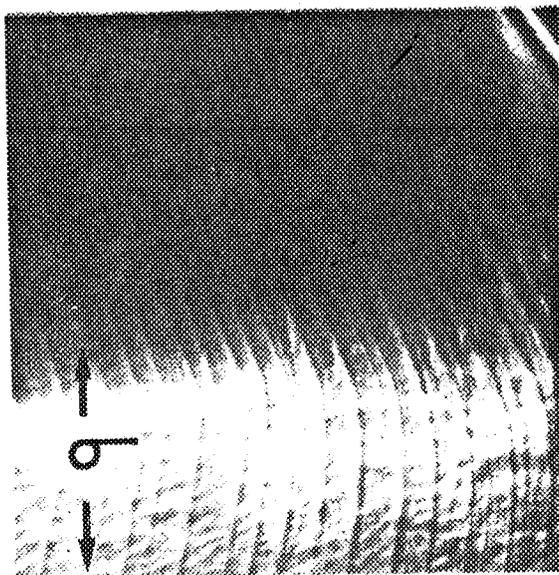


PHOTO 8

Echantillon ayant subi une striction (à 20°C)
microscopie électronique
grossissement 300 fois

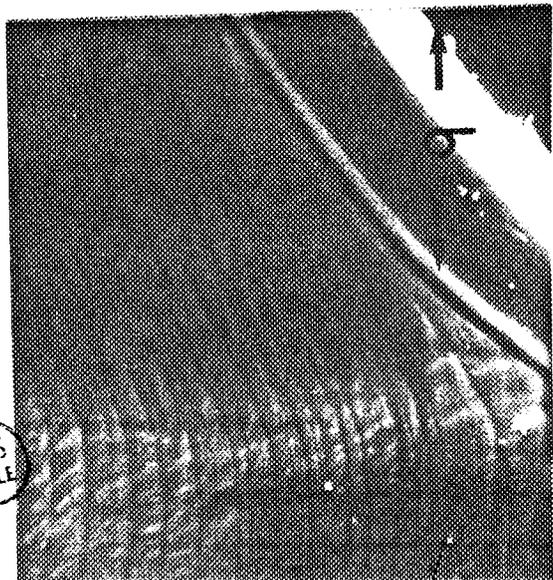


PHOTO 9

Echantillon ayant subi une striction (à 20°C)
microscopie électronique
grossissement 300 fois

BIS
LILLE

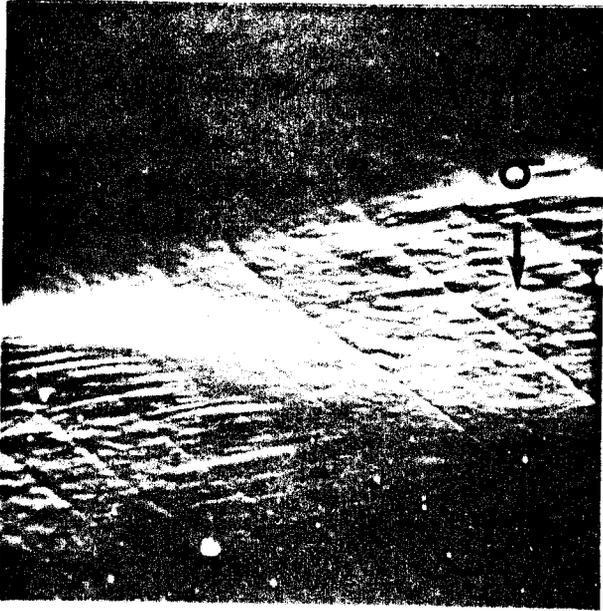


PHOTO 10

Echantillon ayant subi
une striction (à 20°C)
microscopie électronique
grossissement 500 fois

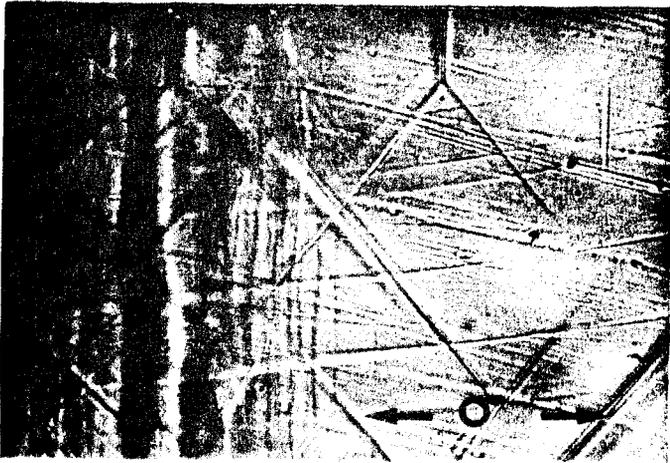


PHOTO 11

Echantillon ayant subi
une striction (à 20°C)
microscopie optique
grossissement 460 fois

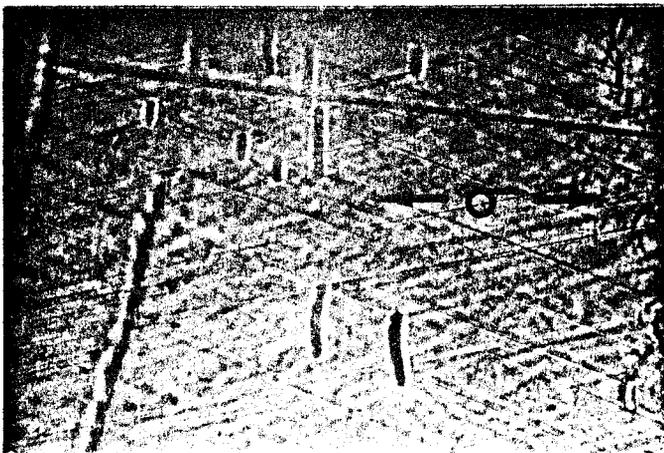


PHOTO 12

Echantillon ayant subi
une striction (à 20°C)
microscopie optique
grossissement 188 fois

Ces quelques observations ne sont pas encore de nature à conduire à une explication moléculaire précise de ce phénomène complexe. Mais elles mettent toutefois en évidence un processus d'écoulement de matière par le biais de l'observation des bandes de cisaillement.

C O N C L U S I O N

Nous avons cherché à mettre en évidence, dans cette étude, l'influence des conditions thermomécaniques et de la masse moléculaire, sur la structuration du PET amorphe, en déformation homogène et plastique. Nous avons notamment essayé de dégager l'influence des paramètres moléculaires qui régissent l'initiation et la propagation de la striction, à l'aide des résultats apportés en déformation homogène.

Les conclusions essentielles, qui se dégagent, se résument comme suit :

- 1) L'influence de la masse moléculaire est prépondérante en déformation homogène ($T > T_g$). A taux de déformation donné, une augmentation de la masse moléculaire entraîne un accroissement notable de la biréfringence et de la contrainte de rétraction. Cet effet est vraisemblablement lié à la formation de noeuds physiques dont le nombre s'accroît avec la masse moléculaire.
- 2) Pour ce thermoplastique, la notion de réseau macromoléculaire permet, en déformation homogène, de caractériser les paramètres fondamentaux du modèle gaussien. Cette description met en évidence l'accroissement très notable du nombre d'enchêtrements avec la masse moléculaire. Leur rôle de point d'ancrage entre chaînes permet d'expliquer les propriétés du PET aux grandes déformations et notamment leur rupture ($\lambda_p \approx 6$).
- 3) Au-delà du seuil de cristallisation ($\lambda_p \approx 2,5$), le comportement mécanique de ce polyester dépend étroitement de sa viscosité initiale et, aux grandes élongations, la caractérisation du PET par son indice de viscosité intrinsèque semble largement incomplète.
- 4) La striction qui est engendrée par la déformation plastique à température ambiante dépend moins étroitement de la masse moléculaire, mais la structuration qui se produit près des

épaules de propagation correspond singulièrement à un schéma gaussien faisant intervenir une consolidation par formation d'enchevêtrements.

5) La préorientation a un effet important sur la striction, d'autant plus prononcé que la masse moléculaire initiale est élevée. Cette influence de la prédéformation homogène illustre parfaitement la notion de réseau de chaînes élastiques actives qui, à l'issue du processus de déformation plastique, approche de sa limite d'extensibilité. Cependant cet état limite dépend beaucoup du protocole expérimental mis en oeuvre et paradoxalement des modes combinés, tels que (homogène + striction) et, (striction + homogène), conduisent à des résultats très différents, particulièrement pour des échantillons de faible masse moléculaire.

6) La biréfringence Δn_p , correspondant à la préorientation, semble être une variable importante pour caractériser l'état du système à l'échelle moléculaire. En effet elle permet le tracé d'une courbe unique, indépendante de la masse moléculaire, pour chaque grandeur physique (taux naturel d'étirement, biréfringence, contrainte de rétraction).

7) Le taux naturel de déformation diminue lorsque la température de sollicitation dépasse 40°C, ce qui confirme les observations faites par MARSCHALL et THOMPSON (9). De plus, l'augmentation de la vitesse de déformation a un effet équivalent à une diminution de température, autant dans le mode plastique que dans le mode homogène (équivalence temps - température).

8) L'étude morphologique de la striction a montré que celle-ci se fait en deux étapes : une étape d'initiation caractérisée par une diminution brutale de l'épaisseur et une augmentation de la biréfringence, et une étape de propagation à épaisseur et biréfringence constantes.

9) L'étude microscopique a révélé que la striction s'initie par formation de bandes de glissement orientées à 45° environ qui, ensuite, s'alignent dans l'axe de déformation par suite d'un processus d'écoulement visqueux. Cette étude n'a rien révélé dans le cas d'une déformation homogène ainsi que dans le cas de la préorientation homogène.

Cette étude a permis de préciser quelques influences fondamentales qui régissent le mécanisme de striction. Les nombreuses questions, qui restent en suspens, ne peuvent être traitées par des schémas conventionnels tels que l'expriment, par exemple, les théories gaussiennes affines ou pseudo-affine. Dans cet esprit, il sera donc intéressant de développer des méthodes d'approche qui permettent une meilleure compréhension des mouvements moléculaires induits par ce processus de sollicitation. Notamment des mesures de dichroïsme infra-rouge, ou la technique de diffusion neutronique de polymères deutérés, devraient apporter un éclairage original de ce phénomène qui est encore décrit de façon très phénoménologique.

BIBLIOGRAPHIE

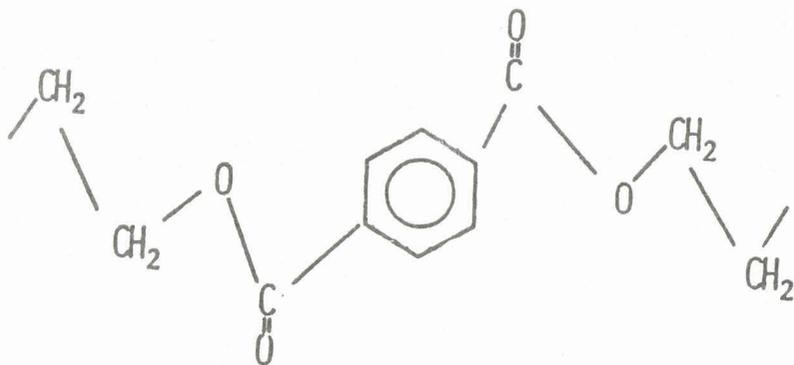
- 1 - MOONEY M.J., 1940, *Appl. Phys.*, 11, 582.
- RIVLIN R.S., 1948, *J. Appl. Phys.*, 18, 44.
- 2 - KHUN W., GRÜN G., 1942, *Kolloid Zeits*, 101, 248.
- 3 - JUKES J.A., 1969, Ph. D. Thesis, University of Cambridge.
- 4 - LAZURKIN Yu.S. and FOGEL'SON R.A., 1951, *Shur. Tech. Phys. USSR*, 3, 21, 267.
- 5 - BROWN N. and WARD I.M., 1968, *J. Pol. Sci.*, A-2, 6, 607.
- 6 - STERNSTEIN S.S., ONGCHIN L. and SILVERMAN A., 1968, *Appl. Pol. Symposia*, 7, 175.
- 7 - LEONOV A.I. and VINOGRADOV G.V., March-April 1964, *Proc. Acad. Sci.*, *USSR Phys. Chem. Section*, 155, 270.
- 8 - VINCENT P.I., 1960, *Polymer*, 1, 7.
- 9 - MARSHALL T. and THOMPSON A.B., 1954, *Proc. Roy. Soc.*, A, 221, 541.
- 10 - LAZURKIN Yu. S., 1958, *J. Pol. Sci.*, 30, 595.
- 11 - MÜLLER F.H., 1949, *Kolloidzeitschrift*, 114, 59 ; 1949, 115, 118 and 1952, 126, 65.
- 12 - BRAUER P. and MÜLLER F.H., 1954, *Kolloidzeitschrift*, 135, 65.
- 13 - ALLISON S.W. and WARD I.M., 1967, *Brit. J. Appl. Phys.*, 18, 1151.
- 14 - WHITNEY W. and ANDREWS R.D., 1967, *J. Polymer Sci.*, C-16, 2981.
- 15 - ANDREWS R.D. and WHITNEY W., May 1964, *Textile Division, Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Report N° TD-123-64*.
- 16 - ALLISON S.W., PINNOCK P.R. and WARD I.M., 1966, *Polymer*, 7, 66.

- 17 - STRUIK L.C.E., 1966, *Rheologica Acta*, 5, 303.
- 18 - RAHA S., 1970, Ph. D. Thesis, University of Cambridge.
- 19 - GOLDEN J.H., HAMMANT B.L. and HAZELL E.A., 1967, *J. Appl. Poly. Sci.*, 11, 1571.
- 20 - VINCENT P.I., Sep 1966, *Proc. Conf. Physical. Basis of Yield and fracture*, Oxford, p. 155 (London Inst. of Phys. and Phy. Soc.).
- 21 - HAWARD R.N., 1942, *Trans. Farad. Soc.*, 38, 391.
- 22 - HAWARD R.N., 1943, *Trans. Farad. Soc.*, 39, 267.
- 23 - HAWARD R.N., 1949, *The Strength of Plastics and Glass*, Clever - Hume Press, London, pp. 80-120.
- 24 - ENDER D.H., 1968, *J. Appl. Phys.*, 39, 4871.
- 25 - MEYER K.H. and VAN DER WIJK A.J.A., 1946, *J. Polym. Res.*, 1, 49.
- 26 - PORTER R.S. and JOHNSON J.F., 1966, *Chem. Revs.*, 66, 1.
- 27 - BUECHE F., 1968, *JK Chem. Phys.*, 48, 478.
- 28 - GRAESSLEY W.W., 1965, *J. Chem. Phys.*, 43, 2696.
- 29 - MILLS N.J., NEVIN A. and Mc AINSH J., 1970, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B4(4), 863.
- 30 - WILLIAMSON G.R., WRIGHT B. and HAWARD R.N., 1964, *J. App. Chem.*, 14, 131.
- 31 - BUECHE F., KIMZIG B.J. and COVEN C.J., 1965, *Polymer Letters*, 3, 399.
- 32 - BUECHE F. and HALPIN J.C., 1964, *J. Appl. Phys.*, 35, 36.
- 33 - HALPIN J., 1969, *Rubber Chem. and Tech.*, 38, 1007.
- 34 - SMITH T.L., 1970, *Pure and App. Chem.*, 23, 235.
- 35 - WARD I.M., 1961, *Text. Res. J.*, 31, 650.
- 36 - PINNOCK P.R. and WARD I.M., 1963, *Proc. Phys. Soc.*, 81, 260.
- 37 - CRAWFORD S.M. and KOLSKY, *Proc. Phys. Soc.*, 1951, B 64, 1

- 38 - PINNOCK P.R., WARD I.M., *Trans. Farad. Soc.*, 1966, 62, 1308.
- 39 - TAKAYANAGI M., HARIMM H. and IWATA Y., 1963, *Mems. Fac. Eng., Kyushu Univ.*, 23, 1.
- 40 - TAKAYANAGI M., IMADA K. and KAJIYAMA T., 1966, *J. Polymer Sci.*, C 15, 263.
- 41 - RIETSCH F., DUCKETT R.A., WARD I.M., 1979, *Polymer*, 20 1133.
- 42 - FOOT J.S., WARD I.M., 1975, *J. Mat. Sci.*, 10, 995.
- 43 - HERMANS P.H., "Physics and Chemistry of Cellulose Fibers", Elsevier, London, 1949.
- 44 - TAYLOR G.R., DARIN S.R., 1955, *J. Appl. Phys.*, 26, 1075.
- 45 - STEIN R.S., NORRIS F.H., 1956, *J. Polym. Sci.*, 21, 381.
- 46 - DE VRIES A.J., BONNEBAT C., BEAUTEMPS J., 1977, *Polym. Sympos., Interscience Publication*, 58, 109.
- 47 - DUMBLETON J.H., 1968, *J. Polym. Sci. A 2*, 6, 765.
- 48 - LATROUS K., *Thèse de Docteur-Ingénieur*, 1981, Lille.
- 49 - WARD I.M., 1962, *Proc. Phys. Soc.*, 80, 1176.
- 50 - D.G.R.S.T., *Matériaux*, n° 79/7/0933, 1981.
- 51 - PINNOCK P.R., WARD I.M., 1964, *Br. J. Appl. Phys.*, 15, 1559.
- 52 - CUNNINGHAM A., WARD I.M., WILLIS H., ZICHY V., 1974, *Polymer*, 15, 749.
- 53 - NOBBS J.H., BOWER D.I., WARD I.M., PATTERSON D., 1974, *Polymer*, 15, 287.
- 54 - NOBBS J.H., BOWER D.I., WARD I.M., 1976, *Polymer*, 17, 25.

A N N E X E I

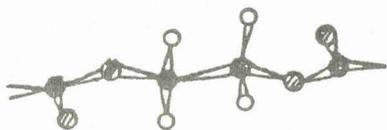
Le polyéthylène-téréphtalate (PET) est un polyester, de motif de répétition.



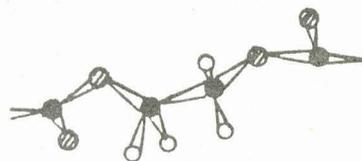
dont la température de transition vitreuse (T_g) est voisine de 68°C . Celle-ci marque la frontière entre deux états fondamentaux

- l'état vitreux pour $T < T_g$
- l'état caoutchoutique pour $T > T_g$

Le PET possède une forme trans et une forme gauche.



conformation trans

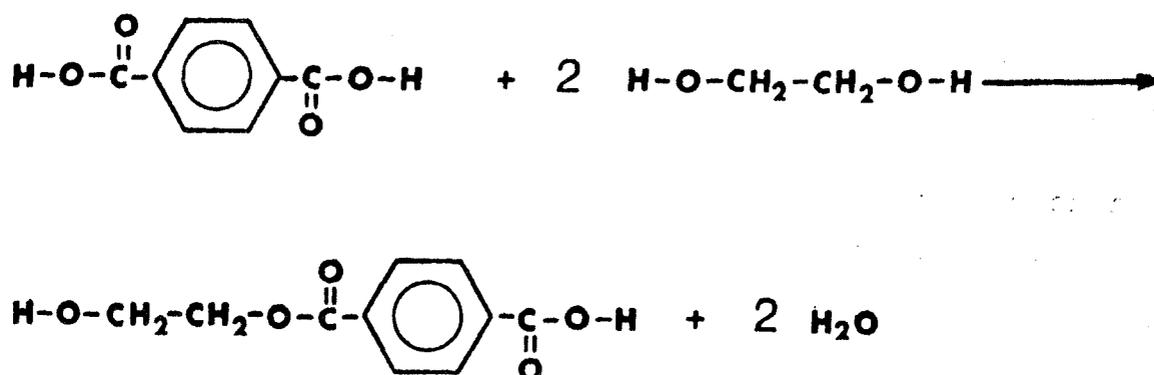


conformation gauche

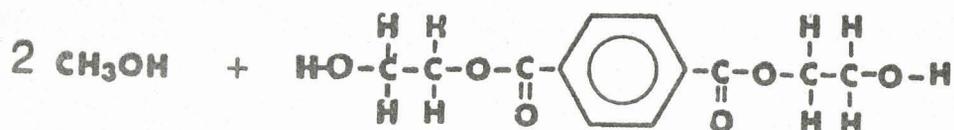
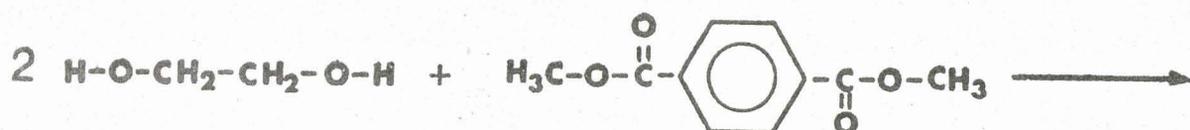
- carbone
- ⊗ oxygène
- hydrogène

Les conformations gauche et trans existent toutes les deux à l'état amorphe (A.1). Lors d'un étirement, l'augmentation des conformations trans peut conduire à une cristallisation partielle ce qui nous donne donc un modèle à 3 phases : gauche, trans non cristallisées et trans cristallisée.

Le PET peut être obtenu selon deux méthodes de synthèse (A.2). La première est l'estérification directe de l'éthylène glycol avec l'acide téréphtalique.



La seconde, la plus utilisée, est basée sur la réaction de trans-estérification de l'éthylène glycol avec le diméthyl ester de l'acide téréphtalique. Ceci résulte du fait que, lors des premiers stades de la polyestérification, le diméthyl ester présente un faible point de fusion et une grande solubilité dans le glycol contrairement à l'acide téréphtalique qui est une substance peu soluble et difficile à purifier pour répondre aux conditions exigées pour une polymérisation. Le diméthyl ester, d'un autre côté, peut être aisément raffiné par cristallisation et distillation.



Le PET est ensuite obtenu par polycondensation à haute température.

En fin de polycondensation, il subsiste toujours des traces de diéthylène glycol ($\approx 1\%$) qui influence la cristallisation et abaisse la température de fusion.

A l'issue de la synthèse, le PET se présente sous la forme de granulés. Avant la mise en oeuvre des films, les granulés sont séchés et étuvés afin d'éliminer l'eau dont la présence entraîne la dégradation du polymère. Le film est obtenu par extrusion : les granulés sont fondus afin d'obtenir une "pâte" qui passera sous pression entre les lèvres d'une filière, la nappe de matière fondue étant refroidie sur un tambour de coulée.

