

N° d'ordre : 981

50376  
1982  
163

50376  
1982  
163

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE 3<sup>ème</sup> CYCLE**

Spécialité : Physique des Matériaux

par

Claude BULTEL

## **CARACTERISATION DE LA DEFORMATION NON ELASTIQUE DES POLYMERES VITREUX : THERMOPLASTIQUES ET RESINES.**



Soutenu le 30 juin 1982 devant la Commission d'Examen :

Membres du Jury :	M.	F. RIETSCH	Président
	M.	B. ESCAIG	Rapporteur
	M.	R.A. DUCKETT	Examineur
	M.	J.L. LOCATELLI	Examineur
	M.	J.M. LEFEBVRE	Examineur

**U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE**

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, associé au C.N.R.S., de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur Escaig. Je tiens à lui exprimer tous mes remerciements pour m'avoir proposé ce travail au sein de son Laboratoire et pour les nombreuses discussions qui m'ont permis de le mener à bien.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Rietsch qui a accepté la Présidence du Jury ainsi que Monsieur Duckett, Professeur à l'Université de Leeds et Monsieur Locatelli, Ingénieur à la Société Rhône-Poulenc, qui ont bien voulu faire partie du Jury.

Je remercie Monsieur Jean-Marc Lefebvre, Attaché de Recherche au C.N.R.S., pour avoir accepté d'être membre du Jury mais aussi pour les nombreuses suggestions et pour l'aide qu'il m'a apportée au cours de ce travail.

Je voudrais également remercier les différents membres du Laboratoire qui ont collaboré à un moment ou à un autre, à l'élaboration de cette étude.

Je remercie enfin Martine Doribreux qui a assuré la frappe de cette thèse, ainsi que le Personnel de l'Atelier de Reproduction de l'U.E.R. de Physique qui en a assuré l'impression.

A Céline,

## R E S U M E



Nous développons dans la première partie, une méthode de caractérisation mécanique de matériaux polymères dans le domaine microplastique (petites déformations non hookéennes). Du point de vue structural, il s'agit de la phase de germination des défauts moléculaires qui pourraient conduire à l'écoulement viscoplastique du matériau. La grandeur mesurée est le taux de consolidation plastique qui traduit l'aptitude du matériau à la "plasticité".

L'applicabilité de cette technique de mesure aux thermoplastiques et aux résines nous a permis de suivre l'évolution de deux phénomènes :

- le vieillissement physique d'échantillons de PMMA atactique ;
- le progrès de la réticulation au cours du recuit prolongé de résines polyimides.

Par ailleurs, une analyse thermodynamique de la déformation de ces résines montre une limite élastique fortement activée thermiquement qui traduit l'existence d'un seul mécanisme de déformation dans le domaine de température étudié. Ceci fait l'objet de la seconde partie de cette étude.

Mots Clefs : - Durcissement structural.  
- Déformation plastique.  
- Vieillissement.  
- Réticulation.  
- Thermoplastique vitreux.  
- Résine polyimide.

# SOMMAIRE



## IÈRE PARTIE : INFLUENCE DE L'ÉVOLUTION STRUCTURALE DES POLYMÈRES VITREUX SUR LEUR COMPORTEMENT MICROPLASTIQUE.

### CHAPITRE I : INTRODUCTION

### CHAPITRE II : MESURE DU COEFFICIENT DE DURCISSEMENT PLASTIQUE K.

II.1 - *Analyse de l'essai de relaxation de contrainte.*

II.2 - *Essai de relaxations successives - Mesure de K.*

### CHAPITRE III: APPLICATION AU VIEILLISSEMENT PHYSIQUE D'ECHANTILLONS DE PMMA ATACTIQUE.

III.1 - *Origine et aspects qualitatifs du vieillissement physique des polymères amorphes.*

III.2 - *Modes de déformation du PMMA au-dessous de  $T_g$ .*

III.3 - *Procédures expérimentales.*

III.3.1 - *Elaboration des échantillons.*

III.3.2 - *Conditions de vieillissement des échantillons.*

III.3.3 - *Essai mécanique.*

III.4 - *Résultats.*

III.5 - *Discussion.*

### CHAPITRE IV : APPLICATION AU PROGRES DE LA RETICULATION D'UNE RESINE POLYIMIDE.

IV.1 - *Introduction.*

IV.2 - *Procédures expérimentales.*

- IV.2.1 - Préparation de la résine.
- IV.2.2 - Traitements thermiques.
- IV.2.3 - Géométrie des éprouvettes.
- IV.3 - *Test mécanique.*
  - IV.3.1 - Le montage de compression.
  - IV.3.2 - Enregistrement des courbes  $\sigma(t)$  et  $\varepsilon(t)$ .  
Mesure de M.
- IV.4 - *Résultats.*
- IV.5 - *Discussion.*

## 2ÈME PARTIE : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DE LA DÉFORMATION D'UNE RÉSINE POLYIMIDE AYANT SUBI UN TRAITEMENT THERMIQUE DE 24 H A 200°C.

### CHAPITRE V : INTRODUCTION.

### CHAPITRE VI : CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA DEFORMATION DES POLYMERES AU-DESSOUS DE $T_g$ .

### CHAPITRE VII: THERMODYNAMIQUE DE LA DEFORMATION THERMIQUEMENT ACTIVEE.

- VII.1 - *Détermination des paramètres d'activation.*
- VII.2 - *Relations avec les quantités expérimentales.*
  - VII.2.1 - Relations entre  $V_o - V_a$  et  $\Delta H_o - \Delta H_a$ .
  - VII.2.2 - Détermination expérimentale de  $V_o$  et  $\Delta H_o$ .

### CHAPITRE VIII: PROCEDURES EXPERIMENTALES

- VIII.1 - *Procédures de déformation.*
- VIII.2 - *Mesure du module de cisaillement.*

### CHAPITRE IX : RESULTATS EXPERIMENTAUX.

- IX.1 - *Contraintes d'écoulement  $\sigma_y$ .*
- IX.2 - *Volumes d'activation à la limite élastique.*
- IX.3 - *Enthalpie et énergie d'activation.*

## CHAPITRE X : DISCUSSION ET CONCLUSION

### *X.1 - Discussion.*

X.1.1 - Hauteur de la barrière d'énergie  $\Delta G_0$ .

X.1.2 - Volume critique de germination.

X.1.3 - Densité maximale de défauts.

### *X.2 - Conclusion.*

**INTRODUCTION**





La déformation plastique induit dans les polymères des changements structuraux qui se traduisent la plupart du temps par un durcissement du solide. Ce comportement, également courant dans les cristaux, s'observe facilement lors de différents essais mécaniques (déformation à vitesse constante, fluage). Cette consolidation est étroitement liée à l'évolution de la microstructure du matériau au cours de l'essai mécanique. Ces changements de microstructure se produisent de façon hétérogène (microbandes de cisaillement), c'est à dire sont essentiellement localisés dans le matériau [1, 2]. La nature même de l'état solide, c'est à dire l'importance relative des forces intermoléculaires, oblige à considérer que les distorsions nécessaires au cisaillement plastique et à sa propagation doivent ne concerner qu'une très faible fraction des unités monomères. Il est donc intéressant de traduire l'évolution microstructurale du solide par l'augmentation d'une densité de "défauts" mobiles de l'arrangement moléculaire  $\rho(\epsilon_p)$  avec la déformation non proprement élastique (non hookéenne)  $\epsilon_p$  [3]. Il est clair que la notion générale de dislocation dans un continuum solide quelconque offre le moyen de modéliser de tels défauts dans la configuration locale des chaînes ; malheureusement, nous ne disposons pas d'observations structurales à cette échelle permettant de construire un modèle quantitatif raisonnable de ceux-ci.

Néanmoins, la métallurgie physique montre qu'un certain nombre de comportements mécaniques des solides cristallisés, liés à la microstructure peuvent, en première approximation être décrits utilement au moyen de paramètres structuraux qui ne nécessitent pas obligatoirement une description fine et détaillée des défauts moléculaires. L'étude de l'évolution de ces paramètres constitue donc une première approche à mettre à l'épreuve expérimentale en priorité.

Les défauts moléculaires, qui sont à l'origine de l'apparition des microbandes de cisaillement, se nucléent et se multiplient bien avant la limite élastique conventionnelle. Il s'avère donc opportun d'examiner ce stade de microdéformation dans lequel les défauts les

plus mobiles commencent à se créer et à se déplacer, produisant un comportement du solide qui n'est plus purement élastique.

Nous développons dans la première partie de ce travail un moyen expérimental d'étude de ces faibles déformations. Dans la deuxième partie, c'est la fin de ce stade microplastique, correspondant à la limite élastique, qui est abordée. En effet, la multiplication répétée et la propagation des défauts conduisent, à cette limite, à un écoulement viscoplastique prépondérant du solide. Cet écoulement se prête au développement d'une analyse thermodynamique de la déformation.

**1ère PARTIE**

**INFLUENCE DE L'EVOLUTION**

---

**STRUCTURALE DES POLYMERES**

**VITREUX SUR LEUR COMPORTEMENT**

**MICROPLASTIQUE**

## CHAPITRE I



### **INTRODUCTION**

Un des paramètres structuraux qui peut décrire le comportement mécanique des solides est la notion de "contrainte interne",  $\sigma_i$ , qui introduit très grossièrement l'existence du champ de contrainte créé par les défauts dans le solide. La consolidation mécanique caractéristique de l'état déformé est représentée par l'augmentation de cette contrainte interne, corrélative de l'accroissement du nombre total de défauts au cours de la déformation non élastique  $N(\epsilon_p)$ . En conséquence, la quantité importante à observer est ici le taux de consolidation "plastique"  $K$  :

$$K = \frac{d \sigma_i}{d \epsilon_p} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_p} \right)_{T, \dot{\epsilon}_p}$$

en écrivant selon l'usage que la contrainte d'écoulement  $\sigma$  dans les conditions de l'essai (vitesse de déformation totale constante  $\dot{\epsilon}_a = \text{constante}$ ,  $T = \text{constante}$ ) est la somme de  $\sigma_i$  en principe indépendante de la température et d'une "composante thermique"  $\sigma^*$  due à des obstacles dont le franchissement peut-être thermiquement activé [4] :

$$\sigma = \sigma_i(\epsilon_p) + \sigma^*(T, \dot{\epsilon}_p)$$

$K$  est lié à la germination des défauts. Si nous supposons que chaque défaut moléculaire créé contribue à la déformation totale, alors la germination de  $dN$  nouveaux défauts mobiles apporte un incrément de déformation non élastique  $d \epsilon_p = e dN$  où  $e$  est la déformation non élastique associée au développement complet d'un défaut. En supposant que  $e$  ne dépend pas de la contrainte  $\sigma$ , il est clair que le taux

$$K = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_p} \right)_{T, \dot{\epsilon}_p}, \text{ tel qu'il peut-être observé pendant l'essai mécanique, varie comme l'inverse du nombre de défauts produits par unité de contrainte } \frac{dN}{d\sigma} :$$

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

Ainsi  $K$  mesure qualitativement la résistance du matériau à se déformer "plastiquement". Si la déformation est purement élastique alors  $K \rightarrow \infty$  car  $d\varepsilon_p = dN = 0$  ; par contre  $K \rightarrow 0$  dès qu'on atteint le seuil d'écoulement pseudo-plastique du matériau ( $\dot{\varepsilon}_{el} \approx 0$ ).

Puisque  $K$  est sensible à la structure locale du matériau et à son évolution (à travers le terme de germination de défauts  $\frac{dN}{d\sigma}$ ), on s'attend à ce que certaines propriétés physiques comme le vieillissement des thermoplastiques ou le taux de réticulation de résines influencent la mesure de  $K$ .

Dans le premier chapitre, nous décrivons la technique expérimentale de détermination du taux de consolidation plastique  $K$ , avant d'aborder deux applications à la déformation des polymères solides :

- dans la première application, nous avons suivi et caractérisé l'effet du vieillissement physique sur la déformation non élastique à différentes températures d'échantillons de PMMA atactique ;
- la seconde application met en évidence le progrès de la réticulation au cours du temps de cuisson et l'influence de celle-ci sur le comportement mécanique (plasticité) de résines polyimides.

## CHAPITRE II



MESURE DU COEFFICIENT DE  
DURCISSEMENT PLASTIQUE K

Ce chapitre expose la méthode expérimentale des relaxations successives de la contrainte qui permet la mesure de  $K$ . Une analyse détaillée de l'essai de relaxation unique de la contrainte est nécessaire avant d'aborder la description des procédures expérimentales elles-mêmes. Cette technique est utilisée dans ce travail dans le stade préplastique de déformation, c'est à dire avant la limite élastique proprement dite.

## II-1 : ANALYSE DE L'ESSAI DE RELAXATION DE CONTRAINTE

Dès les tous premiers stades de la déformation, à la composante élastique s'ajoute une composante de déformation non élastique appelée par commodité "plastique" qui devient de plus en plus prépondérante jusqu'au régime permanent d'écoulement. La réponse élastique de l'ensemble échantillon-appareillage de déformation est la partie de la déformation qui suit la loi de Hooke et qui apparaît quasi instantanément dès l'application de la contrainte ; la composante restante, dite plastique improprement, représente la réponse anélastique (élasticité retardée) et l'écoulement réellement plastique éventuel. Afin de cerner les propriétés plastiques dans ce domaine des faibles déformations ( $\epsilon_{\text{Totale}}$  comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$ ), il est nécessaire de découpler les parties élastique et non élastique de la déformation.

L'essai de relaxation de contrainte [5] permet de séparer ces deux composantes. Pendant ce test où l'on maintient la déformation totale constante ( $\dot{\epsilon}_a = 0$ ), la déformation plastique de l'échantillon se poursuit grâce à la relaxation de la déformation élastique et l'on observe une diminution de la contrainte appliquée au cours du temps (figure 1). Dans la pratique, sur une machine de déformation de type Instron, il suffit d'arrêter le mouvement de la traverse mobile ( $\dot{\epsilon}_a = 0$ ) lors d'un essai de déformation à vitesse imposée constante et d'enregistrer la variation de la force au cours du temps.



La composante non élastique notée  $\Delta \varepsilon_p$  de la déformation, produite pendant le temps  $\Delta t$  d'un essai de relaxation (point A', figure 1) est très simplement connue expérimentalement grâce à la mesure en A' de la chute de contrainte correspondante  $\Delta \sigma = \sigma(A') - \sigma(A)$  et à condition de connaître simultanément le module élastique M du ressort équivalent à l'association machine-échantillon :

$$\Delta \varepsilon_p + \Delta \varepsilon_{el} = \dot{\varepsilon}_a \Delta t = 0$$

$$\text{soit } \Delta \varepsilon_p = - \frac{\Delta \sigma}{M} \quad (1)$$

En fait, lorsque la relaxation est effectuée durant un stade de déformation à fort durcissement, cette chute de contrainte  $\Delta \sigma(t)$  mesurée dans le temps  $\Delta t$  intègre la faible variation de microstructure ("de contrainte interne") occasionnée localement dans le matériau par l'incrément de déformation plastique au cours de la relaxation (c'est à dire la faible germination supplémentaire de défauts dans le matériau qui a lieu pendant la relaxation). Cet effet du durcissement sur la relaxation, qui introduit le taux de consolidation plastique K, peut-être évalué d'une façon semblable à celle suivie par Kubin dans le cas des cristaux [6].

Supposons que la vitesse de déformation plastique suit l'équation d'Arrhénius :

$$\dot{\varepsilon}_p = \dot{\varepsilon}_0 \exp - \frac{\Delta G}{kT} = f(\sigma, T, \text{Structure}) \quad (2)$$

Le terme préexponentiel désigné par  $\dot{\varepsilon}_0$  dépend de la structure de l'échantillon représentée par la contrainte interne  $\sigma_i$  (c'est à dire de la densité et de l'arrangement des défauts) et varie faiblement avec la contrainte et la température. L'énergie libre  $\Delta G$  dépend en général également de la température, de la contrainte appliquée, et des contraintes internes.

L'équation (1), qui peut s'écrire  $\dot{\epsilon}_p(A') = \dot{\epsilon}_p(A) - \frac{\Delta\dot{\sigma}}{M}$ , montre qu'on peut connaître la fonction  $\dot{\epsilon}_p(\sigma, T, \text{Structure})$  à partir de l'évolution de la chute de contrainte  $\Delta\dot{\sigma}$  au cours de l'essai de relaxation. En fait, la partie de cette évolution qui correspond aux temps les plus longs peut refléter les phénomènes de recuit structuraux qui apparaissent, le cas échéant, pendant cette relaxation [7]. En principe, seuls les premiers moments de l'évolution de  $\Delta\dot{\sigma}$  sont caractéristiques du mécanisme de déformation qui, en A (figure 1), détermine le comportement mécanique à vitesse  $\dot{\epsilon}_a$  constante. Il est donc approprié d'analyser le début de la courbe de relaxation  $\Delta\sigma(t)$  au moyen d'un développement limité de la relation (2) par rapport à la contrainte appliquée :

$$\ln \dot{\epsilon}_p(A') = \ln \dot{\epsilon}_p(A) + \left( \frac{V_{\text{exp}}}{kT} \right)_{t=0} \Delta\sigma$$

avec  $\Delta\sigma = \sigma(A') - \sigma(A)$

et  $V_{\text{exp}} = kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{Relax.}}$

$V_{\text{exp}}$  est un volume d'activation expérimental mesuré à température constante et dans les conditions de la relaxation, à l'instant initial où celle-ci est effectuée.

Soit encore :

$$\dot{\epsilon}_p(A') = \dot{\epsilon}_p(A) \exp \frac{V_{\text{exp}} \Delta\sigma}{kT}$$

Substituant l'expression de  $\dot{\epsilon}_p(A')$  dans l'équation (1), on obtient après intégration la loi classique de relaxation de contrainte :

$$\Delta\sigma(t) = - \frac{kT}{V_{\text{exp}}} \ln \left( \frac{t}{c} + 1 \right) \quad (3)$$

où c est une constante de temps tel que

$$c = \frac{kT}{M V_{\text{exp}} \dot{\epsilon}_p(A)}$$

Dans la pratique,  $V_{\text{exp}}$  est déterminé par la pente de la courbe  $\Delta\sigma = f(\ln t)$  construite à partir de la courbe  $\Delta\sigma(t)$  enregistrée (figure 3) ; en général, il suffit d'observer  $\Delta\sigma$  pendant une durée  $t \lesssim 3$  à 4 C pour obtenir une détermination précise de  $V_{\text{exp}}$ . Il est naturellement important de connaître la signification physique de ce volume expérimental. Si, pour simplifier l'analyse, nous négligeons tout d'abord le faible changement de microstructure entre les états correspondant aux points A' et A (c'est à dire en estimant un nombre de défauts égal en A et A' :  $N(A) = N(A')$ ) alors le développement précédent de  $\dot{\epsilon}_p$  par rapport à la contrainte appliquée est un développement à microstructure constante, c'est à dire où :

$$V_{\text{exp}} \approx kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma} \right)_{T, \sigma_i} = V_0 \quad (4)$$

$V_0$  est le volume d'activation opérationnel ou apparent ; il est identique au véritable volume d'activation  $-\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma}\right)_T$  si  $\dot{\epsilon}_p$  est indépendant de la contrainte [3].

L'approximation qui consiste à considérer  $\sigma_i$  (ou la structure) constante dans la dérivée (4) utilisée pour évaluer  $\dot{\epsilon}_p(A')$  suppose que la microstructure de l'échantillon ne change pas lors de la mesure, c'est à dire lors de l'essai de relaxation.

Si l'on tient compte, maintenant, du changement de microstructure qui se produit entre A et A', le nombre de défauts en ces points,  $N(A)$  et  $N(A')$  n'est plus le même, ni la contrainte interne  $\sigma_i$  dans le matériau. Ces variations correspondent à la déformation non élastique  $\Delta \epsilon_p$  produite entre A et A' ; l'idée est alors de les évaluer en les identifiant aux variations similaires qui se produiraient à partir de A le long de la courbe de déformation à vitesse constante si le même incrément  $\Delta \epsilon_p$  était produit, comme entre A et B (figure 1). On définit donc sur la courbe  $\sigma(\epsilon_p)$  un état B "isostructural" de A' tel que la déformation non élastique  $\Delta \epsilon_p$  produite entre A et B soit égale à celle subie entre A et A' ; on admet que la microstructure est alors

identique en B et en A', c'est à dire que le matériau contient le même nombre de défauts,  $N(A') = N(B)$ . Il est clair que ceci entraîne l'égalité des facteurs préexponentiels dans la vitesse de déformation soit :  $\dot{\epsilon}_0(A') = \dot{\epsilon}_0(B)$ .

Nous pouvons calculer simplement l'incrément de contrainte entre les points A et B :

$$\Delta\sigma_1 = \int_A^B \left( \frac{d\sigma}{d\epsilon_p} \right) d\epsilon_p = K \Delta\epsilon_p$$

où la valeur de K est prise au point A, en supposant que K est constant entre les points A et B. Cette hypothèse est justifiée car ces deux points sont probablement suffisamment voisins pour qu'on puisse écrire  $K(A) \approx K(B)$ . Il est facile de montrer, par ailleurs, que ceci entraîne  $\dot{\epsilon}_p(A) \approx \dot{\epsilon}_p(B)$ .

Dans ces conditions, la vitesse de déformation en A' s'obtient encore par un développement limité de  $\dot{\epsilon}_p$  similaire au précédent, mais fait à partir de l'état B de référence, au lieu de A :

$$\ln \dot{\epsilon}_p(A') = \ln \dot{\epsilon}_p(B) + \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma} \right)_{(B)} [\sigma(A') - \sigma(B)]$$

avec  $\sigma(A') - \sigma(B) = \sigma(A') - \sigma(A) - \Delta\sigma_1 = \Delta\sigma - \Delta\sigma_1 = \Delta\sigma \left(1 + \frac{K}{M}\right)$

$$\left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma} \right)_{(B)} \equiv \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma} \right)_{T, \sigma_i} = \frac{V_0}{kT}$$

et  $\dot{\epsilon}_p(B) = \dot{\epsilon}_p(A)$

soit  $\dot{\epsilon}_p(A') = \dot{\epsilon}_p(A) \exp \left[ \frac{V_0}{kT} \left(1 + \frac{K}{M}\right) \Delta\sigma \right]$

On constate ainsi que cette expression s'identifie avec l'expression approchée précédente à la condition de poser :

$$V_{\text{exp}} = V_0 \left(1 + \frac{K}{M}\right) \quad (5)$$

Le terme correctif  $V_0 \frac{K}{M}$ , dû à la variation de contrainte interne résultant de la germination des défauts au cours de la relaxation, est important et usuellement plus grand que  $V_0$  dans le stade pré-plastique de la déformation. Cet effet du durcissement ralentit de façon non négligeable la relaxation de contrainte observée (figure 4).

En résumé, l'essai de relaxation de contrainte mesure le volume d'activation expérimental, noté  $V_{\text{exp}}$ , inversement proportionnel à la quantité relaxée.  $V_{\text{exp}}$  s'identifie au volume d'activation opérationnel  $V_0$  dans la mesure où la structure (représentée par  $\sigma_1$ ) reste constante au cours de la mesure (c'est le cas par exemple dans le stade d'écoulement plastique facile du polymère qui arrive à la limite élastique où  $K = 0$ ). Lorsque la structure évolue sensiblement, soit lorsque  $K \gg M$ , le volume d'activation expérimental mesuré diffère de  $V_0$  par le terme correctif  $\frac{V_0 K}{M}$ . Des essais de relaxations successives déterminent alors le coefficient de durcissement plastique  $K$ .

## II-2 : ESSAI DE RELAXATIONS SUCCESSIVES. MESURE DE K

Puisque  $K$  ralentit la cinétique de la relaxation de contrainte, il est clair que  $K$  peut-être obtenu à partir d'une série de relaxations successives d'une quantité fixée  $\Delta\sigma_0$  (figure 2). La répétition à partir du point A d'un nombre donné de relaxations accumule les effets dus au durcissement ; elle accroît les intervalles de temps nécessaires pour relaxer une contrainte  $\Delta\sigma_0$  fixée, et diminue la vitesse initiale de déformation au départ de chacune des relaxations successives [24]. En utilisant des valeurs de  $\Delta\sigma_0$  suffisamment faibles de sorte que la quantité  $\frac{V_0 \Delta\sigma_0}{kT}$  soit inférieure à l'unité. Kubin [6] a montré que les intervalles de temps successifs nécessaires pour que la contrainte relaxe de  $\Delta\sigma_0$  sont donnés par :

$$\Delta t_N = \Delta t_1 \exp - \left[ (N - 1) (V_{\text{exp}} - V_0) \frac{\Delta\sigma_0}{kT} \right] \quad (6)$$

avec  $\Delta\sigma_0 < 0$ .

Dans la pratique,  $N$  peut-être relativement grand et atteindre 8 ou 10.

La pente de la courbe  $\ln \frac{\Delta t_N}{\Delta t_1}$  en fonction du numéro de l'essai (figures 8 et 12) donne ainsi le terme correctif  $\frac{V_0 K}{M}$ . Comme le volume d'activation expérimental peut-être mesuré dans un essai de relaxation unique habituel, on peut connaître expérimentalement les deux paramètres  $V_0$  et  $\frac{K}{M}$ .

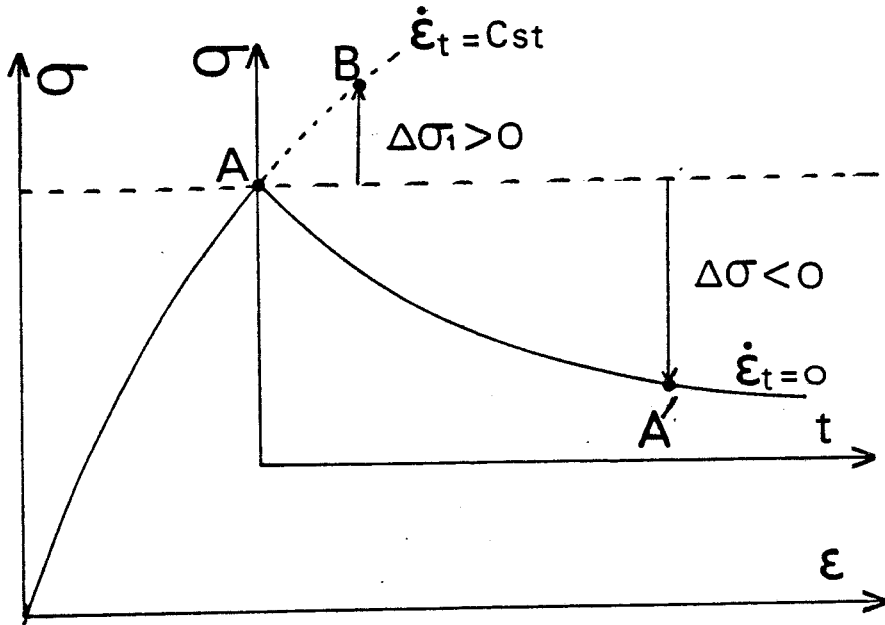
Finalement  $M$  peut être évalué à partir de la pente de la dernière remontée en contrainte  $p_N = \frac{d\sigma}{d \varepsilon_{Tot}}$  (figure 2) car on peut montrer [6] que :

$$p_N = M \left[ 1 - \frac{V_0}{V_{exp}} \exp \left\{ (N - 1) (V_{exp} - V_0) \frac{\Delta \sigma_0}{kT} \right\} \right] \quad (7)$$

La pente  $p_N$  tend très vite vers la pente élastique  $M$  lorsque le nombre de relaxations croît. Pratiquement  $p_N \approx M$  dès que  $N$  est supérieur à 5 ou 6 de sorte que le module élastique  $M$  du ressort équivalent à l'association machine-échantillon  $M$  est également accessible à l'expérience.

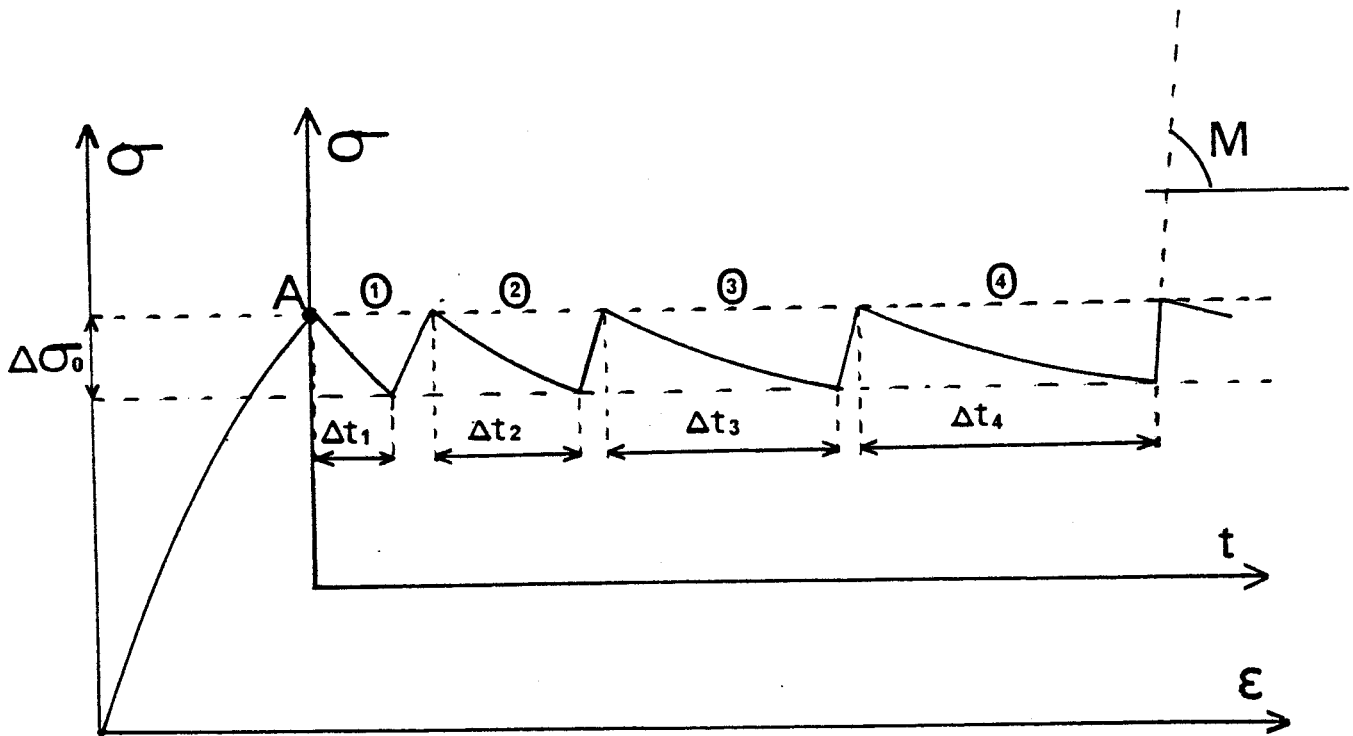
Cette technique de mesure du coefficient de durcissement plastique a été utilisée dans ce travail pour suivre deux phénomènes importants :

- le "vieillissement physique" d'échantillons de PMMA atactique ayant suivi des durées de recuit différentes ;
- l'étude du progrès de la réticulation d'une résine polyimide (résine thermodurcissable).



**FIGURE 1**

*Essai de relaxation de contrainte*



**FIGURE 2**

*Essai de relaxations successives*



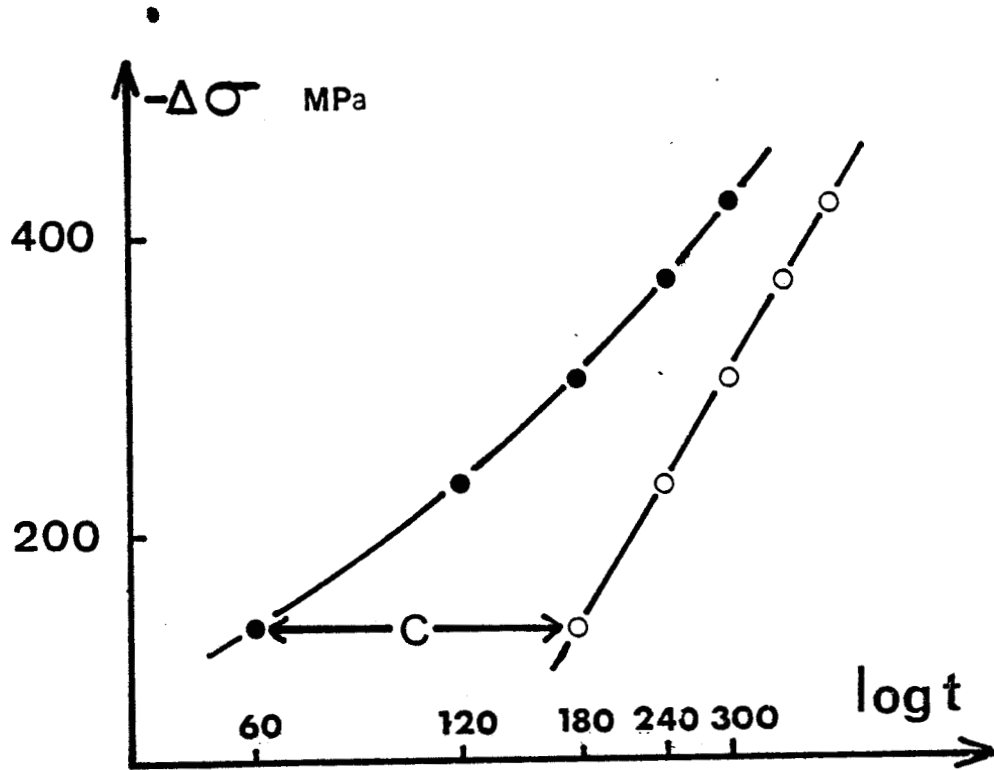


FIGURE 3

*Développement d'un essai de relaxation de contrainte*

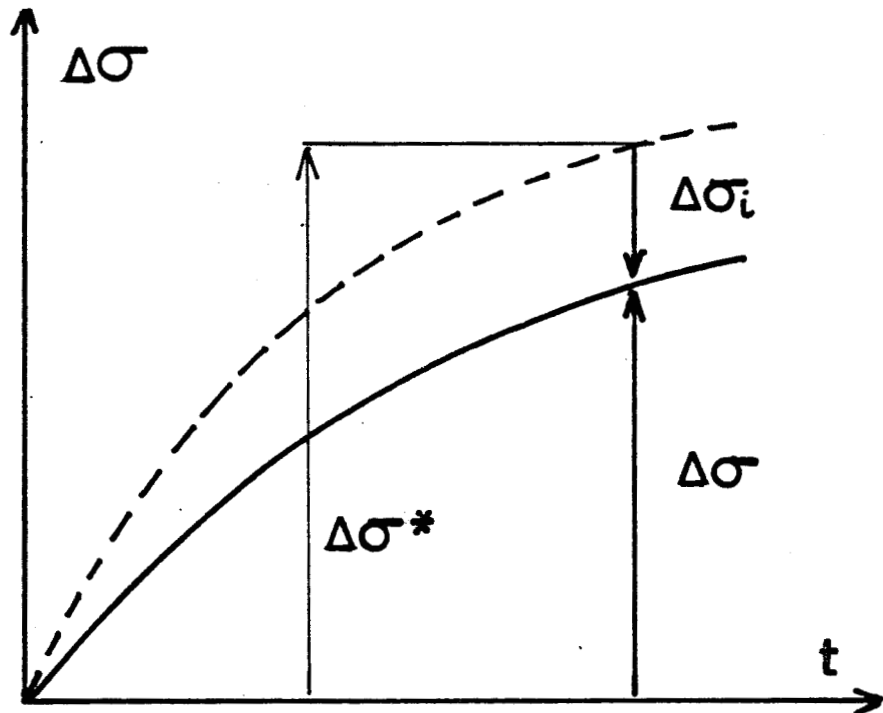


FIGURE 4

*Relaxation avec durcissement*



## CHAPITRE III



APPLICATION AU VIEILLISSEMENT  
PHYSIQUE D'ECHANTILLONS DE  
PMMA ATACTIQUE

Cette première étude a été faite dans un but précis :

- évaluer l'applicabilité de la technique de mesure de K aux matériaux polymères ;
- suivre l'influence d'une évolution structurale (vieillissement physique) sur les propriétés non élastiques d'échantillons de PMMA atactique.

D'autre part, la mesure de K permet également de confirmer par des données nouvelles, l'existence des deux modes de déformation observés dans le PMMA atactique [8].

Nous rappelons l'origine et quelques aspects fondamentaux du vieillissement physique des polymères amorphes ainsi que les résultats obtenus dans le laboratoire sur les modes de plasticité du PMMA avant de définir les procédures d'élaboration des échantillons et leurs conditions de vieillissement. Enfin, une description détaillée de l'essai mécanique précède la présentation des résultats et leur discussion termine ce deuxième chapitre.

### III-1 : ORIGINE ET ASPECTS QUALITATIFS DU VIEILLISSEMENT PHYSIQUE DES POLYMÈRES AMORPHES.

Les solides amorphes (verres métalliques, minéraux, polymères) constituent une classe importante de matériaux dont les propriétés mécaniques sont comparables à celles des solides cristallins sur un certain nombre d'aspects tout en ayant un arrangement moléculaire de type liquide où l'ordre à grande distance est totalement absent.

Lors du refroidissement à vitesse finie d'un polymère amorphe depuis son état liquide, la température de transition vitreuse notée  $T_g$  est caractéristique du ralentissement brutal du réarrangement des

configurations moléculaires qui se produit lorsque la mobilité atomique n'est plus suffisante pour maintenir le matériau en équilibre avec la température (par exemple, pour maintenir son volume aux valeurs d'équilibre successives correspondantes). Il en résulte la mise hors d'équilibre du solide amorphe au dessous de  $T_g$  [9].

L'état vitreux n'est donc pas un état d'équilibre thermodynamique [10, 11] ; les polymères amorphes à toute température inférieure à  $T_g$  continuent d'évoluer (de façon compatible avec T et P) vers leur configuration d'équilibre et sont le siège de lents processus moléculaires (réarrangement des unités structurales). Cette évolution progressive du solide vitreux, due à une mobilité atomique qui n'est pas strictement nulle (c'est à dire à la possibilité de diffusion des chaînes) est appelé vieillissement physique qui doit être distingué du vieillissement chimique (dégradation, photooxydation, ...).

Il est bien connu qu'il existe d'autres transitions que la transition vitreuse. Les transitions secondaires dites  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , ... se manifestent non pas par une chute brutale du module comme la transition vitreuse mais par des variations plus faibles. On les met souvent en évidence par la présence de pics dans la courbe de frottement intérieur  $\text{tg } \delta$  (c'est à dire de l'énergie mécanique absorbée) en fonction de la température ou de la fréquence [12 - 14].

Pour les polymères amorphes, le pic  $\alpha$  associé au mouvement microbrownien de la chaîne principale correspond à la transition vitreuse ; les pics  $\beta$  et  $\gamma$  correspondent à des transitions secondaires à des températures inférieures. On attribue en général ces relaxations secondaires soit à des mouvements locaux de la chaîne principale ( $T_{\beta}$ ) soit à des mouvements locaux de chaînes latérales ou groupement latéraux ( $T_{\gamma}$ ).

Struick [15] a étudié les effets du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques à petites déformations de nombreux maté-

riaux et montre que ce phénomène est dominant dans un intervalle de température situé essentiellement entre  $T_{\beta}$  et  $T_g$  où similairement les phénomènes de transport atomique (diffusion de chaînons à courtes distances) sont encore possibles.

Il est bien connu aussi que le comportement ductile des plastiques industriels correspond qualitativement au même domaine de température [16, 17]. Cette corrélation peut s'expliquer si la ductilité et le vieillissement nécessitent tous les deux l'activation de mobilités moléculaires.

D'un point de vue pratique, le phénomène de vieillissement qui affecte tous les verres indépendamment de leur nature chimique est d'une importance particulière pour les polymères car les conditions d'utilisation de ces matériaux (soumis à de faibles charges, température d'emploi proche de l'ambiante qui est généralement comprise entre  $T_{\beta}$  et  $T_g$ ) coïncident avec les conditions d'un vieillissement actif ; celui-ci devient alors un facteur essentiel dans la prédiction du comportement mécanique des polymères amorphes (notamment les propriétés mécaniques à petites déformations).

### III-2 : MODES DE DÉFORMATION DU PMMA AU DESSOUS DE $T_g$

Nous rappelons ici les résultats obtenus à partir d'essais de déformation (compression) à vitesse constante sur le comportement plastique thermiquement activé du PMMA atactique [8]. L'étude de l'activation thermique de la limite élastique a montré qu'il existe deux modes de déformation comme pour les verres métalliques [18 - 21]. On observe aux plus basses températures (pour  $T < T_c = 220^\circ\text{K}$ ) un mode fortement activé qui se traduit par un glissement hétérogène relativement localisé. Les données expérimentales sur ce mode suggèrent l'analogie avec le glissement de dislocations auquel s'oppose le frottement intrinsèque de réseau dans la plasticité cristalline. A plus haute température (pour  $T > T_c = 220^\circ\text{K}$ ), apparaît un mécanisme de déformation qui bénéficie de mobilités moléculaires liées à l'activation des relaxations

secondaires  $\beta$ . Ce mode correspond à une plasticité de type diffusionnelle qui apparaît très sensible à l'histoire structurale du matériau (c'est à dire à son contenu en volume libre, à ses conditions de vieillissement). Il est caractérisé par une énergie d'activation constante ( $\Delta G_m \approx 0.4$  eV) par opposition au mode de basse température où l'énergie d'activation varie linéairement avec la température. On retrouve ces deux modes avec le PS [22] où des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles [2] ont confirmé par ailleurs leur existence.

Le mécanisme de déformation non élastique change avec la température, de même que les changements structuraux induits. En dessous de la température critique  $T_c$ , le dépliage de chaînons dans la direction du cisaillement produit une orientation moléculaire, et une biréfringence très marquée. Au dessus de cette température l'orientation moléculaire est beaucoup plus diffuse ; l'agitation thermique est probablement assez efficace pour relâcher localement celle-ci et les contraintes induites par la déformation, au moins partiellement.

Il est important de souligner que le mécanisme de déformation de plus haute température est actif dans le même domaine de température (essentiellement entre  $T_\beta$  et  $T_g$ ) que les phénomènes de vieillissement liés à la possibilité de diffusion des chaînons à relativement courtes distances. Dans le cas du PMMA, d'une part la température critique  $T_c$  coïncide avec le pied basse température du pic  $\beta$  de frottement interne ; d'autre part, on observe de façon générale que le vieillissement physique des polymères vitreux ne se produit plus lorsque la relaxation du mécanisme  $\beta$  n'est plus activée. Il est clair que cette corrélation qualitative suggère que les mécanismes de diffusion moléculaire jouent un rôle important dans le mode de déformation de plus haute température.

Pour confirmer la différence structurale profonde du mécanisme de déformation avec la température, nous avons donc entrepris de mesurer  $K$  de part et d'autre de  $T_c$ .

### III-3 : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

#### III-3.1 : ELABORATION DES ECHANTILLONS

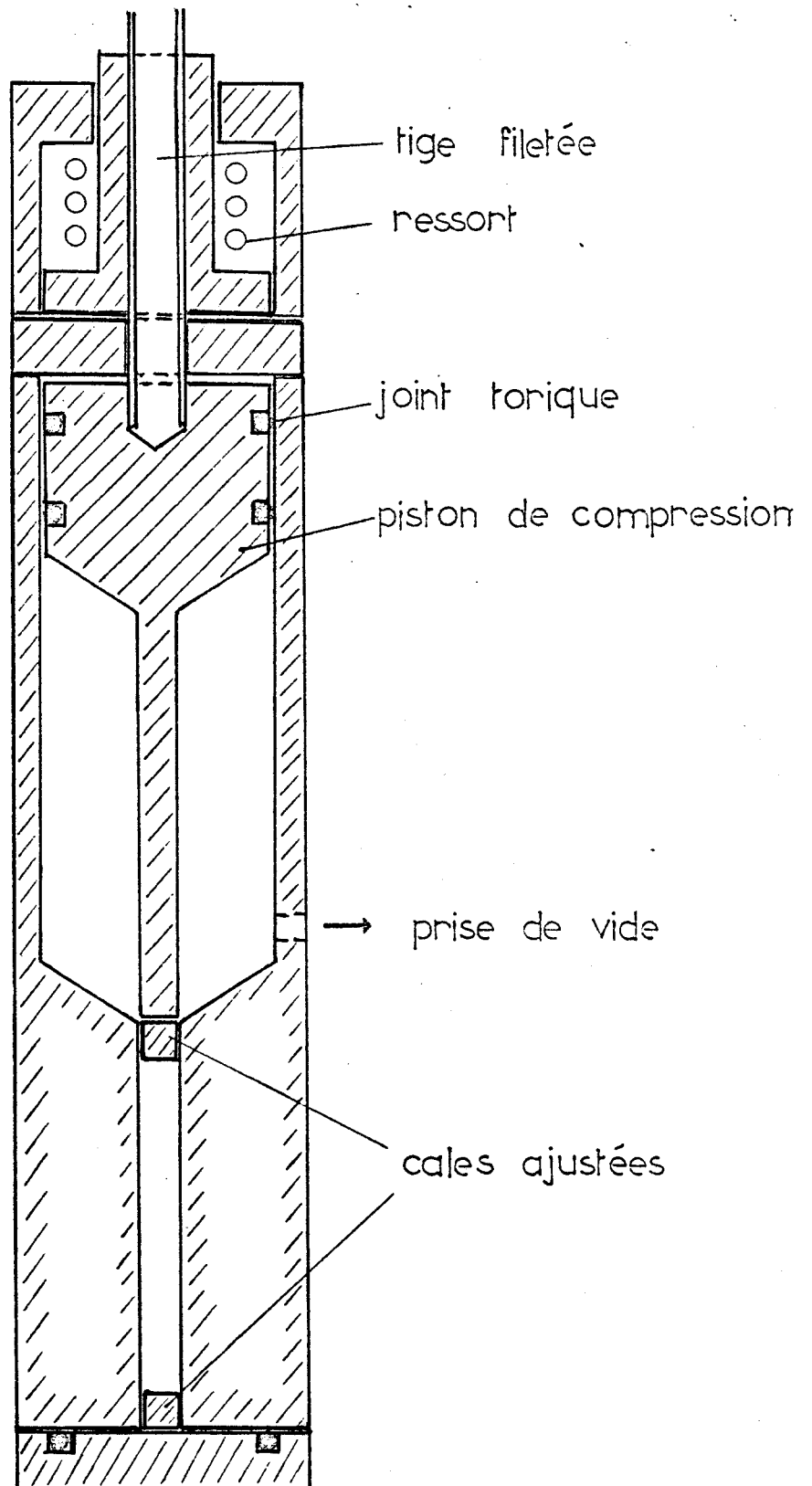
Nous avons utilisé un polyméthylméthacrylate atactique obtenu par polymérisation ionique et fourni par le laboratoire de synthèse de l'Edole des Hauts Polymères de Strasbourg ; son indice de polydispersité est de 2.29 :

$$p = \frac{M_w}{M_n} = \frac{223\ 000}{97\ 400} = 2.29.$$

#### III-3.1 a : Procédures de moulage et de recuit

La poudre utilisée de PMMA est préalablement comprimée à température ambiante dans une colonne de moulage (figure 5) puis chauffée à 470°K pendant quatre heures avant la descente du piston de compression. On laisse ensuite le moule et l'échantillon revenir librement à température ambiante. Une pompe assure le vide pendant toute cette opération. Des cales ajustées facilitent l'opération de démoulage. Sortis du moule, les échantillons de forme cylindrique (7 mm de diamètre et 30 mm de longueur) montrent en lumière polarisée une forte biréfringence. Nous avons donc effectué un recuit sous air au dessus de  $T_g$  afin d'éliminer les concentrations de contraintes internes qui rendent le matériau fortement inhomogène.

Nous supposons que l'efficacité d'un tel recuit correspond au déplacement du centre de gravité des chaînes de polymères, organisées dans l'espace sous la forme de pelotes, sur des distances comparables à leur diamètre moyen ; c'est à dire encore, qu'un certain nombre de chaînes se réarrangent après recuit en s'intercalant entre proches voisins de façon à relâcher les contraintes internes. En imposant au centre de gravité d'une pelote macromoléculaire de se déplacer d'une distance au moins égale à son rayon de giration, le calcul montre qu'un



**FIGURE 5**

*Schéma du moule*



recuit à 145°C pendant une heure et demie est nécessaire [22]. L'efficacité des recuits est aisément vérifiée par la disparition de toute biréfringence.

### III-3.1 b : Rectification des échantillons

Le diamètre de la partie centrale des échantillons est réduit de 7 à 5 mm par tournage des cylindres précédents moulés bruts et recuits.

Après découpage sur une scie ISOMET à l'aide d'une lame à bords diamantés, un polissage mécanique assure un bon parallélisme des têtes d'échantillons de l'ordre du centième de millimètre. Finalement, toutes les éprouvettes cylindriques utilisées ont une hauteur de 8.6 mm et un diamètre de 5 mm. On observe toutefois une très faible conicité sur toute la longueur de l'échantillon (2/100 mm sur toute la longueur).

### III-3.2 : CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT DES ECHANTILLONS

Puisque la mesure du coefficient de durcissement plastique  $K$  nécessite la déformation de deux éprouvettes rigoureusement identiques, celles-ci sont réparties par couples. Elles sont introduites simultanément dans des matrices en laiton préalablement chauffées à 130°C (soit  $\approx T_g + 20^\circ\text{C}$ ) et sont gardées à cette température pendant une demi-heure. Cette période de temps suffit pour établir l'équilibre thermodynamique du polymère. On efface ainsi toute l'histoire thermomécanique (vieillissement) subie antérieurement par les échantillons. Cette thermoréversibilité, caractéristique du vieillissement physique pourrait permettre l'utilisation répétée d'un même échantillon. Pour notre part, toutefois, les éprouvettes n'ont été utilisées qu'une seule fois.

Les échantillons sont alors répartis en deux catégories correspondant aux deux procédures de refroidissement distinctes qui ont été effectuées.



Le premier groupe d'échantillons a suivi un refroidissement rapide : après le recuit à 130°C, l'ensemble matrices-échantillons est alors plongé dans un bain d'eau à température ambiante pendant deux minutes. Dès la fin de la trempe, les éprouvettes sont conservées à la température de 62°C dans une enceinte thermostatée conçue à cet effet durant le temps de vieillissement  $t_v$  avant le départ de l'essai de déformation. Le traitement thermique donné aux éprouvettes permet ainsi d'accélérer le vieillissement.

Le deuxième groupe a suivi un refroidissement lent : après recuit à 130°C, l'ensemble matrices-échantillons est revenu à température ambiante avec une vitesse de refroidissement de 3°C/heure et conservé à cette température jusqu'au début de l'essai de déformation. Il est simplement supposé dans ce cas que la vitesse de refroidissement est assez lente pour que le volume de l'échantillon (c'est à dire le volume libre) reste en équilibre thermodynamique le plus longtemps possible, c'est à dire jusqu'à des températures plus faibles. Il est clair par conséquent que le  $T_g$  et le volume libre de ces échantillons devraient être relativement faibles, analogues à ceux qui caractérisent un temps de vieillissement isotherme, après trempe, très long.

Struick a montré ainsi que le refroidissement à 3°C/heure équivaut du point de vue rhéologique à un vieillissement isotherme de plusieurs années [15].

### III-3.3 : ESSAI MECANIQUE (Procédure de déformation)

Des essais en compression à vitesse de déformation constante  $\dot{\epsilon}_a = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ont été réalisés sur une machine INSTRON à deux températures :  $T = 195^\circ\text{K}$  et  $T = 290^\circ\text{K}$ . Les essais de déformation sont faits avec un montage inversé car celui-ci est généralement plus pratique lorsqu'on est amené à utiliser des fluides cryogéniques pour la mise en température. Une vue d'ensemble du montage est montrée sur la figure 6. Le plateau supérieur de compression est solidaire de la traverse

mobile de la machine et le plateau inférieur est relié au capteur de force. Un guidage au moyen de roulements à billes assure le parallélisme entre les deux plateaux de compression et maintient une sollicitation raisonnablement uniaxiale si la montée en contrainte n'est pas trop élevée.

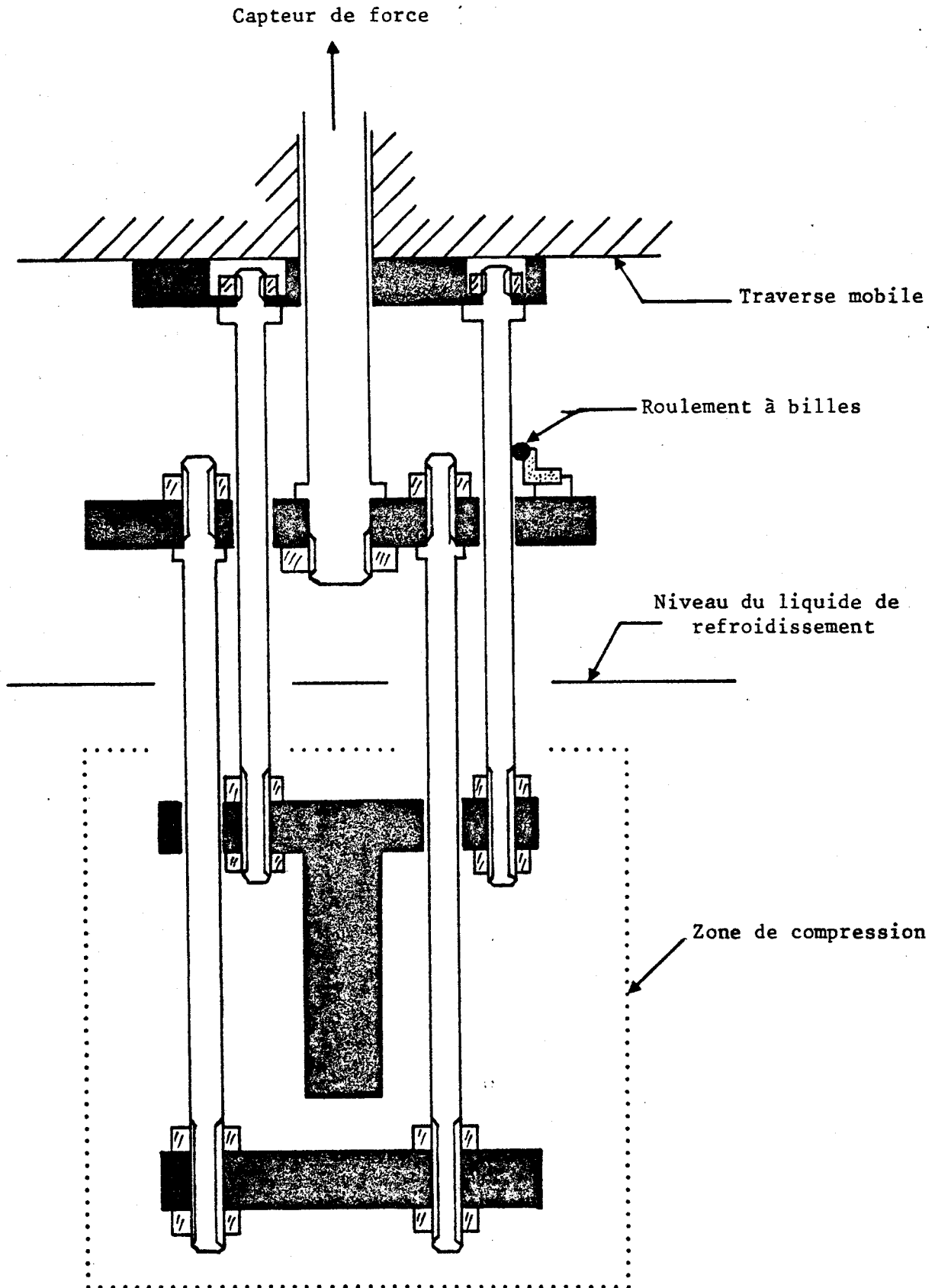
Pour les essais de basse température, un soufflet métallique crée une zone étanche qui isole l'échantillon du bain réfrigéré (figure 7). Une circulation continue d'azote dans cette zone assure le contrôle de l'atmosphère et un thermocouple mesure la température à proximité de l'échantillon avec une précision de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

L'immersion complète de la zone étanche de compression dans le liquide cryogénique (éthanol) refroidi par une circulation d'azote liquide assure la mise en température. La régulation garantit une stabilité thermique inférieure au degré.

Contraintes et déformations sont rapportées à la géométrie initiale de l'éprouvette (section  $S_0$ , longueur  $L_0$ ). Les variables ainsi définies sont la contrainte  $\sigma = \frac{F}{S_0}$  et la déformation  $\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$  où  $F$  est la force appliquée et  $\Delta L$  l'allongement résultant.

La procédure de déformation est la même pour tous les échantillons. Deux éprouvettes de géométrie identique dans le même état de vieillissement (c'est à dire ayant une histoire thermomécanique rigoureusement semblable) sont déformées pour la détermination de chaque valeur du coefficient de durcissement plastique  $K$ . L'une est utilisée pour réaliser un essai unique de relaxation de contrainte, de façon à mesurer avec une bonne précision le volume d'activation expérimental ; l'autre est utilisée pour l'essai de relaxations successives de façon à obtenir le facteur correctif  $V_0 \frac{K}{M}$ . Nous déterminons  $V_0$  par différence entre  $V_{\text{exp}}$  et  $V_0 \frac{K}{M}$ .

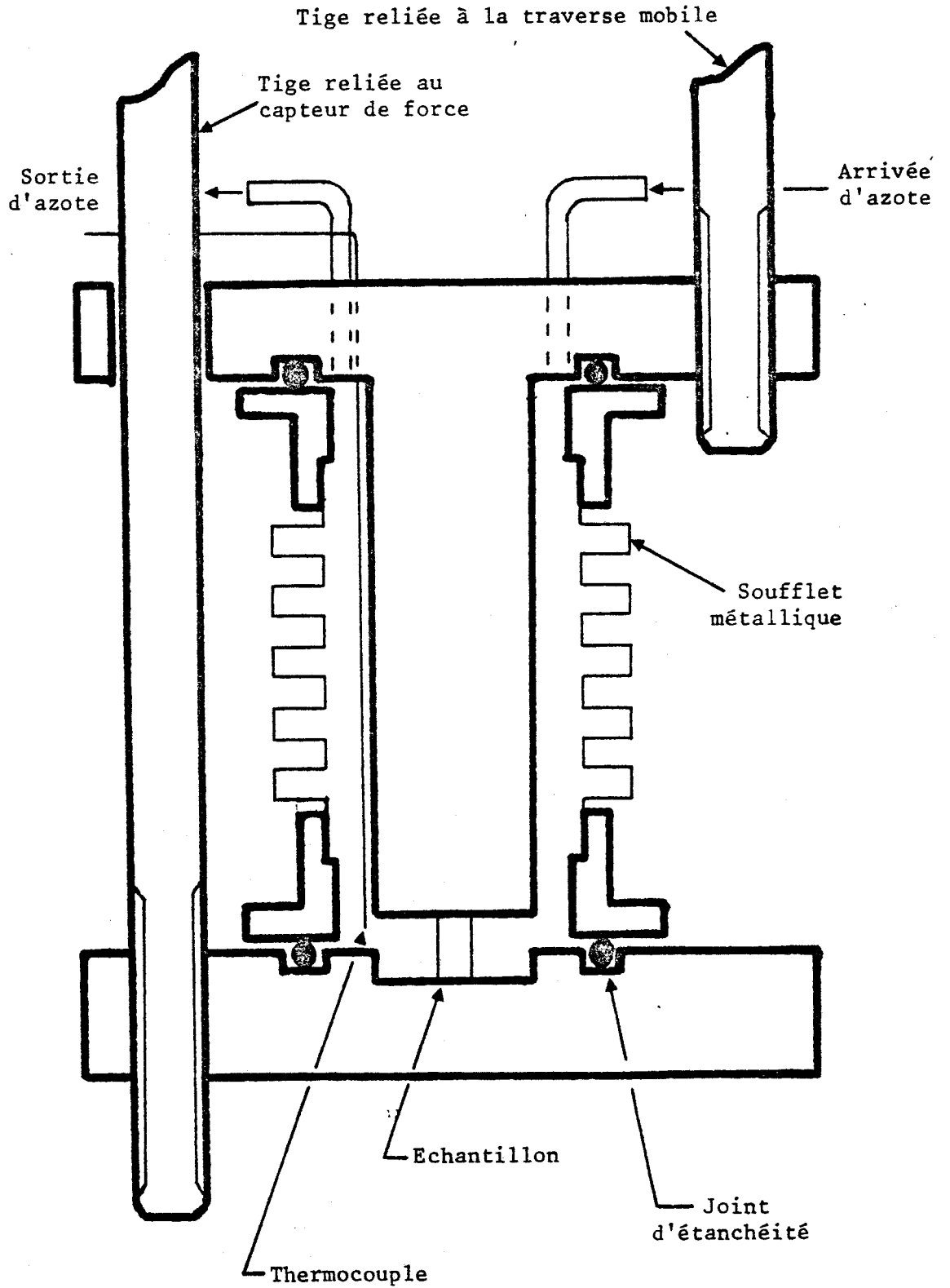
Puisque les effets du vieillissement sont très significatifs



**FIGURE 6**

*Coupe du système de déformation*





**FIGURE 7**

*Coupe de la zone de compression.*



dans les premiers stades de la déformation plastique (microplasticité), nous avons déterminé K dans le stade préplastique. Si la déformation imposée pour l'étude de K est trop élevée, celle-ci provoque des changements structuraux importants dans la structure initiale et efface (au moins en partie) les effets du vieillissement antérieur.

### III-4 : RÉSULTATS

La mesure du coefficient de durcissement plastique K est faite à déformation totale faible et pratiquement constante. Celle-ci est mesurée directement par le déplacement de la traverse de l'Instron ; elle varie de  $5.7$  à  $5.8 \cdot 10^{-2}$  à  $T = 195^\circ\text{K}$  et de  $2.9$  à  $3.1 \cdot 10^{-2}$  à  $T = 290^\circ\text{K}$  (voir les tableaux 1 et 2).

Ces chiffres, donnés par l'enregistreur de la machine Instron, sont surestimés puisqu'ils intègrent la déformation due à la mise en place des différents assemblages du montage qui a lieu dès le début de l'essai de déformation.

Ces valeurs de déformation sont choisies pour que les niveaux de contrainte correspondants se situent au voisinage de  $\frac{\sigma_y}{2}$  pour les deux températures où  $\sigma_y$  est la contrainte du seuil d'écoulement (limite macroélastique) à ces températures. La mesure de K est difficile à des niveaux de contrainte inférieurs (c'est à dire à plus faibles déformations totales) car les différentes parties de l'appareillage de déformation sont la cause d'une relaxation parasite qui peut devenir du même ordre de grandeur que la relaxation propre de l'échantillon si l'essai est fait dans un domaine de contrainte trop peu élevé. Afin d'éviter cette difficulté sur la mesure du volume d'activation expérimental (puisque  $V_{\text{exp}} \sim \frac{1}{\Delta\sigma}$ ) nous avons opté pour un niveau de contrainte proche de  $\frac{\sigma_y}{2}$ .

Les volumes d'activation expérimentaux sont mesurés à partir d'essais uniques de relaxation d'une durée de cinq minutes. Les chutes de contrainte correspondantes sont de l'ordre de  $5.5 \text{ MPa}$  à  $T = 195^\circ\text{K}$

et varient entre 6 et 9 MPa à  $T = 290^\circ\text{K}$ . D'autre part les constantes de temps  $C$  sont de l'ordre de 20 secondes pour les essais à température ambiante. L'erreur sur la mesure de  $V_{\text{exp}}$  est faible et inférieure à 5 %.

Par ailleurs, des essais d'une dizaine de relaxations successives sont réalisés sur des échantillons identiques à une déformation totale semblable. On observe que les intervalles de temps  $\Delta t_N$  nécessaires pour relaxer une contrainte  $\Delta\sigma_0 = 0.5 \text{ MPa}$  à  $T = 195^\circ\text{K}$  et  $\Delta\sigma_0 = 1.5 \text{ MPa}$  à  $T = 290^\circ\text{K}$  suivent bien l'équation (6). L'erreur faite sur la lecture de la pente de la courbe  $\ln \frac{\Delta t_N}{\Delta t_1}$  en fonction de  $N - 1$  est également faible et inférieure à 5 % car les points s'alignent remarquablement bien (figure 8) ; l'incertitude sur la mesure de  $K$  est inférieure à 10 %.

Par exemple, à l'ambiante,  $\Delta t_8$  va de  $12 \Delta t_1$  à  $20 \Delta t_1$  suivant l'échantillon vieilli tandis que  $\Delta t_8 \approx 8 \Delta t_1$  à  $T = 195^\circ\text{K}$ .

La pente de la dernière remontée en contrainte supposée quasi-élastique (voir équation 7) mesure le module élastique  $M$  de l'association machine-échantillon. Les valeurs obtenues sont légèrement inférieures (environ 5 %) à celles mesurées directement par extensométrie. Il est donc possible de calculer correctement les déformations élastiques correspondantes,  $\frac{\sigma}{M}$ , des échantillons.

Nous avons regroupé dans les tableaux 1 et 2 les valeurs expérimentales  $V_{\text{exp}}$  et  $V_0 \frac{K}{M}$  mesurées au niveau de contrainte  $\sigma = \frac{F}{S_0}$  ; les déformations sont prises au point A (voir figures 1 et 2).

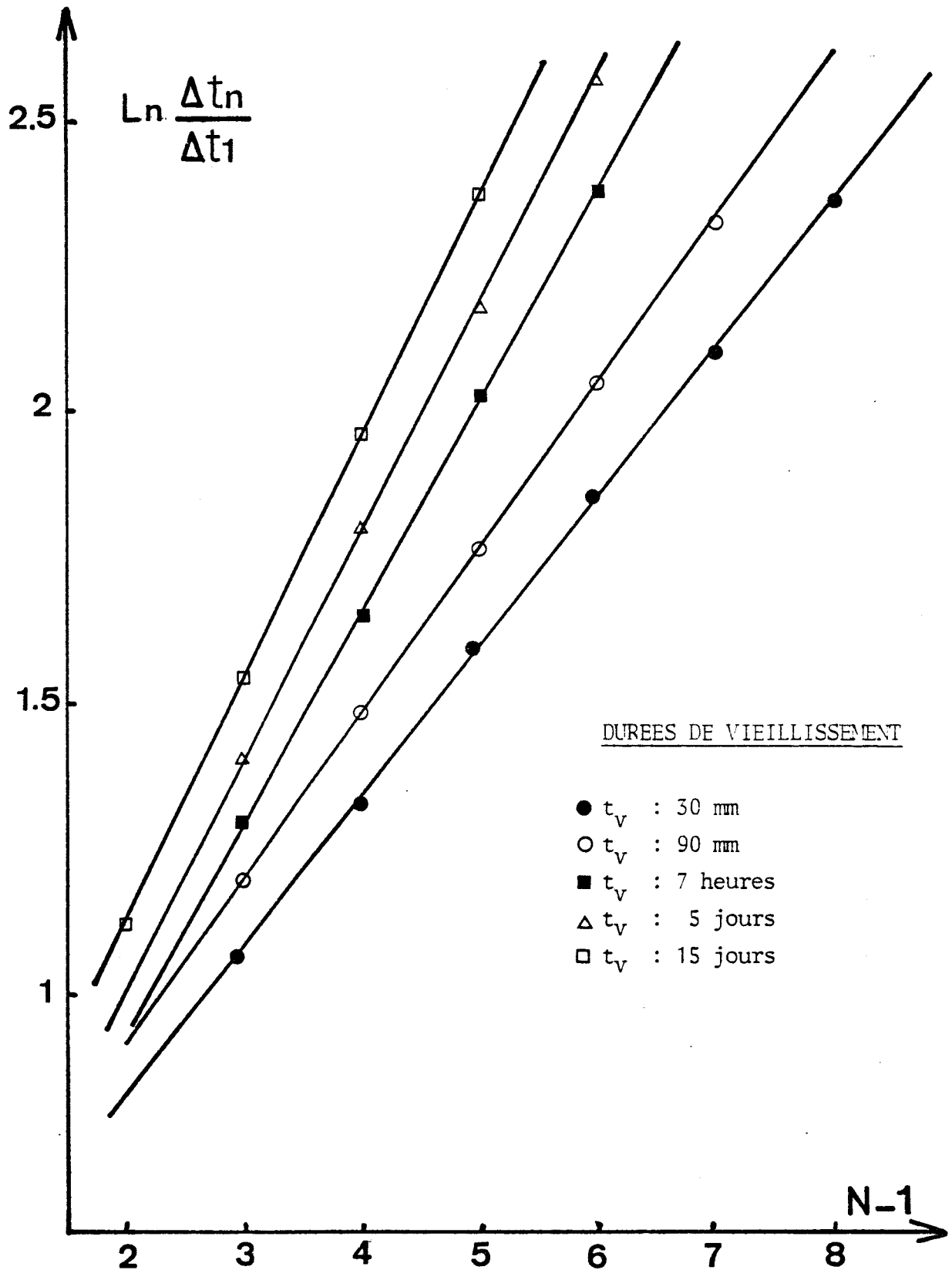


FIGURE 8

*Dépouillement des essais de relaxations successives.  
Application au vieillissement du PMMA. (T = 290°K).*



$t_v$	$\sigma$ (MP <sub>a</sub> )	$\epsilon_{t_2}$ (x10 <sup>2</sup> )	$\epsilon_{el} = \frac{\sigma}{M}$ (x10 <sup>2</sup> )	$V_{exp}$ (Å <sup>3</sup> )	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$\frac{K}{M}$	K (MP <sub>a</sub> )
30 min	49.1	2.9	1.7	1 525	880	0.73	2 077
90 min	53.0	3.1	1.9	1 625	880	0.85	2 418
7 heures	53.8	3.0	1.9	1 840	930	0.98	2 788
5 jours	55.7	3.0	2.0	1 960	970	1.02	2 902
15 jours	56.2	3.0	2.0	2 130	1 040	1.05	2 987
∞	57.7	3.0	2.0	1 905	905	1.10	3 130

TABLEAU 1

$t_v$	$\sigma$ (MP <sub>a</sub> )	$\epsilon_{t_2}$ (x10 <sup>2</sup> )	$\epsilon_{el} = \frac{\sigma}{M}$ (x10 <sup>2</sup> )	$V_{exp}$ (Å <sup>3</sup> )	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$\frac{K}{M}$	K (MP <sub>a</sub> )
1 heure	176.1	5.8	4.5	1 210	240	4.04	15.853
5 jours	175.8	5.8	4.5	1 180	230	4.13	16.206
15 jours	169.0	5.7	4.3	1 090	205	4.32	16.952

TABLEAU 2

### III-5 : DISCUSSION

Ces résultats démontrent l'applicabilité de la méthode expérimentale de mesure de K aux matériaux polymères.

La mesure du coefficient de durcissement plastique K dans le stade préplastique aux deux températures étudiées a été faite dans des



états correspondants puisque dans les deux cas le rapport de la contrainte  $\sigma$  de début de relaxation à la contrainte  $\sigma_y$  de limite élastique est pratiquement identique ( $\frac{\sigma}{\sigma_y} = 0.46$  à  $T = 290^\circ\text{K}$  et  $\frac{\sigma}{\sigma_y} = 0.48$  à  $T = 195^\circ\text{K}$ ). Les déformations plastiques correspondantes sont également semblables puisqu'elles varient de 1 à  $1.2 \cdot 10^{-2}$  à  $T = 290^\circ\text{K}$  et de 1.3 à  $1.5 \cdot 10^{-2}$  à  $T = 195^\circ\text{K}$ .

Des variations significatives de  $K$  avec  $t_v$  sont mises en évidence dans le mode diffusif de plasticité (tableau 1). Si l'on se rappelle que le coefficient de consolidation plastique  $K = \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon_p}\right) \cdot \varepsilon_p$  observé varie comme l'inverse du nombre de défauts  $dN$  produits par unité de contrainte  $\frac{dN}{d\sigma}$ , cela signifie qu'au même niveau de contrainte  $\sigma = 0.46 \sigma_y$  environ moitié plus de défauts se développent dans un échantillon peu vieilli ( $t_v \approx 30$  mn) que dans un échantillon ayant connu une longue durée de vieillissement ( $t_v \rightarrow \infty$ ). L'effet du vieillissement rend de plus en plus difficile la création de défauts mobiles et donc la déformation plastique du matériau à température ambiante. En dessous de la température de transition vitreuse le volume libre devient dépendant du temps (vieillissement) et diminue. Il en résulte une mobilité moléculaire décroissante qui influence fortement le comportement mécanique du matériau dans le mode de plus haute température.

Les résultats à  $T = 290^\circ\text{K}$  sont également cohérents avec l'évolution de la déformation plastique  $\varepsilon_p = \varepsilon_T - \frac{\sigma}{M}$  qui diminue avec le temps de vieillissement, puisque la contrainte croît avec  $t_v$ .

Il est clair, en effet que  $K$  augmente par définition quand la déformation plastique diminue. Comme  $K$  est fonction à la fois de  $\varepsilon_p$  et de  $t_v$ , il n'est pas possible de savoir si dans les mesures de  $K$  qui ont été faites,  $K$  augmente parce que  $\varepsilon_p$  diminue ou parce que  $t_v$  augmente. Pour en décider, il serait nécessaire de mesurer  $K(\varepsilon_p)$  à  $t_v$  constant ou  $K(t_v)$  à déformation non élastique donnée  $\varepsilon_p$ . L'évolution de  $K$  a

probablement pour origine ces deux variations à la fois.

Par contre, il est à remarquer que le vieillissement n'affecte pas le comportement mécanique de basse température (de type glissement hétérogène) puisque  $K$  et les courbes contrainte-déformation à  $T = 195^\circ\text{K}$  sont pratiquement insensibles au vieillissement (tableau 2).

Ce contraste dans les comportements souligne que les mécanismes de diffusion moléculaire (sans doute à courte portée), par lesquels une certaine mobilité moléculaire modifie la plasticité, ne sont vraisemblablement actifs qu'entre la température  $T_c$ , proche de  $T_\beta$ , et  $T_g$ . Il est remarquable que ce domaine coïncide avec celui où les phénomènes de vieillissement sont également observés, de manière générale. Ceci suggère au moins des processus élémentaires communs aux deux phénomènes.

Il est intéressant aussi de souligner qu'au niveau de contrainte utilisé ici à température ambiante (soit  $\sigma = 0.46 \sigma_y$ ), la méthode d'observation du décalage du temps de relaxation de fluage classique dans le domaine viscoélastique [15] n'est plus capable de discerner aucune influence du vieillissement.

Cette étude a donc mis en évidence l'influence de la température et du vieillissement sur les propriétés mécaniques du PMMA vitreux. Elle confirme, par de nouvelles données, la profonde différence qui existe entre les deux modes de déformation plastique, selon la température, des verres polymériques.

## CHAPITRE IV



APPLICATION AU PROGRES DE LA  
RETICULATION D'UNE RESINE POLYIMIDE

## IV-1 : INTRODUCTION

La Société Rhône-Poulenc a récemment développé une génération originale de matériaux polyimides thermostables à partir d'une bismaléimide (Annexe 1).

L'intérêt de cette molécule organique, obtenue par condensation d'anhydride maléique avec des diamines aromatiques réside dans la présence de deux doubles liaisons qui peuvent donner lieu :

- soit à des réactions d'addition de l'amine sur les doubles liaisons du bismaléimide ;
- soit à des réactions de polymérisation des doubles liaisons entre elles conduisant à un motif réticulé.

Cette molécule difonctionnelle conduit à des polymères thermodurcissables doués de bonnes propriétés mécaniques et thermiques.

Les produits obtenus sont fortement réticulés mais la caractérisation reste limitée au début de la réticulation. Un dosage des doubles liaisons par spectrophotométrie infra-rouge indique que 30 % des doubles liaisons seulement ont réagi au point de gel du système. Pour appréhender la densification ultérieure de la réticulation, une caractérisation des doubles liaisons résiduelles a été tentée par Spectroscopie infra-rouge à Transformée de Fourier. Elle montre que certaines liaisons disparaissent au début du traitement thermique à 200°C, soit 1 heure environ ; au delà de 1 H 30 de recuit la méthode ne semble plus capable de suivre l'évolution de la réticulation [23].

De même, les techniques classiques couramment employées pour les réticulats élastomériques (gonflement, module ...) ne s'appliquent pas car les systèmes thermodurcissables sont trop fortement réticulés. On ne peut également envisager de travailler au dessus de la tempéra-

ture de transition vitreuse de manière à retrouver un comportement analogue à celui des chaînes élastiques, car dans le cas des résines polyimides,  $T_g$  est supérieur à  $300^\circ\text{C}$  : température à laquelle apparaît une dégradation du polymère.

Afin de remédier à cette méconnaissance de la fin de la réticulation à l'état solide et à l'évolution des propriétés mécaniques, nous nous sommes intéressés aux résines ayant subi différents temps de cuisson à  $200^\circ\text{C}$  correspondant à différents stades d'avancement de la réticulation.

Comme l'étude précédente de microplasticité l'a montré, la mesure de  $K$  apparaît être une sonde très sensible à la microstructure locale du matériau. On peut donc s'attendre à ce que la densification de la réticulation soit également sensible sur le comportement mécanique (plasticité) des résines thermodurcissables. Puisque l'avancement de la réaction de réticulation s'accompagne nécessairement d'une décroissance de la mobilité atomique des chaînes, il en résulte ainsi une évolution auto-décélérée de la résine : la réticulation varie avec la mobilité qui varie elle-même avec la réticulation.

Avant la présentation et la discussion des résultats, la description des procédures expérimentales d'élaboration et de déformation des échantillons est faite.

## IV-2 : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

### IV-2.1 : PRÉPARATION DE LA RESINE : MOULAGE PAR COULEE

Les 2 réactifs  $M_3$  et MDA présentés sous forme de poudres sont mélangés de façon à obtenir un mélange bien homogène. Ce mélange est ensuite introduit dans un réacteur plongé dans un bain marie chauffé à  $160^\circ\text{C}$ . On agite le produit formé des 2 poudres jusqu'à l'obtention

d'une masse totalement liquide et homogène. Afin d'éliminer les bulles au sein du fluide, on procède à un "dégazage" de cette masse liquide en faisant le vide à l'intérieur du réacteur ( $p \approx 5$  mm de Hg). On rétablit ensuite la pression et le produit, qui est encore liquide, peut être facilement coulé. Il est important de noter que la durée totale de ces opérations successives ne doit pas dépasser une douzaine de minutes car la viscosité du produit augmente très rapidement et les risques d'un passage du mélange à l'état solide ne sont pas négligeables.

La résine est coulée dans des moules métalliques préalablement chauffés à  $200^{\circ}\text{C}$  et subit à cette température des traitements thermiques de durées différentes.

#### IV-2.2 : TRAITEMENTS THERMIQUES

6 traitements thermiques ont été effectués :

- 1 H à  $200^{\circ}\text{C}$
- 3 H à  $200^{\circ}\text{C}$
- 8 H à  $200^{\circ}\text{C}$
- 24 H à  $200^{\circ}\text{C}$
- 24 H à  $200^{\circ}\text{C}$  + 24 H à  $250^{\circ}\text{C}$

Ces 5 traitements thermiques se sont faits dans une étuve et dans une atmosphère d'air ambiant.

Un sixième traitement : 24 H à  $200^{\circ}\text{C}$  + 24 H à  $250^{\circ}\text{C}$  s'est fait sous vide.

La résine après démoulage à chaud se présente sous forme de plaquettes de dimensions  $120 \times 70 \times 12$  mm qu'on laisse revenir librement à température ambiante.

### IV-2.3 : GEOMETRIE DES EPROUVETTES

Des éprouvettes de forme cylindrique sont obtenues par tournage de barreaux de résine découpés dans les plaquettes.

On remarque que la résine est très difficile à travailler (découpage des plaquettes, tournage des barreaux) lorsque celle-ci a suivi un traitement thermique de courte durée (notamment 1 H à 200°C). Elle se comporte beaucoup mieux lorsque le temps de cuisson est long (24 H à 200°C).

Toutefois, l'usinage difficile des barreaux de résine (quelque soit la durée de cuisson) nécessite de prendre les précautions suivantes :

- une vitesse rapide de rotation de l'arbre (2 000 tr/mm)
- un déplacement lent de l'outil sur le barreau de résine
- un jet d'huile soluble (mélange eau + huile) doit arroser en permanence le barreau au cours de l'usinage.

### IV-3 : TEST MÉCANIQUE

Tous les essais ont été réalisés sur machine INSTRON à température ambiante ( $T \approx 286^\circ\text{K}$ ) et à vitesse de déformation constante  $\dot{\epsilon}_a = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

#### IV-3.1 : LE MONTAGE DE COMPRESSION

Nous avons utilisé le même montage que dans le troisième chapitre mais cette fois la déformation totale de l'échantillon est mesurée par un capteur de déplacement LVDT (ou transformateur différentiel linéaire).

Le capteur est fixé sur le plateau supérieur et la pointe mobile du capteur vient toucher une lame métallique rigide solidaire du plateau inférieur (figure 9). Ce système de mesure élimine la majeure

partie des déformations dues à la mise en place des différentes parties du montage qui ont lieu dès le début de l'essai de déformation.

#### IV-3.2 : ENREGISTREMENT DES COURBES $\sigma(t)$ et $\varepsilon(t)$ . MESURE DE M

Le système d'enregistrement des courbes de la contrainte  $\sigma(t)$  et de la déformation  $\varepsilon(t)$  est celui de la figure 10. L'enregistreur de la machine Instron nous donne la force appliquée sur l'échantillon. A partir de l'enregistrement des deux courbes  $\sigma(t)$  et  $\varepsilon(t)$ , nous pouvons mesurer les volumes d'activation et leurs termes correctifs par la méthode de relaxation de contrainte à des niveaux de déformation plastique pratiquement égaux pour tous les essais.

On mesure pour cela dans la première partie de l'essai de déformation à vitesse imposée totale constante la pente M de la courbe force-allongement  $\Delta F = f(\Delta L)$  où  $\Delta L$  est donné par le capteur de déplacement (figure 11). Cette pente M correspond essentiellement au module d'élasticité de Hooke de l'échantillon.

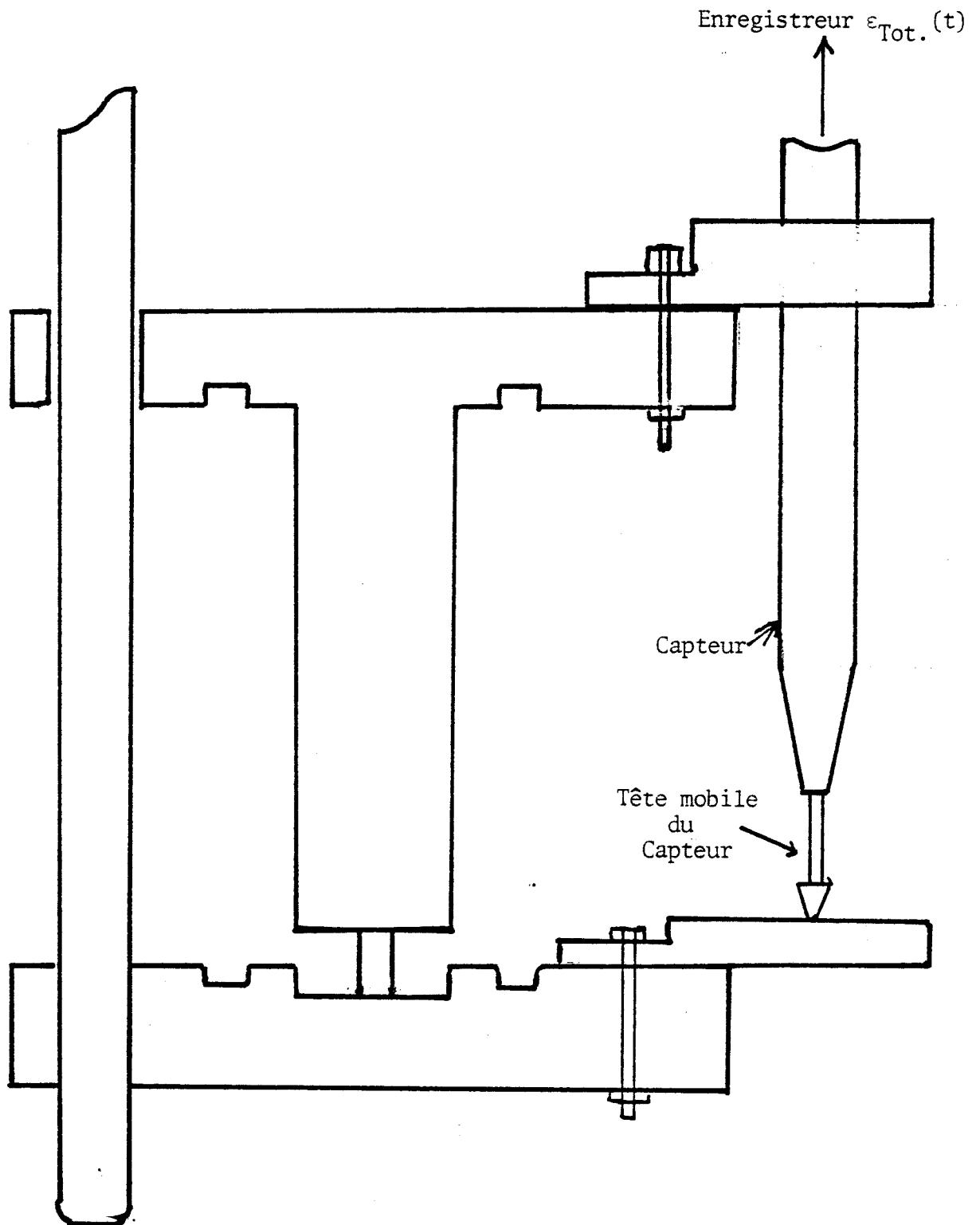
Les valeurs de M obtenues par extensométrie pour les différentes résines sont regroupées dans le tableau 3. On observe que le module M diminue lorsque le taux de réticulation augmente. Il est à remarquer que cette variation observée par de nombreux auteurs [25 - 28] pour les polymères vitreux est à l'inverse de celle du module d'un élastomère puisque celui-ci est proportionnel au nombre de chaînes élastiques par unité de volume c'est à dire approximativement au nombre de points de réticulation [29].

Connaissant M, il est possible de calculer à tout moment la déformation correspondante lors d'un essai à vitesse de déformation constante imposée puisque :

$$\varepsilon_{\text{Tot}} = \varepsilon_{el} + \varepsilon_p = \frac{\sigma}{M} + \varepsilon_p$$

soit 
$$\varepsilon_p = \varepsilon_{\text{Tot}} - \frac{\sigma}{M}$$





**FIGURE 9**

*Coupe de la zone de compression  
avec le capteur de déplacement*



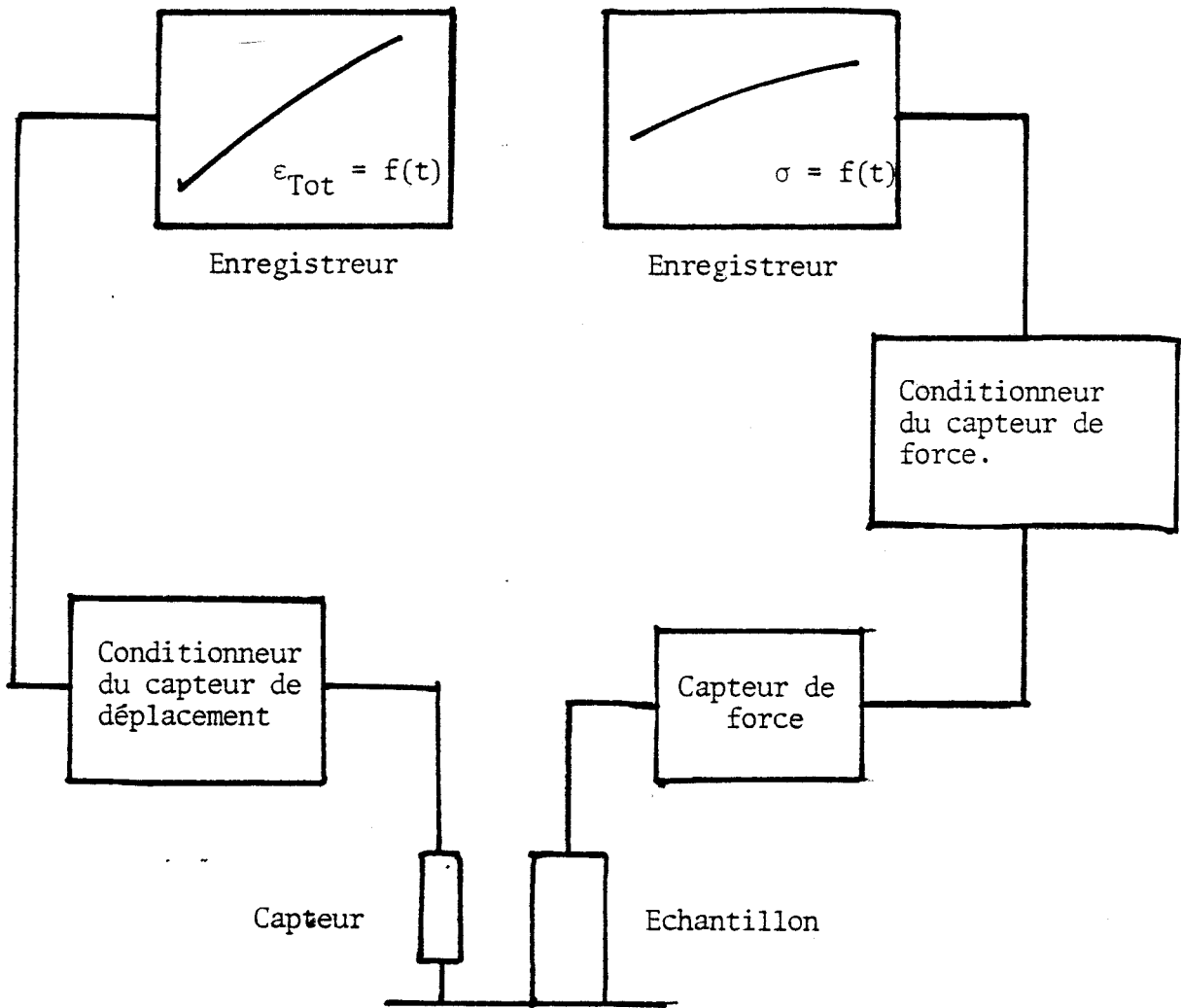


FIGURE 10

*Schéma de l'enregistrement des courbes  
de contrainte et de déformation*

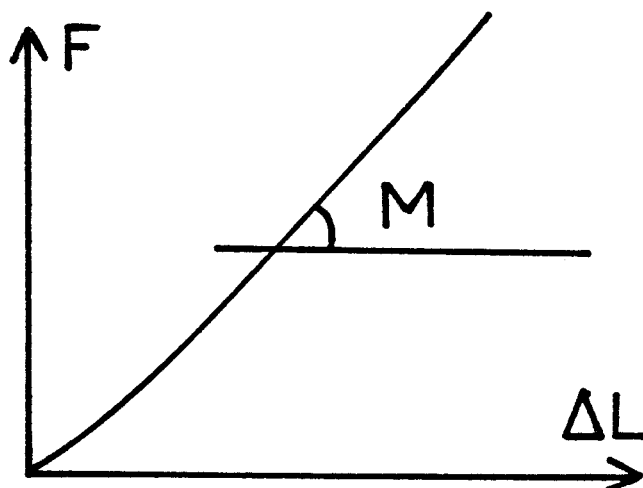


FIGURE 11

*Méthode de mesure de M*

Comme nous enregistrons simultanément  $\sigma(t)$  et  $\varepsilon_{\text{Tot}}(t)$ , les essais de relaxations peuvent se faire à déformation plastique pratiquement constante.

#### IV-4 : RÉSULTATS

Deux éprouvettes identiques sont déformées pour la détermination de chaque valeur du coefficient de durcissement plastique K.

L'essai de relaxation usuel mesure le volume d'activation expérimental et un essai de relaxations successives nous donne le facteur correctif  $V_0 \frac{K}{M}$ .

La mesure de K pour les différentes résines est faite à déformation pratiquement constante puisque celle-ci varie de 4.1 à 4.4  $10^{-3}$ .

Les variations de K avec le temps de recuit que nous obtenons sont essentiellement dues à la nature du matériau. Les niveaux de contrainte correspondants augmentent faiblement avec la durée du traitement thermique et se situent au voisinage de  $\frac{2}{3} \sigma_y$  où  $\sigma_y$  est la contrainte de seuil d'écoulement (limite macroélastique).

Nous avons choisi ce niveau de contrainte pour des raisons d'ordre pratique. En effet, d'une part la mesure du volume d'activation expérimental présente des difficultés dues à l'introduction d'une relaxation parasite qui peut devenir trop importante par rapport à celle de l'échantillon lorsque les essais sont faits à des niveaux de contrainte trop faibles. Ceci nous impose dans le cas de nos résines de se situer à une contrainte au moins supérieure à  $0.5 \sigma_y$ . D'autre part, il est difficile de réaliser des essais où la valeur de la déformation plastique  $\varepsilon_p$  soit raisonnablement identique si celle-ci est trop faible (c'est à dire pour  $\varepsilon_p < 10^{-3}$ ).

De même, le dépouillement d'un essai de relaxations répétées devient délicat lorsque le niveau de contrainte choisi est trop élevé, car le coefficient de consolidation  $K$  devient trop faible et les intervalles de temps successifs mesurés ont des durées pratiquement égales :  $K$  tend rapidement vers zéro dès qu'on s'approche de  $\sigma_y$ . Un compromis dans le choix du domaine de contrainte s'impose ; dans notre cas, nous avons choisi un niveau de contrainte proche de  $\frac{2}{3} \sigma_y$ .

Les volumes d'activation expérimentaux ont été mesurés à partir d'essais de relaxation unique d'une durée de cinq minutes. Les chutes de contrainte  $\Delta\sigma$  correspondantes valent approximativement 2 MPa et les constantes  $C$  sont proches de 70 secondes. La répétitivité des valeurs obtenues montrent que l'erreur sur  $V_{exp}$  est faible et inférieure à 5 %.

Des essais de relaxations successives sur des échantillons de différentes résines ont été faits pour une même déformation plastique  $\epsilon_p \approx 4.10^{-3}$ . On observe comme dans le troisième chapitre que les intervalles de temps nécessaires à une relaxation de la contrainte  $\Delta\sigma_0 \approx 0.35$  MPa suivent bien l'équation (6) (voir figure 12).

Toutefois ces essais sont plus délicats à réaliser et à dépouiller. La détermination de  $K$  est très sensible à l'erreur faite sur la lecture de la pente  $V_0 \frac{K}{M}$  obtenue à partir des courbes  $\ln \frac{\Delta t_N}{\Delta t_1}$  en fonction de  $N - 1$  analogues à la figure 12. Il est donc important d'obtenir un alignement non ambigu des points  $\ln \frac{\Delta t_N}{\Delta t_1}$  en fonction de  $N - 1$ .

Nous avons utilisé comme critère le fait d'obtenir tous les points alignés au delà de  $N = 3$  pour lesquels seulement la loi exponentielle dérivée par Kubin est valide [6].

Lorsque le cas contraire s'est parfois présenté, nous avons recommencé l'essai ; un alignement raisonnable est alors obtenu en général. Les valeurs reportées dans le tableau 3 ci-dessous correspondent ainsi à une incertitude sur  $V_0 \frac{K}{M}$  de  $\pm 6$  %, c'est à dire pour la valeur recherchée  $\frac{K}{M}$  par différence entre  $V_{exp}$  et  $V_0$ , à une incertitude inférieure

à 20 %. On voit que l'allure de variation du facteur K n'est pas remise en question par les incertitudes expérimentales.

Nous avons regroupé l'ensemble des résultats dans le tableau 3.  $\sigma = \frac{F}{S_0}$  est la contrainte à laquelle a été faite les essais de relaxation (F est la force appliquée et  $S_0$  est la section initiale). Les déformations "plastiques" (ou non élastiques) sont celles obtenues au point A (figures 1 et 2) correspondant à l'instant  $t = 0$  de l'essai de relaxation.

$t_R$ = traitement thermique de la résine	$\sigma_0$ (MPa)	M (MPa)	$V_{exp} (\text{Å}^3)$	$V_0 \frac{K}{M} (\text{Å}^3)$	$V_0 (\text{Å}^3)$	$\epsilon_p$	K (MPa)
1 H à 200°C	125	3 950	2 870	1 990	880	$4.3 \cdot 10^{-3}$	9 100
3 H à 200°C	123	3 830	2 610	1 310	1 300	$4.2 \cdot 10^{-3}$	3 830
8 H à 200°C	123	3 700	2 910	1 770	1 140	$4.1 \cdot 10^{-3}$	5 735
24H à 200°C	125	3 650	3 210	2 050	1 160	$4.1 \cdot 10^{-3}$	6 570
24H à 200°C + 24H à 250°C non sous vide	108	3 500	3 160	2 390	770	$4.4 \cdot 10^{-3}$	10 850
24H à 200°C + 24H à 250°C sous vide	131	3 480	3 900	2 735	1 165	$4.2 \cdot 10^{-3}$	8 060

**TABLEAU 3**

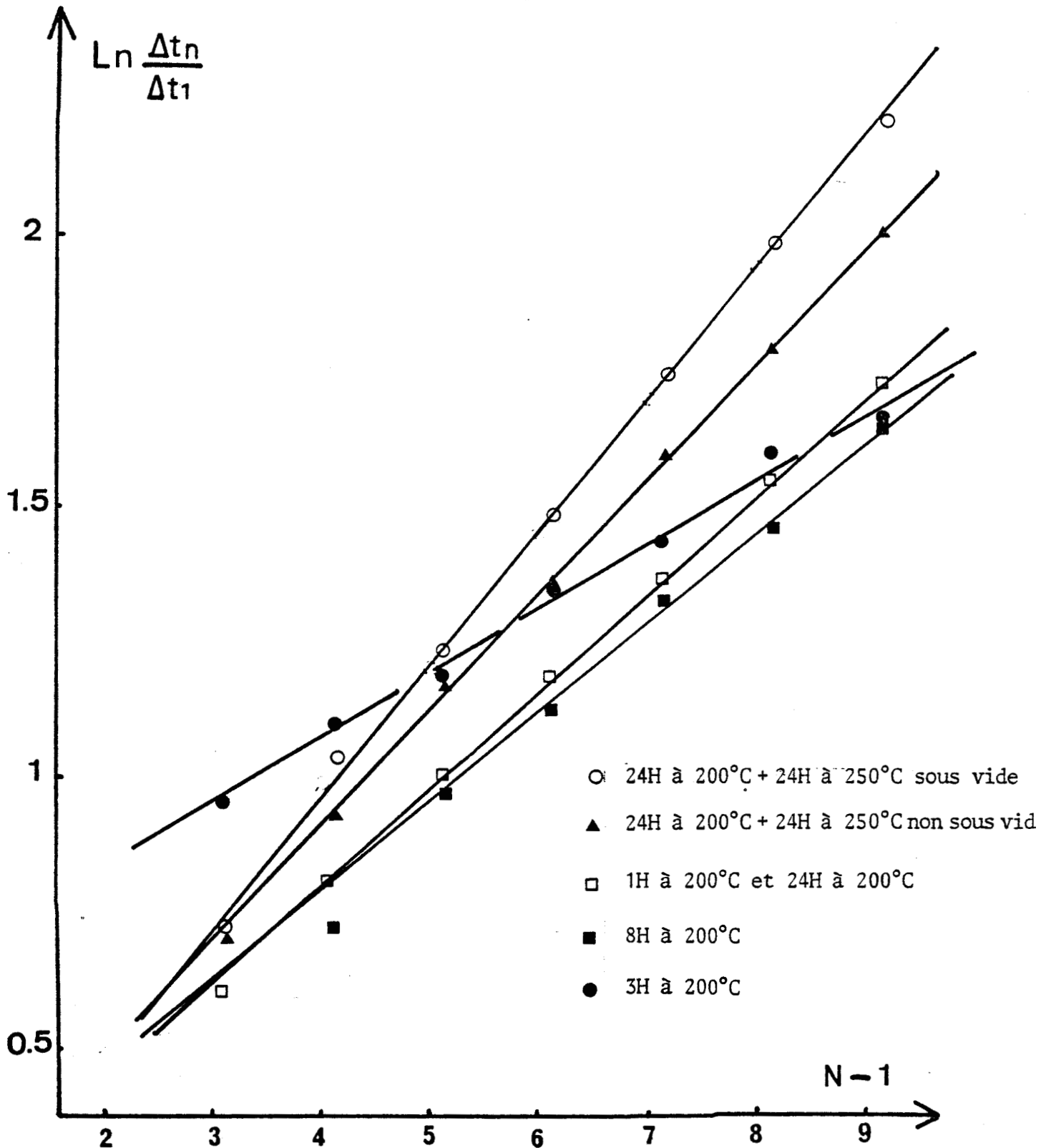


FIGURE 12

Dépouillement des essais de relaxations successives. Application aux résines polyimides déformées à  $T = 290^\circ\text{K}$ .



## IV-5 : DISCUSSION

Le tableau des résultats (tableau 3) montre que pour des stades différents d'avancement de la réticulation, nous enregistrons un effet très sensible sur la mesure du coefficient de consolidation à température ambiante puisque K est trois fois plus grand lorsque la durée de cuisson passe de 3 H à 200°C à 24 H à 200°C + 24 H à 250°C sous vide. Ceci confirme de nouveau que la mesure de K peut être une sonde très sensible à l'évolution microstructurale locale du matériau.

Les variations de K ( $\epsilon_p$ ,  $t_R$ ) données dans le tableau 3 correspondent à une déformation plastique quasi-constante ; elles reflètent donc essentiellement la sensibilité intrinsèque de K à  $t_R$ , temps de cuisson des différentes résines.

K augmente avec  $t_R$ , à l'exception de la résine ayant subi la durée de cuisson la plus courte (1 H à 200°C). Ce dernier cas peut s'expliquer si le matériau correspondant est encore mal polymérisé ou mal réticulé, il est probable qu'une densification des noeuds de réticulation raisonnablement homogène ne se produit que pour des durées de cuisson supérieures à 1 H. La mesure de K sur une résine ayant subi un traitement thermique intermédiaire entre les points à 1 H et 3 H de la présente étude, par exemple 2 H à 200°C, serait de ce point de vue très intéressante.

En se rappelant que  $K \approx \left( \frac{d\sigma}{dN} \right)_{\epsilon_p}$ , le tableau 3 montre que pour créer un même nombre de défauts  $dN$ , l'incrément de contrainte nécessaire est d'autant plus élevé que le taux de réticulation est grand. L'avancement de la réticulation rend donc de plus en plus difficile la déformation plastique du matériau.

Par ailleurs, la mesure de K à des températures différentes de l'ambiante (par exemple  $T = - 30^\circ\text{C}$  et  $T = + 60^\circ\text{C}$ ) reste à entreprendre

car les mécanismes de la plasticité à l'échelle moléculaire pourraient changer avec la température [8, 22]. Il serait important de savoir si l'effet de la réticulation sur  $K$  est affecté par la température.



**2<sup>ème</sup> PARTIE**

**ANALYSE THERMODYNAMIQUE DE LA  
DEFORMATION D'UNE RESINE  
POLYIMIDE AYANT SUBI UN TRAITEMENT  
THERMIQUE DE 24 H A 200°C**

## CHAPITRE V



### INTRODUCTION

Les polymères amorphes (thermoplastiques, résines) au dessous de la température de transition vitreuse peuvent subir dans certaines circonstances des déformations plastiques importantes (apparition de bandes de cisaillement, initiation et propagation d'une striction [28, 30, 31, 32]).

Des modèles issus de celui d'Eyring [33] ou utilisant des critères de plasticité (critère de Von Mises) [34] ont tout d'abord été proposés pour étudier l'écoulement plastique des polymères vitreux. Plus récemment, des théories basées sur des mécanismes particuliers de la déformation à l'échelle moléculaire et des analyses en terme de processus thermiquement activés, plus proches des modèles de plasticité des solides ont été élaborées [35 - 40]. La déformation est dans ce cas supposée s'effectuer par le franchissement de barrières d'énergie locale à l'aide de la contrainte et de la température.

Si l'importance et le rôle des défauts (dislocations) dans le comportement plastique des matériaux cristallins sont bien établis, les mécanismes d'écoulement sont beaucoup plus difficiles à décrire pour les polymères. Toutefois, la notion de défauts atomiques et de leur mouvement peut être prise comme point de départ et permettre une analyse thermodynamique de l'écoulement plastique des polymères [3, 4, 41].

Les concepts et les techniques expérimentales de la métallurgie physique ont été étendus au cas des polymères vitreux.

Cette étude présente l'analyse thermodynamique de la déformation d'une résine polyimide ayant subi un traitement thermique de 24 H à 200°C.

Dans ce but, nous avons entrepris des essais de compression uniaxiale à vitesse de déformation constante sur un large domaine de

température (de 203 à 363°K) de manière à déterminer les paramètres d'activation et à préciser la cinétique gouvernant la plasticité au-dessous de la température de transition vitreuse.

Nous rappelons les caractéristiques générales de l'écoulement plastique des polymères amorphes au-dessous de  $T_g$  avant d'aborder les définitions des paramètres d'activation et leurs relations avec l'expérience. Nous précisons notamment l'existence des deux méthodes indépendantes de détermination de l'énergie libre qui permettent de tester la validité de la cinétique supposée.

Enfin, avant d'analyser les résultats obtenus dans le domaine de température étudié, nous décrivons la procédure expérimentale de déformation des échantillons.

## CHAPITRE VI



CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA  
DEFORMATION DES POLYMERES AU DESSOUS DE  $T_g$

Les polymères amorphes vitreux peuvent présenter après décharge des déformations relativement importantes. Celles-ci sont cependant recouvrables après un temps de vieillissement qui dépend de la température utilisée. Cette anélasticité ou pseudo-plasticité est de nature entropique et fait intervenir des dépliements de chaînons à l'intérieur de bandes de cisaillement. Toutefois une vraie plasticité d'écoulement caractérisée par une déformation non recouvrable (déplacement des centres de gravité des pelotes polymériques) peut également exister dans des conditions particulières, par exemple en extrusion où les vitesses de déformation en cisaillement sont importantes.

Cependant, si le temps de recouvrement de la déformation est très long, ce qui est couramment le cas des thermoplastiques et des résines, le comportement anélastique ressemble fortement à une apparente plasticité. En effet, même si l'état vitreux n'est pas un état d'équilibre thermodynamique, le polymère peut être considéré comme se trouvant dans une configuration moléculaire gelée analogue à un état métastable puisque les temps de relaxation caractéristiques de la restauration structurale sont beaucoup plus grands que les temps de réponse associés aux mécanismes de déformation [3].

Nous avons déjà remarqué dans la première partie l'importance des changements structuraux induits par la déformation dans le matériau. Ces changements apparaissent très localement dans celui-ci et sont répartis dans des bandes de déformations plus ou moins diffuses lors d'essais de compression uniaxiale [1, 42, 43, 44]. Le front de telles bandes peut être analysé en termes de défauts moléculaires porteurs de la déformation [1] et l'on peut penser que la déformation est contrôlée par la dépendance en contrainte et en température de la germination et de la croissance de tels "germes" de plasticité (défauts). Il suffit de supposer qu'à température finie et contrainte pas trop élevée, un certain cisaillement prend naissance localement dans une petite région de volume  $V$  du solide à l'aide des fluctuations thermiques. Sous l'action des contraintes appliquées, la déformation plastique

se développe à partir de germes qui ont dépassé une taille critique instable.

La géométrie du "germe" ou du défaut a été représentée par le pliage d'une partie de la macromolécule [37] ou associée au cisaillement de petits disques de matière dont l'épaisseur est comparable aux dimensions d'un monomère [35].

La hauteur de la barrière d'énergie à franchir correspondante peut se déduire en principe de la configuration critique du germe et de la réaction élastique développée par la matrice environnante non déformée entourant la zone cisailée. Cette analyse, qui ne nécessite pas une description particulière du modèle moléculaire de déformation, est analogue aux analyses de métallurgie physique devenues classiques dans l'étude de la plasticité cristalline.

Puisque le caractère localisé de tels défauts rend facile l'activation thermique de leur croissance, il est intéressant de développer une analyse thermodynamique de la déformation en tant que processus thermiquement activés et d'obtenir les deux paramètres de cette activation : l'énergie libre d'activation  $\Delta G_a$  et le volume d'activation  $V_a$ .

Dans ce cas, la vitesse de déformation plastique produite par le développement statistique des germes critiques de cisaillement peut s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhénius :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp - \frac{\Delta G_a}{kT} (\sigma - \sigma_i, T) \quad (8)$$

où  $\sigma$  est la contrainte appliquée et  $\sigma_i$  la contrainte interne qui représente l'influence de l'état microstructural.

On peut obtenir l'énergie libre d'activation en inversant l'équation d'Arrhénius soit :  $\Delta G_a = kT$

$$\text{avec } \alpha = \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} .$$

CHAPITRE VII



THERMODYNAMIQUE DE LA DEFORMATION  
THERMIQUEMENT ACTIVEE



Nous rappelons brièvement l'extension au cas des polymères de l'analyse thermodynamique quasi-statique proposée à l'origine par Schoeck pour les cristaux [3, 45].

## VII-1 : DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES D'ACTIVATION

Selon l'analyse thermodynamique développée dans le cas des cristaux [45, 46], l'énergie libre d'activation  $\Delta G_a$  du processus de déformation est uniquement fonction de la contrainte appliquée  $\sigma$  et de la température  $T$  pour une pression et une "structure" (caractérisée en première approximation par le terme  $\sigma_i$ ) données :

$$d(\Delta G_a) = \left( \frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right)_{P, \sigma, \text{Str.}} dT + \left( \frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right)_{P, T, \text{Str.}} d\sigma$$

Les paramètres qui décrivent la structure de l'échantillon sont difficiles à appréhender car ceux-ci dépendent de toute l'histoire thermo-mécanique de l'échantillon et peuvent quelquefois évoluer pendant les essais.

Les dérivées partielles de l'énergie libre d'activation par rapport à la contrainte appliquée et la température sont respectivement le volume d'activation  $V_a$  et l'entropie d'activation  $\Delta S_a$  soit :

$$V_a = - \left( \frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{Str.}} \quad \Delta S_a = - \left( \frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right)_{\sigma, \text{Str.}} \quad (9)$$

Dans les cristaux, il existe plusieurs contributions à  $\Delta S_a$ , mais la plus importante provient de la variation du module de cisaillement avec la température [47].

Lorsqu'on suppose que l'énergie de la barrière locale est simplement proportionnelle aux constantes élastiques, le terme entropique  $\Delta S_\mu$  lié à la variation de celles-ci avec la température s'écrit [45] :

$$\Delta S_{\mu} = - \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \frac{\Delta H_a + \sigma V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}} \quad (10)$$

où  $\Delta H_a$  est l'enthalpie d'activation définie par  $\Delta H_a = \Delta G_a + T \Delta S_a$

Dans les polymères, il apparaît un terme entropique supplémentaire  $\Delta S_{el}$  lié à la diminution d'entropie due à l'orientation des segments moléculaires pendant la déformation. Ce terme, négatif, peut être évalué à partir des théories de l'élasticité caoutchoutique [48] soit :

$$\Delta S_{el} = - \frac{k v_e V_a \Delta e_0}{2}$$

où  $v_e$  est le nombre de chaînes actives par unité de volume et  $\Delta e_0$  représente la déformation dans la zone cisailée dont la valeur est probablement de l'ordre de l'unité [35].

L'énergie libre d'activation s'exprime cette fois sous la forme :

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a = \Delta G_{\mu} + \Delta G_{el}$$

avec 
$$\Delta G_{\mu} = \frac{\Delta H_a + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}}$$

et 
$$\Delta G_{el} = - T \Delta S_{el}$$

On peut montrer que la contribution entropique  $\Delta S_{el}$  est en général négligeable devant  $\Delta S_{\mu}$  [3] de sorte que :

$$\Delta G_a \approx \Delta G_{\mu} = \frac{\Delta H_a + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}} \quad (11)$$

Cette dernière relation permet de calculer l'énergie libre  $\Delta G_a$  à partir des grandeurs accessibles à l'expérience  $T$ ,  $\sigma$ ,  $\Delta H$ ,  $V$  et  $\mu(T)$ .

Il existe une seconde méthode de détermination de  $\Delta G_a$  basée sur la variation du volume d'activation avec la contrainte [49]. On ne peut toutefois calculer  $\Delta G_a$  par intégration directe de la fonction  $V(\sigma)$  puisque  $\Delta G_a$  est fonction de deux variables indépendantes  $\sigma$ ,  $T$  et que sa dépendance en température (désignée par  $\Delta S_a$ ) n'est pas négligeable dans le cas des polymères.

Cependant Cagnon [49] a montré que l'introduction de la variable réduite  $\tau = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \sigma$  où  $\mu(0)$  est le module de cisaillement à température nulle permet de construire une nouvelle fonction à une seule variable en éliminant la dépendance en température soit :

$$\Delta G_a = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau}^{\tau_M} V_a(\tau) d\tau \quad (12)$$

avec  $\tau_M = \sigma_M$ , contrainte d'écoulement à zéro Kelvin.

Cette méthode suppose que l'entropie provient de la seule variation thermique des constantes élastiques. Cette hypothèse implique que le terme d'élasticité caoutchoutique  $\Delta S_{el}$  soit négligeable devant  $\Delta S_{\mu}$ , ce qui paraît tout à fait raisonnable.

La méthode consiste donc à mesurer le volume d'activation à chaque température et donc à chaque valeur correspondante de la contrainte  $\sigma$ , puis à calculer la valeur  $\tau = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \sigma$  et à intégrer graphiquement la courbe  $V(\tau)$  pour obtenir l'énergie libre d'activation sous la forme de l'équation (12).

## VII-2 : RELATIONS AVEC LES QUANTITÉS EXPÉRIMENTALES

Les grandeurs thermodynamiques  $V_a$ ,  $\Delta G_a$  ou  $\Delta H_a$  ne sont pas directement accessibles par l'expérience. Les seuls paramètres que nous donnent les méthodes expérimentales sont les dépendances en contrainte et en température de la vitesse de déformation (grandeurs apparentes) :

$$V_o = kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_{T, Str.} \quad \Delta H_o = kT^2 \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma, Str.} \quad (13)$$

Le volume d'activation apparent  $V_o$  apparaît ainsi comme une mesure de la sensibilité de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation. C'est une grandeur importante dont la valeur est susceptible de fournir des renseignements sur le mécanisme de déformation.

Il faut donc déterminer les relations entre les grandeurs d'activation et les grandeurs expérimentales.

### VII-2.1 : RELATIONS ENTRE $V_o - V_a$ ET $\Delta H_o - \Delta H_a$

D'une façon générale, la vitesse de déformation plastique peut s'écrire sous la forme :

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma - \sigma_i)^m \exp - \frac{\Delta G_a}{kT} (\sigma - \sigma_i, T)$$

Le volume d'activation défini par la relation vaut :

$$V_a = kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_{T, \sigma_i} - \frac{mkT}{\sigma - \sigma_i}$$

soit 
$$V_o = V_a + \frac{mkT}{\sigma - \sigma_i}$$

Cette dernière relation montre que le volume d'activation  $V_a$  ne peut être connu du volume apparent  $V_o$  que si la quantité  $\frac{mkT}{\sigma - \sigma_i}$  est négligeable devant  $V_a$ , c'est à dire lorsque le véritable volume d'acti-

vation  $V_a$  représente bien la contribution majeure de la sensibilité de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  à la contrainte ou encore que cette dépendance en contrainte est essentiellement exponentielle.

Afin de s'assurer que l'on mesure bien un vrai volume d'activation (c'est à dire  $V_o = V_a$ ), il suffit de comparer les valeurs de l'énergie libre  $\Delta G_a$  obtenues par mesure de l'enthalpie et celles qui sont obtenues par intégration du volume apparent. Si ces deux méthodes indépendantes de détermination de  $\Delta G_a$  ne conduisent pas au même résultat, cela signifie que le terme préexponentiel  $\dot{\epsilon}_o$  varie avec la contrainte de façon non négligeable et que l'on mesure un volume d'activation apparent difficilement fiable à  $V_a$ .

D'autre part, si le terme préexponentiel ne dépend pas explicitement de la température, l'enthalpie apparente est égale à l'enthalpie d'activation véritable soit :

$$\Delta H_o = \Delta H_a = kT^2 \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma, \text{Str.}}$$

#### VII-2.2 : DETERMINATION EXPERIMENTALE DE $V_o$ et $\Delta H_o$

La détermination de  $V_o$  se fait par relaxation de la contrainte et a été détaillée dans le deuxième chapitre.

Celle de  $\Delta H_o$  est rapidement analysée ci-dessous.

Les quantités  $V_o$  et  $\Delta H_o$  définissent les dérivées partielles de  $\text{Log } \dot{\epsilon}$  par rapport à la contrainte et la température (voir équations 13). Dans ces conditions, on peut écrire lors d'un essai de déformation à vitesse constante :

$$\begin{aligned} d \text{Log } \dot{\epsilon} &= \left( \frac{\partial \text{Log } \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_T d\sigma + \left( \frac{\partial \text{Log } \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_\sigma dT = 0 \\ &= \frac{V_o}{kT} d\sigma + \frac{\Delta H_o}{kT^2} dT \end{aligned}$$

$$\text{soit } \Delta H_0 = - TV_0 \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_\varepsilon \quad (14)$$

La vitesse de déformation plastique dépend naturellement aussi d'une variable de structure et la relation (14) ne peut s'appliquer qu'à structure constante. Ainsi, ceci oblige à mesurer  $V_0$  et  $\frac{d\sigma}{dT}$  sur un même échantillon dans le même état de déformation, ou tout au moins sur des échantillons aussi semblables que possible et dans des états  $(T, T + \Delta T)$  correspondants, par exemple à la limite élastique.

## CHAPITRE VIII



### PROCEDURES EXPERIMENTALES

## VIII-1 : PROCÉDURES DE DÉFORMATION

Tous les essais ont été réalisés avec des éprouvettes cylindriques identiques (diamètre  $\varnothing = 6$  mm, longueur  $L_0 = 11$  mm) préparées selon la procédure exposée dans le cas des résines polyimides (voir paragraphe IV-2). Ils ont été effectués à l'aide du même système de compression inversé que précédemment entre 203°K et 363°K à vitesse de déformation totale constante  $\dot{\epsilon}_a = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Pour le domaine de basse température, nous avons utilisé l'éthanol comme liquide de refroidissement alors qu'au dessus de la température ambiante l'eau suffit.

D'autre part, puisque les niveaux de contrainte à la limite élastique sont relativement élevés (notamment à basse température), nous avons dû adjoindre à l'appareillage de déformation un guidage mécanique supplémentaire pour obtenir une sollicitation de l'échantillon la plus uniaxiale possible (figure 13). En effet, la forme des échantillons déformés en l'absence de ce deuxième guidage indique un cisaillement hétérogène et surtout dissymétrique lié à la raideur insuffisante du montage. Par contre, la présence de ce dernier ne nous a pas permis d'isoler les échantillons de l'éthanol ou de l'eau au cours de la déformation aux températures différentes de l'ambiante. Nous avons pu cependant vérifier à température ambiante que le contact des éprouvettes avec les différents liquides utilisés n'a pas d'influence sur les grandeurs expérimentales mesurées (limite élastique, volume d'activation) puisque ces grandeurs sont pratiquement identiques (à 5 % près) à celles obtenues au cours d'un essai de déformation sous air ambiant.

## VIII-2 : MESURE DU MODULE DE CISAILLEMENT

La détermination de l'énergie libre d'activation  $\Delta G_a$  nécessite



la connaissance du module de cisaillement  $\mu$  en fonction de la température (équations 11 et 12). Nous avons mesuré le module d'Young  $E$  de 193°K à 525°K en utilisant un viscoélasticimètre METRAVIB à la fréquence de  $10^3$  Hz.

La théorie de l'élasticité linéaire dans le cas d'un corps isotrope relie le module de cisaillement  $\mu$  au module d'Young  $E$  et au coefficient de Poisson  $\nu$  :

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

Nous avons pris arbitrairement  $\nu = 0.35$  pour la résine polyimide, cette valeur est convenable pour des polymères vitreux.

Une déformation cyclique (excitation en traction-compression) est imposée à des cylindres de résine de longueur 35 mm et de diamètre 6 mm.

Les températures inférieures à la température ambiante sont réalisées par un système de pressurisation et de soutirage permettant d'injecter à l'entrée du four de l'azote liquide réchauffé par la résistance de ce dernier afin d'obtenir la température désirée.

Ce système assure une bonne stabilisation de l'équilibre thermique.

Lors des mesures à température et fréquence fixes, nous pouvons faire varier soit le niveau de sollicitation en force (quelques newtons) soit le niveau de sollicitation en déplacement (quelques  $\mu\text{m}$ ). Le viscoélasticimètre nous affiche alors directement la raideur dynamique  $K'$  de l'échantillon et l'angle de perte  $\delta$ . L'obtention de ces deux paramètres permet de calculer le module d'Young  $E$  à partir de la formule :

$$E = K' F_f \frac{h}{S_e} \cos \delta$$

où  $F_f$  est un facteur correctif proche de l'unité dépendant des dimensions de l'échantillon

h : hauteur de l'échantillon

Se: surface excitée de l'échantillon.

La précision globale sur la valeur absolue du module de raideur est voisine de 5 % compte tenu de la précision de l'étalonnage de la chaîne de mesure.

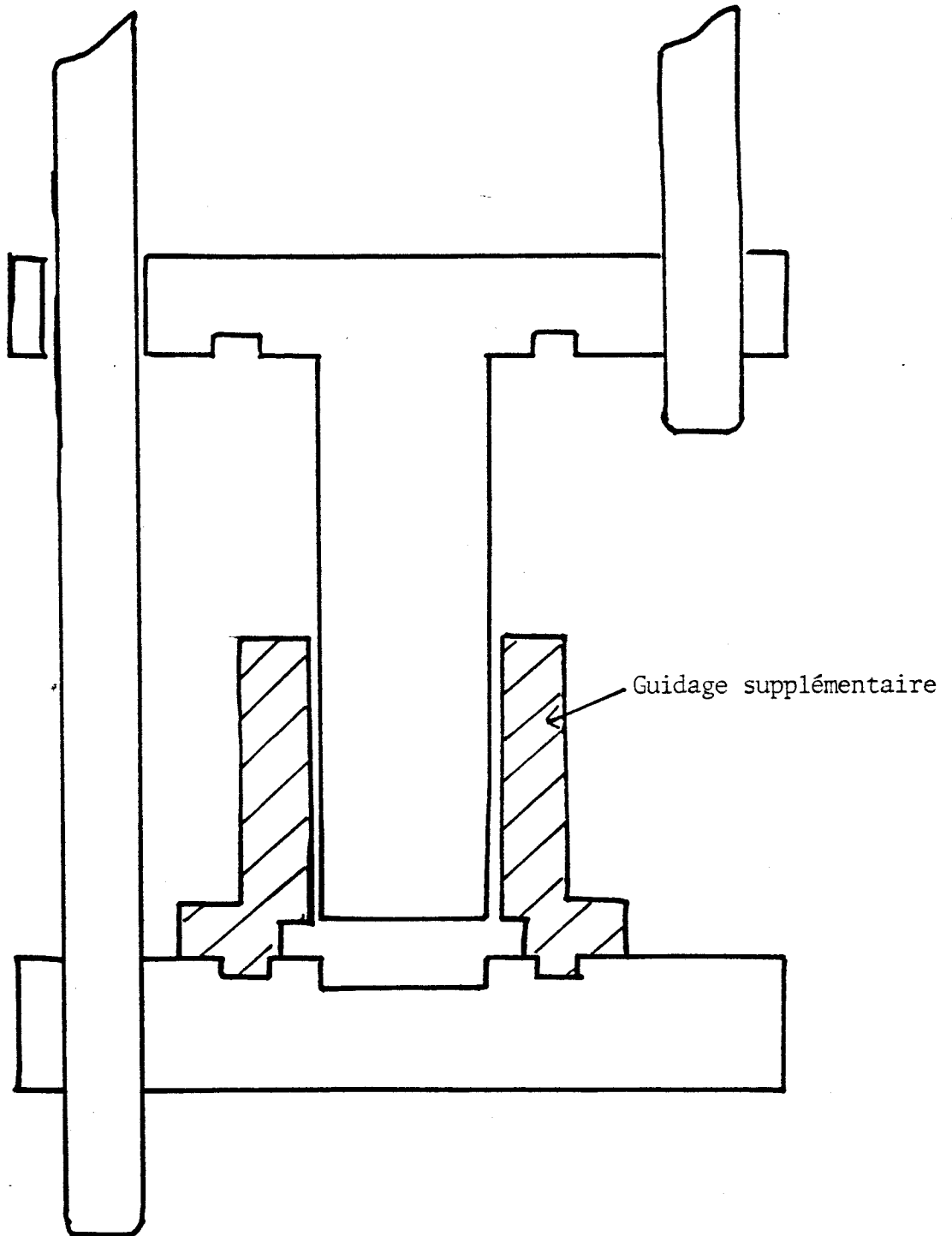
Suivant la gamme de raideur mesurée et suivant les dimensions de l'échantillon, un certain nombre de corrections sont nécessaires pour remonter aux caractéristiques intrinsèques absolues du matériau.

Cette méthode ne permet pas de mesurer les modules d'Young supérieur à  $10^{10}$  N/m<sup>2</sup> du fait que l'échantillon soit monté en série avec une colonne de mesure de raideur non infinie.

La pente de la courbe  $\text{Log}_e \mu = f(T)$  détermine la quantité  $\frac{d\mu}{\mu dT}$  utilisée dans l'équation (11) (figure 14).

De même pour la détermination de l'énergie libre  $\Delta G_a$  par la méthode d'intégration du volume d'activation, nous avons extrapolé le module de cisaillement à zéro degré Kelvin soit :

$$\mu(0^\circ\text{K}) = 1.93 \text{ G Pa}$$



**FIGURE 13**

*Plan de la zone de compression avec  
le guidage supplémentaire*

BUS  
LILLE

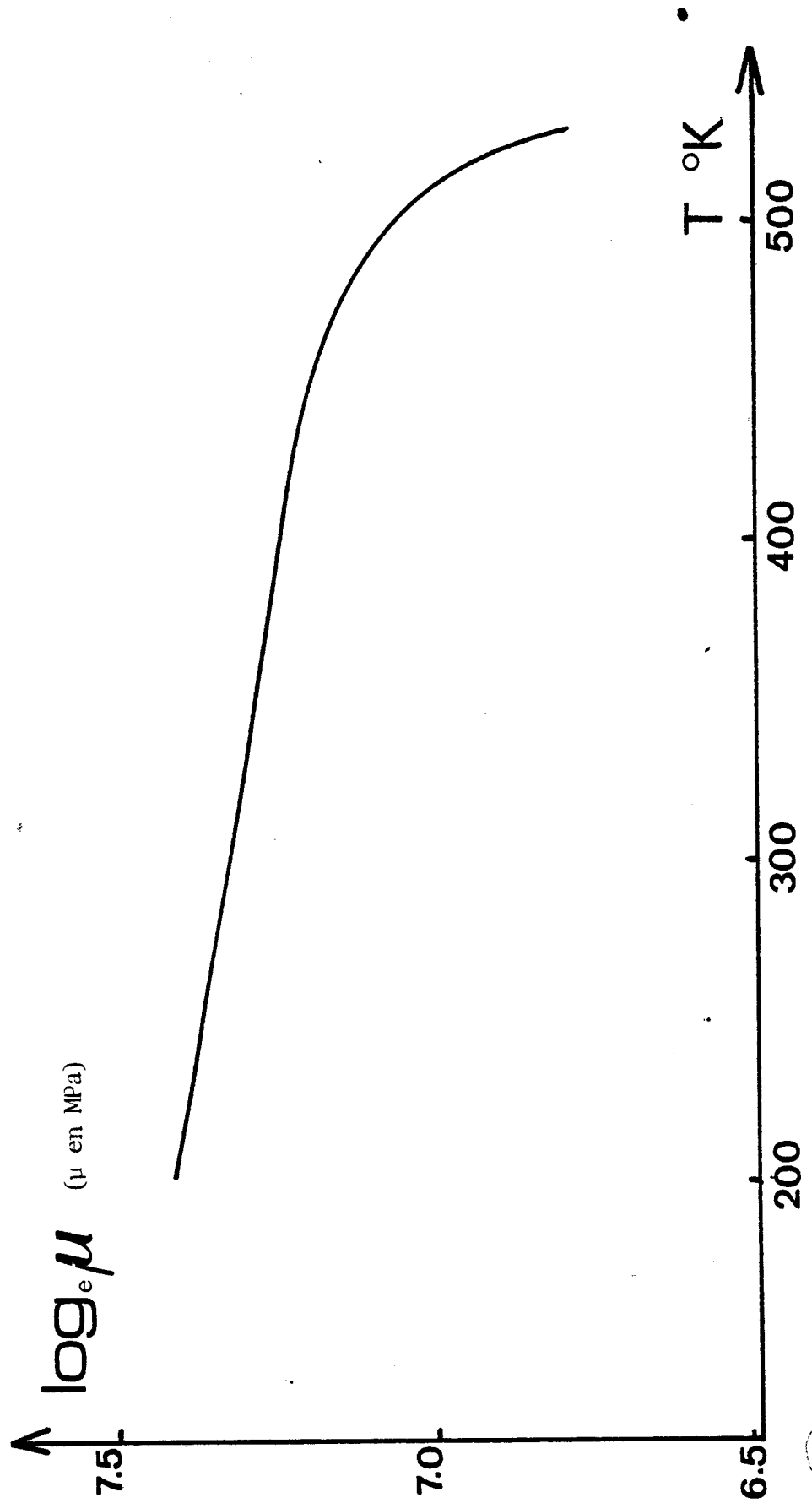


FIGURE 14

Logarithme du module de cisaillement en fonction de la température



## CHAPITRE IX



### RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans le domaine de température étudié, les résultats n'indiquent la présence que d'un seul mode de déformation.

### IX-1 : CONTRAINTES D'ÉCOULEMENT $\sigma_y$

Les contraintes et les déformations sont rapportées à la géométrie initiale de l'échantillon :  $\sigma = \frac{F}{S_0}$ ,  $\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$ .

Le caractère graduel de la transition élastique-plastique entraîne souvent une limite d'élasticité peu marquée (courbes de consolidation de forme parabolique). On peut déterminer une limite d'élasticité plus physique en suivant l'évolution du volume d'activation mesuré par relaxation de contrainte en fonction de la déformation. Cette méthode a souvent été utilisée dans le cas des cristaux [50]. Le volume d'activation se stabilise à partir d'un certain taux de déformation avec une valeur caractéristique du mécanisme d'écoulement plastique. La contrainte à laquelle le volume d'activation atteint sa limite de palier définit la limite élastique. Ceci suggère que l'écoulement se produit de façon assez homogène et que la microstructure n'évolue plus. Cette procédure caractérise ainsi un état structural d'écoulement stationnaire convenablement défini et facilement comparable à différentes températures. Elle sera utilisée pour définir les états correspondants nécessaires à la détermination de l'enthalpie par l'équation (14).

Les courbes contraintes-déformations à différentes températures comprises entre 203°K et 363°K sont tracées sur la figure 15 ; au-dessous de 200°K, la fracture intervient à un niveau de contrainte antérieur à la limite élastique. Dans le domaine de température étudié, la contrainte d'écoulement ne varie pas tout à fait linéairement avec la température (figure 16).

Par extrapolation, la contrainte  $\sigma_M$  à zéro degré Kelvin atteint la valeur de 500 MPa.

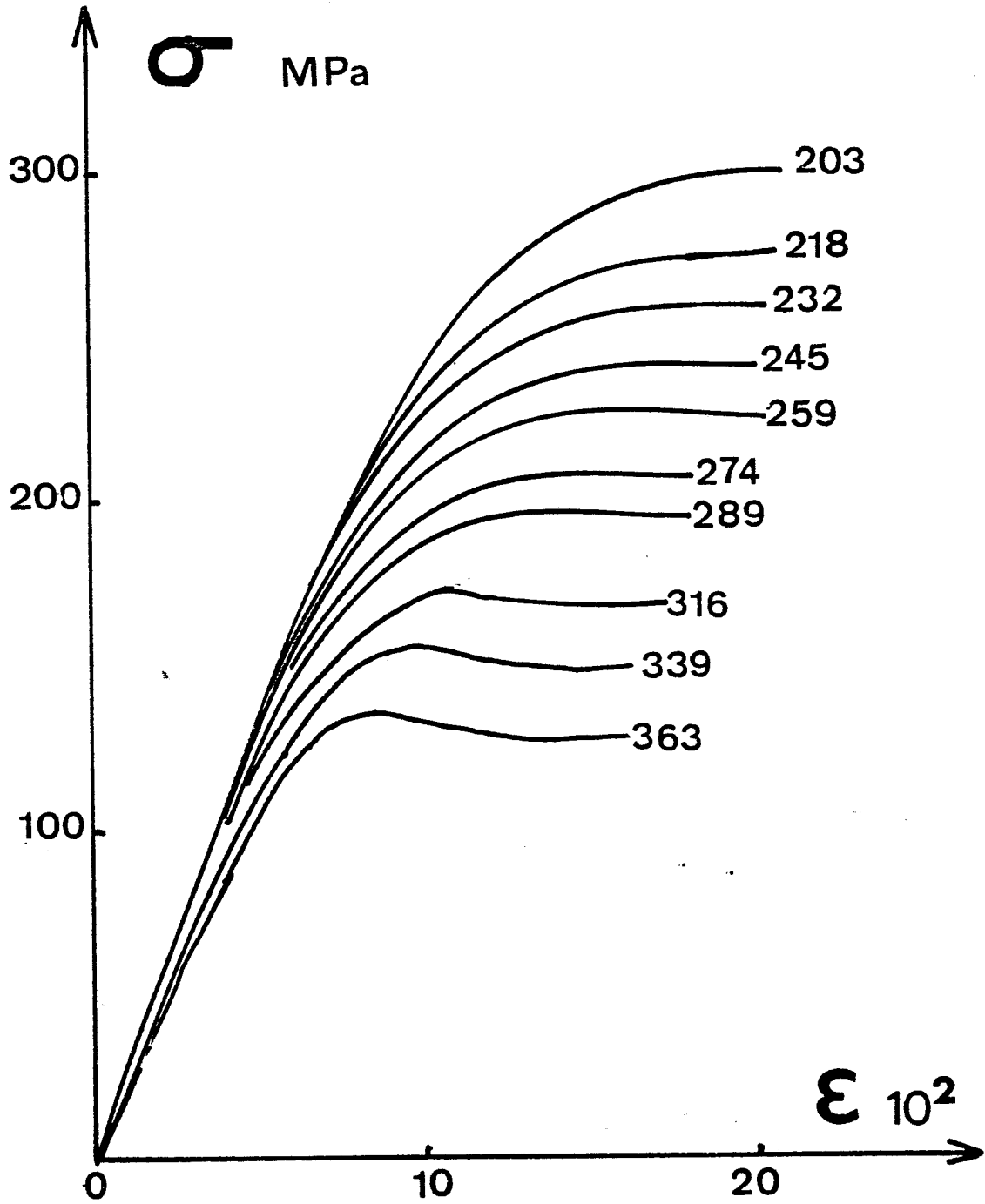
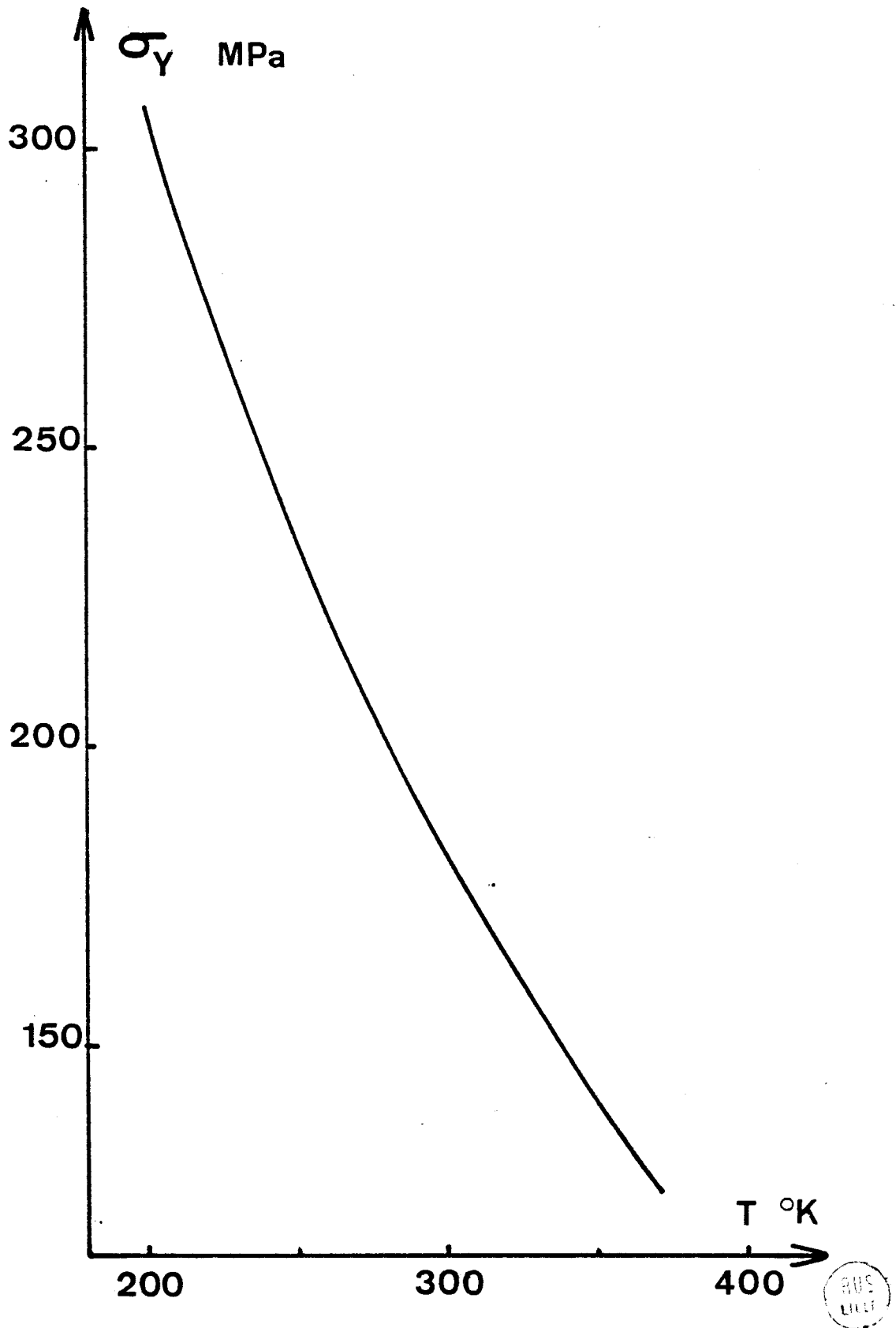


FIGURE 15

*Courbes  $\sigma(\epsilon)$  obtenues en compression uniaxiale aux températures indiquées*





**FIGURE 16**

*Limite élastique en fonction de  
la température*



## IX-2 : VOLUMES D'ACTIVATION À LA LIMITE ÉLASTIQUE

Les volumes d'activation à la limite élastique ont été obtenus aux niveaux de contrainte précédents par la méthode de relaxation de la contrainte. Le durcissement est nul à ce stade de la déformation et le dépouillement de la courbe de relaxation conduit directement à la quantité  $\frac{kT}{V_0}$ .

La détermination graphique de la constante C de la loi (3) implique une erreur proche de 5 % sur la valeur du volume. En pratique, C est de l'ordre de 150 secondes.

On peut également mesurer le volume d'activation au cours d'un essai à température constante, en déterminant la variation de contrainte due à un changement de vitesse de déformation mais cette méthode n'a pas été retenue à cause des difficultés d'interprétation dans la mesure de l'accroissement de contrainte résultant du changement vitesse [51]. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur la technique de relaxation de la contrainte qui peut être considérée comme une méthode altérant peu la structure puisqu'elle n'entraîne qu'une très faible déformation plastique.

Cet essai nécessite néanmoins une très bonne stabilisation de la température pour ne pas entraîner une dérive de la contrainte dans le temps, due aux effets de dilatation, qui s'ajouterait à la courbe enregistrée.

La dépendance en température du volume d'activation mesuré à la limite élastique des courbes  $\sigma(\epsilon)$  précédentes (figure 15) est représentée sur la figure 17.

Elle montre un faible volume stabilisé à  $220 \text{ \AA}^3$  entre 200 et  $250^\circ\text{K}$  qui augmente ensuite avec la température puisqu'il double à  $363^\circ\text{K}$ .

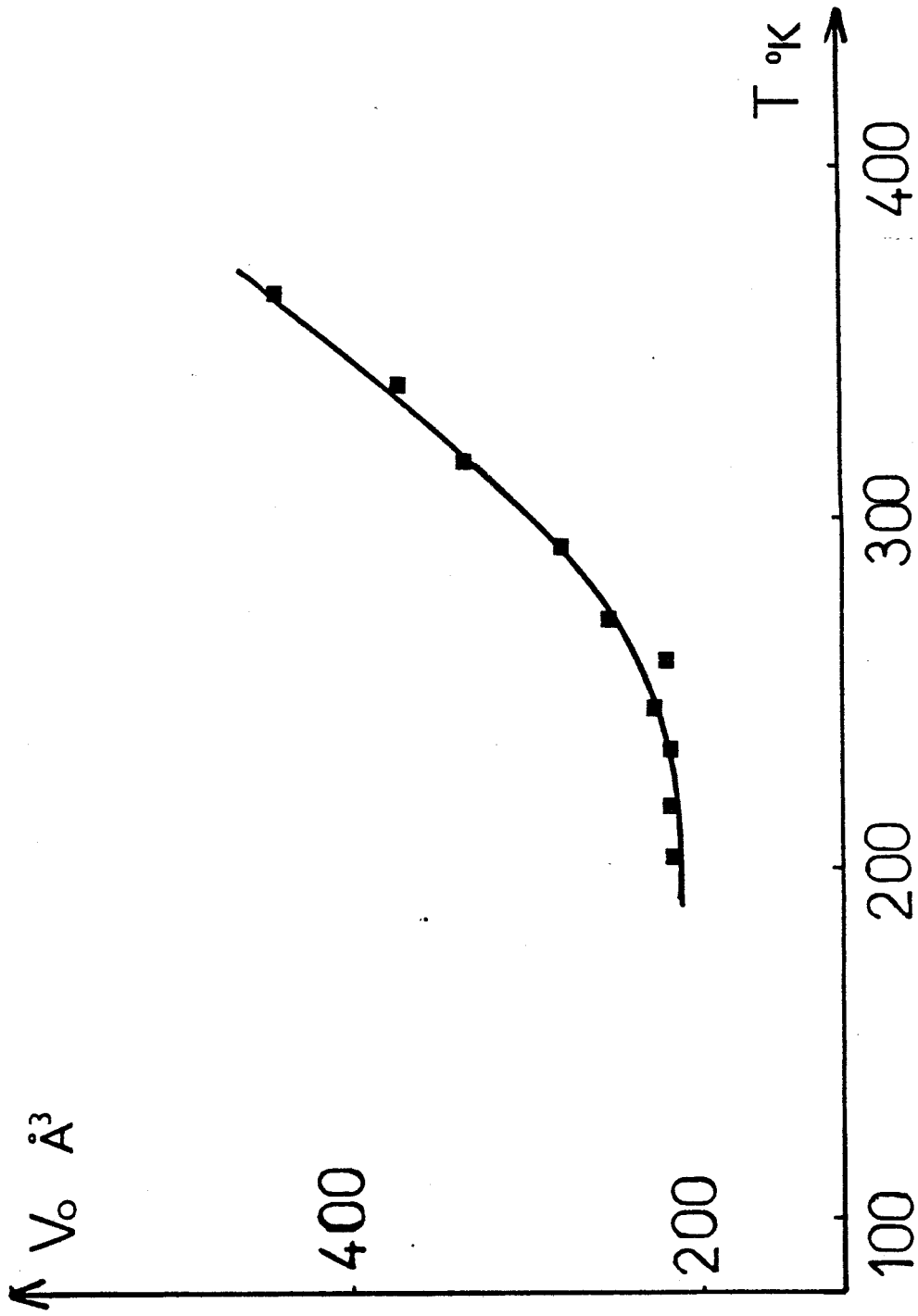


FIGURE 17

Volume d'activation en fonction de la température



### IX-3 : ENTHALPIE ET ÉNERGIE D'ACTIVATION

L'équation (13) montre que l'enthalpie pourrait se déterminer par des essais différentiels qui consistent à faire un saut de température pour mesurer ensuite la nouvelle vitesse de déformation, lors d'essais de fluage. Cette méthode est néanmoins délicate à cause de l'imprécision de la mesure.

L'enthalpie se déduit beaucoup plus facilement de la mesure du volume  $V_0$  et de celle de la variation de contrainte à vitesse de déformation donnée en fonction de la température (équation 14).

L'enthalpie (figure 18) a été obtenue par cette dernière méthode à chaque température d'essai en utilisant la valeur de  $V_0$  mesurée à la limite élastique, et la quantité  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\dot{\epsilon}}$ .

Connaissant la dépendance en température du module de cisaillement (figure 14), l'énergie libre d'activation  $\Delta G_a$  est tout d'abord évaluée à partir des grandeurs expérimentales précédentes  $V_0$  et  $\Delta H_0$  reportées dans l'équation (11). On néglige, en première approximation, le terme entropique  $\Delta S_{el}$  lié à l'orientation des chaînons devant  $\Delta S_{\mu}$ . Les valeurs correspondantes de l'énergie d'activation (figure 19) montrent que  $\Delta G_a$  varie linéairement avec la température. L'extrapolation au zéro absolu indique que la droite passe par l'origine.

L'énergie d'activation  $\Delta G_a$  peut donc être représentée dans le domaine de température étudié par une équation d'Arrhénius représentant l'activation d'un seul mécanisme, soit :

$$\Delta G_a = \alpha kT \quad \text{avec } \alpha = \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} = 14$$

La valeur élevée de  $\alpha$  justifie à posteriori le fait de négliger le terme caoutchoutique  $-T\Delta S_{el}$  qui est de l'ordre de  $kT$  [3].

Cette valeur  $\alpha$  est inférieure à celle obtenue lors d'une étude semblable menée sur les thermoplastiques [8, 22],  $\alpha = 17$  dans le cas du PS et  $\alpha = 18$  dans le cas du PMMA. Rappelons que pour un grand nombre de solides (amorphes ou cristallins),  $\alpha$  varie entre 15 et 30.

La deuxième méthode d'obtention de  $\Delta G_a$  consiste à intégrer le volume d'activation  $V_o$  en utilisant l'équation (12). Elle nécessite également la connaissance du module de cisaillement ; et en outre, celle de la limite élastique au zéro absolu. Nous levons la difficulté liée à une extrapolation imprécise de  $\sigma_y$  au zéro degré Kelvin en faisant coïncider le point qui correspond à la plus basse température accessible ( $T = 203^\circ\text{K}$ ) avec la courbe  $\Delta G_a(T)$  obtenue par la méthode précédente.

Dans ce cas, l'équation (12) peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta G_a = A + B \quad \text{avec} \quad A(T) = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau(203)}^{\tau_M} V_a(\tau) d\tau$$

$$\text{et} \quad B(T) = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau}^{\tau(203)} V_a(\tau) d\tau$$

$$\text{avec} \quad \Delta G_a(203^\circ\text{K}) = A(203^\circ\text{K})$$

$$\text{soit} \quad \Delta G_a(203^\circ\text{K}) \frac{\mu(T)}{\mu(203)} = A(T)$$

La détermination de  $\Delta G_a(203^\circ\text{K})$  permet donc le calcul de  $A(T)$  soit de  $\Delta G_a(T)$  ;  $B(T)$  est obtenu par intégration graphique de la courbe  $V_o(\tau)$  en fonction de la variable réduite  $\tau = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \sigma$  (figure 20).

Dans ces conditions, en émettant l'hypothèse d'un volume d'activation constant à très basse température égal à  $215 \text{ \AA}^3$ , nous pouvons estimer la limite élastique au zéro absolu soit  $\sigma_M = 520 \text{ MPa}$ . Cette valeur est très proche de celle fournie par l'extrapolation graphique de  $\sigma_y(T)$  à  $0^\circ\text{K}$ .

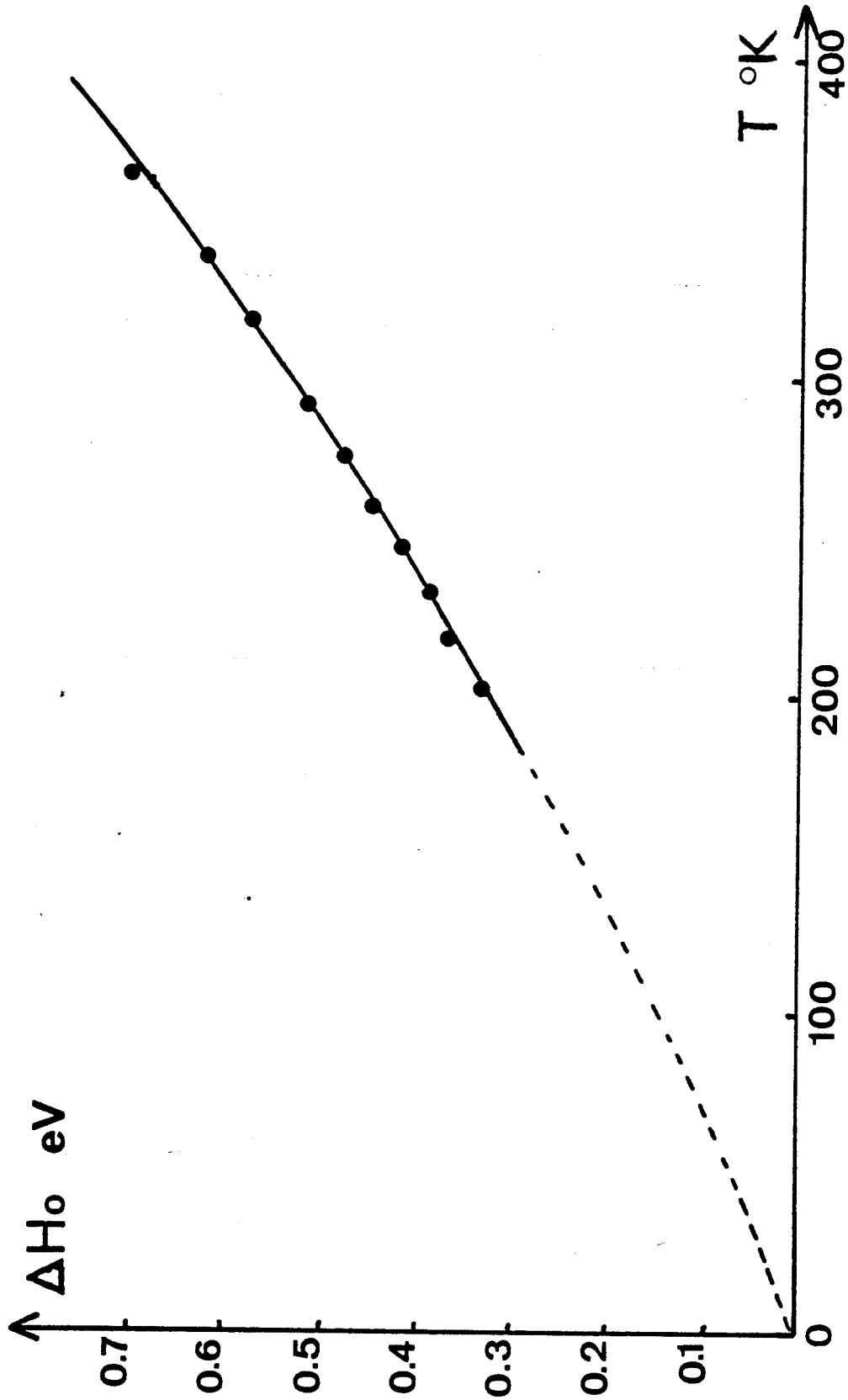


FIGURE 18

Enthalpie  $\Delta H_0$  en fonction de la température



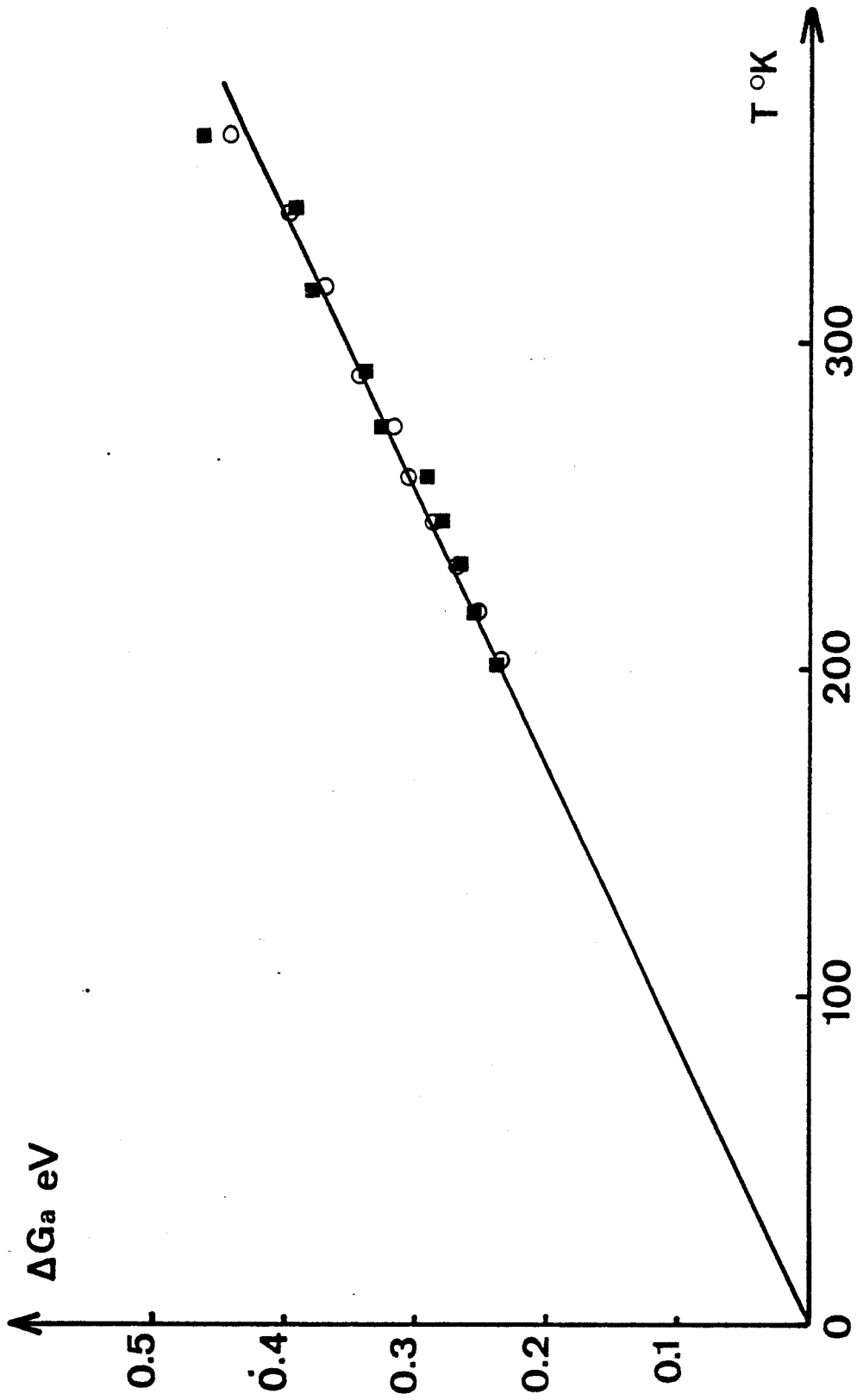


FIGURE 19

Energie libre d'activation en fonction de la température

○ équation 11  
■ équation 12



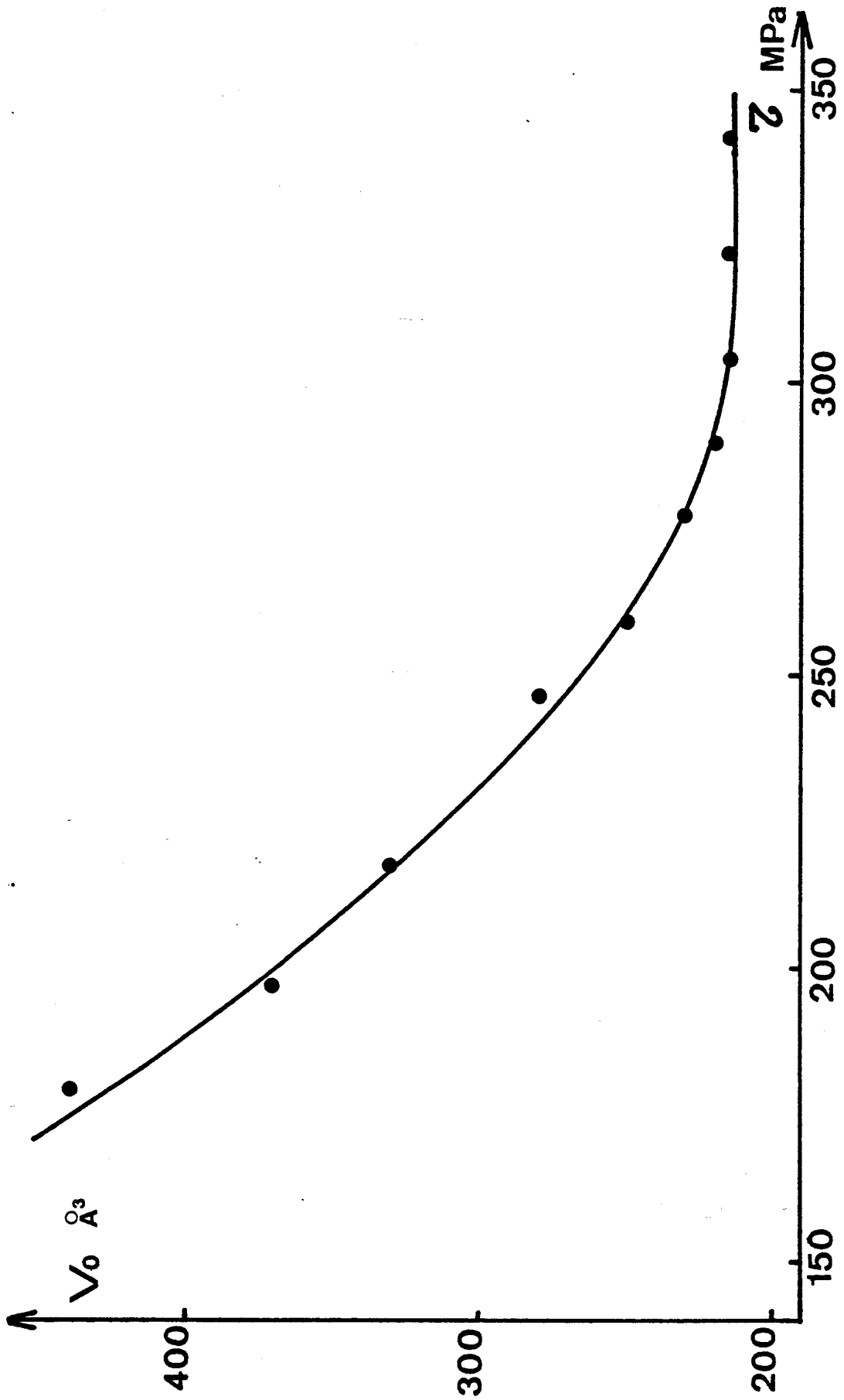


FIGURE 20

Volume  $V_0$  en fonction de la variable réduite  $\tau$

BUS  
LILLE

**CHAPITRE X**



**DISCUSSION ET CONCLUSION**



Les résultats précédents montrent clairement l'existence d'un seul mode de déformation dans le domaine de température étudié. Comme pour les thermoplastiques [8, 22], ce mode se caractérise par une déformation inhomogène due au développement de bandes de cisaillement très localisées.

## X-1 : DISCUSSION

Entre 203°K et 363°K, les deux déterminations indépendantes de  $\Delta G_a$  coïncident ; cela signifie que les grandeurs apparentes mesurées  $V_o$  et  $\Delta H_o$  sont identiques aux paramètres thermodynamiques d'activation  $V_a$  et  $\Delta H_a$ . La dépendance en contrainte de la vitesse de déformation est donc essentiellement exponentielle et un seul mécanisme contrôle la déformation.

On peut déduire de ces mesures la hauteur de la barrière d'énergie  $\Delta G_o = \Delta G_a + \sigma V_a$  ainsi que le volume critique  $V_c$  des régions cisailées et la densité  $\rho$  de germes de déformation.

### X-1.1 : HAUTEUR DE LA BARRIÈRE D'ÉNERGIE $\Delta G_o$

La hauteur de la barrière d'énergie  $\Delta G_o$  s'écrit

$$\Delta G_o = \Delta G_a + \sigma V_a = \alpha kT + \sigma V_a$$

où  $\alpha kT = 14 \text{ kT}$  correspond à la contribution thermique au mouvement du défaut et où le second terme représente l'aide mécanique fournie par la contrainte appliquée lors du franchissement de l'obstacle. Nous obtenons une valeur approximativement constante et égale à 0.63 eV dans le domaine de température où le volume d'activation est stabilisé. Au delà, la hauteur de la barrière d'énergie croît faiblement avec la température jusqu'à atteindre 0.78 eV à 363°K (figure 21).

On peut également évaluer simplement le temps d'attente du processus de déformation activée  $\tau_a$ , qui est inversement proportionnel au nombre de germes nucléés et totalement développés par unité de temps, soit :

$$\tau_a = \nu_N^{-1} \exp + \frac{\Delta G_a}{kT} = \nu_N^{-1} \exp \alpha$$

avec  $\nu_N = \frac{\nu_D}{10} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  où  $\nu_D$  est la fréquence de Debye (arbitrairement égalée à  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ).

Pour  $\alpha = 14$ , on a  $\tau_a$  voisin de  $10^{-6} \text{ s}$ . Ce temps est nettement petit devant le temps caractéristique d'évolution structurale dans un verre qui est largement supérieur à  $10^2$  ou  $10^3 \text{ s}$  [41].

### X-1.2 : VOLUME CRITIQUE DE GERMINATION

Puisque l'écoulement prend naissance en se développant à partir de germes qui ont dépassé une taille critique instable  $V_c$ , il peut être montré que le volume critique de la région cisailée dans laquelle un mouvement coopératif de chaînons s'effectue par activation thermique est de l'ordre de  $V_a$  [3].

Puisque les plans de cisaillement se situent approximativement à  $45^\circ$  de l'axe de compression, le volume significatif est deux fois plus grand que le volume  $V_a$  mesuré (à condition de négliger la composante hydrostatique du tenseur de contrainte). Comme le volume d'activation mesuré  $V_a$  à partir de la contrainte non projetée varie entre 215 et  $440 \text{ \AA}^3$  soit environ 1 à 2 fois le volume d'un monomère évalué à  $450 \text{ \AA}^3$  à partir de la densité.

La faible valeur de  $V_c$  indique que l'activation de l'écoulement thermique se caractérise par des mouvements moléculaires très localisés sur la chaîne.

En outre, ce volume varie indiscutablement avec la contrainte. Ce com-

portement est nouveau, par rapport aux thermoplastiques comme le PS et le PMMA qui font apparaître plutôt un volume d'activation essentiellement constant dans le mode de déformation comparable à celui-ci, c'est à dire à basse température [8, 22].

### X-1.3 : DENSITE MAXIMALE DE DEFANTS

Dans le domaine de température où la vitesse de déformation plastique suit une loi d'Arrhénius, la densité  $\rho$  de germes de déformation peut également être évaluée à partir de la valeur expérimentale du coefficient  $\alpha$ . Il suffit d'explicitier le facteur préexponentiel  $\dot{\epsilon}_0$  qui se présente sous la forme d'un produit de quatre facteurs [3] :

$$\dot{\epsilon}_0 = \rho V' \Delta e_0 \nu_N$$

où  $V'$  est le volume du germe complètement développé:  $V' \gg V_c$ .

$\Delta e_0$  est le cisaillement caractéristique dans le germe.

$\nu_N$  correspond à la fréquence de vibrations corrélées dans un germe critique égale à  $\frac{\nu_D}{N}$  où  $\nu_D$  est la fréquence de Debye et  $N$  est le nombre de monomères dans le volume  $V_c$ .  $N$  est souvent estimé à 10.

Avec  $\alpha = 14$  et  $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon}_0$  est de l'ordre de  $40 \text{ s}^{-1}$ .

Si  $\nu_N = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , ceci correspond à  $\rho V' = 4 \cdot 10^{-11}$ . Le volume  $V'$  n'est pas connu, nous ne pouvons calculer qu'une densité maximale de défauts  $\rho_m$  en minimisant le volume  $V'$  au volume critique  $V_c \approx 500 \text{ \AA}^3$ . Dans ces conditions  $\rho_m \leq 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

Cette estimation est d'un ordre de grandeur à peine inférieur à ce qu'on obtiendrait typiquement comme densité de boucles de dislocations dans un cristal contenues après multiplication (à la contrainte d'écoulement) soit  $(10^8)^{3/2} \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

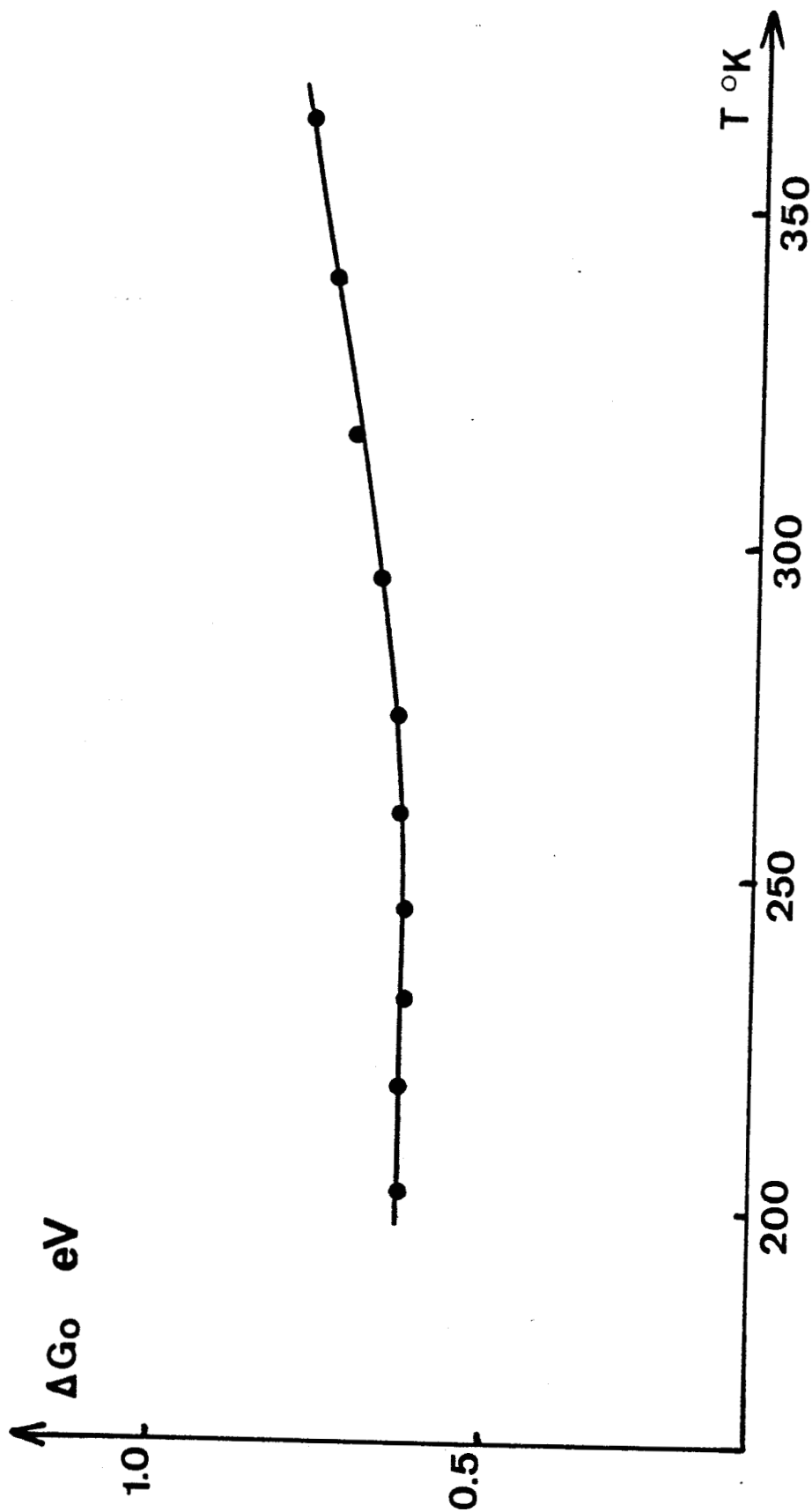


FIGURE 21

*Hauteur de la barrière  $\Delta G_0$  en fonction de la température.*



## X-2 : CONCLUSION

L'analyse de la déformation en terme de processus thermiquement activés apparaît de nouveau comme une méthode d'investigation intéressante de l'état amorphe au dessous de  $T_g$ .

Cette transposition de l'analyse thermodynamique du glissement activé des dislocations au cas d'une résine polyimide met en évidence une nouvelle fois l'importance des effets entropiques dans l'activation de la déformation des polymères vitreux [8, 22]. Ceux-ci sont essentiellement dûs aux effets des constantes élastiques alors que la contribution des effets caoutchoutiques (liés à l'orientation des chaînons) est négligeable.

Puisque la dépendance en température de l'énergie libre d'activation  $\Delta G_a$  est linéaire ( $\Delta G_a = 14 \text{ kT}$ ), un seul mécanisme contrôle ici la déformation. La vitesse de déformation s'exprime sous la forme d'une loi d'Arrhénius où la dépendance en contrainte est essentiellement exponentielle.

D'autre part, la faible valeur du volume d'activation ( $V_a$  varie de 430 à 880 Å<sup>3</sup>) lié au nombre de monomères fluctuant de façon corrélée lors du phénomène d'activation indique que la plasticité à basse température dépend de sauts de chaînons très localisés.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude dans un domaine de température plus élevé afin de voir apparaître peut-être un deuxième mode de déformation, couramment mis en évidence pour les thermoplastiques [8, 22] et les verres polymériques.

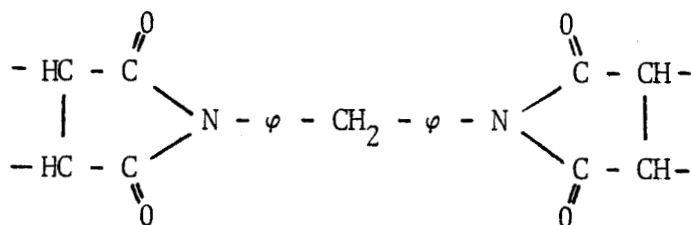
Ce deuxième mode se caractérise dans le cas du PMMA et du PS par une énergie d'activation constante représentant probablement l'énergie de diffusion de chaînons à courte distance liée aux mécanismes  $\beta$  de relaxation.

Une analyse thermodynamique analogue sur des résines ayant subis des traitements thermiques plus courts (par exemple 3 H à 200°C ou 8 H à 200°C) serait difficilement réalisable car la rupture intervient à un niveau de contrainte bien inférieur à la limite élastique (du moins dans le domaine des basses températures).

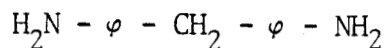
## ANNEXE I

SCHEMA REACTIONNEL

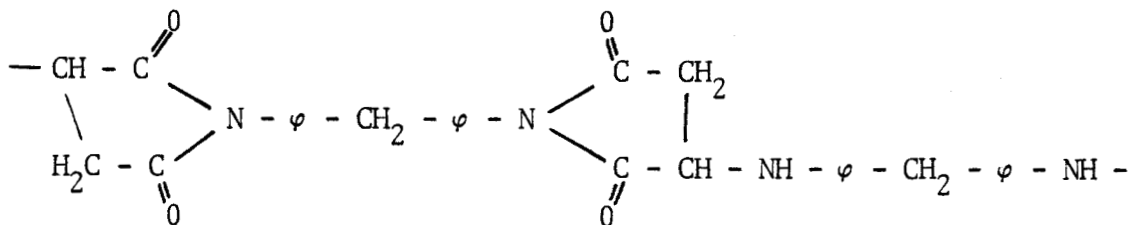
Le polymère M<sub>33</sub> est obtenu par réaction de 2.5 moles de bis maléimide de 44' diphenylméthane appelé bismaléimide M<sub>3</sub> :



avec 1 mole de diamino 44' diphenylméthane (MDA)



Nous obtenons le polyamino bismaléimide (PABM)



Les PABM sont des résines thermodurcissables.

Deux réactions parallèles ont lieu durant la cuisson :

- + polymérisation par les doubles liaisons
- + polyaddition des fonctions aminés primaires sur les doubles liaisons.

Nous obtenons une structure fortement réticulée à haute teneur en cycles aromatiques qui conduit à une très bonne tenue thermique.

## BIBLIOGRAPHIE



- [ 1] C.C. CHAU, J.C.M. LI,  
J. Mater. Sci., 15, (1980), 1898.
- [ 2] J.M. LEFEBVRE, C. PICOT, B. ESCAIG,  
Polymer (1982), à paraître.
- [ 3] B. ESCAIG, J.M. LEFEBVRE,  
Rev. Phys. Appl., 13 (1978), 285.
- [ 4] B. ESCAIG,  
dans "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline  
Solids, 1982".
- [ 5] F. GUIU, P.L. PRATT,  
Phys. Stat. Sol., 6 (1964), 111.
- [ 6] L.P. KUBIŃ,  
Phil. Mag., 30 (1974), 705.
- [ 7] P. GROH, R. CONTE,  
Acta Metall., 19 (1971), 895.
- [ 8] J. HAUSSY, J.P. CAVROT, B. ESCAIG, J.M. LEFEBVRE,  
J. Polym. Sci. Phys., 18 (1980), 311.
- [ 9] A.J. KOVACS,  
Fortsch. Hoch polymer. Fortsch, 3 (1963), 394.



- [10] F. SIMON,  
Z. anorg. Allgem. Chem., 203 (1931), 219.
- [11] A.J. KOVACS,  
Fortsch. Hoch polymer. Fortsch, 3 (1964), 394.
- [12] N.G. Mc GRUM, B.E. READ and G. WILLIAMS,  
Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Wiley  
London, 1967.
- [13] G.E. ROBERTS and E.F.T. WHITE,  
The Physics of Glassy Polymers, R.N. HAWARD ed., Appl. Sci.  
Publ. (1973), London, p. 153.
- [14] I.M. WARD,  
Mechanical Properties of Solids Polymers, Wiley London, 1971.
- [15] L.C.E. STRUIK,  
Physical aging in amorphous polymers and other materials.  
Elsevier (1978), Amsterdam.
- [16] W. RETTING,  
Kolloids Zeits, 213 (1966), 69.
- [17] R.F. BOYER,  
Polymeric Materials - Relationship between Structure and  
Mechanical Behaviour. A.S.M. (1974), Metals Park (Ohio).
- [18] G. FAIVRE,  
Dislocations et Déformation plastique. Ed. de Physique (1979),  
Paris, p. 287.
- [19] T. MASUMOTO, T. MURATA,  
Mater. Sci. Eng. 25 (1976), 71.

- [20] A.S. ARGON,  
Acta Metall., 27 (1979), 47.
- [21] F. SPAEPEN,  
Acta Metall., 25 (1977), 407.
- [22] J.P. CAVROT, J. HAUSSY, B. ESCAIG, J.M. LEFEVRE,  
Mater. Sci. Eng., 36 (1978), 95.
- [23] C. DI GIULO,  
Rapport de D.E.A., Polymères Organiques, Option Matériau.  
Labo. de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire,  
ESCPI, Paris (1981).
- [24] A. BOUDET, L.P. KUBIN,  
C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, B 276 (1973), 925.
- [25] K. SELBY, L.E. MILLER,  
J. Mater. Sci., 10 (1975), 12.
- [26] J. MIJOVIC and L. TSAY,  
Polymer, 22 (1981), 902.
- [27] A. SMITH, S.J. WILKINSON, W.N. REYNOLDS,  
J. Mater. Sci., 9 (1974), 547.
- [28] S. YOUNG, R.J. YOUNG,  
J. Mater. Sci., 15 (1980), 1814.
- [29] L.R.G. TRELOAR,  
The Physics of Rubber Elasticity. Clarendon Press (1975), Oxford.
- [30] O. ISHAI,  
J. Appl. Polymer Sci., 11 (1967), 963.

- [31] P.B. BOWDEN and J.A. JUKES,  
J. Mater. Sci., 7 (1972), 52.
- [32] J.C. ENGELAERE,  
Thèse de 3ème Cycle, Université des Sciences et Techniques  
de Lille (1981).
- [33] H. EYRING,  
J. Chem. Phys., 4 (1936), 283.
- [34] R. RAGHAVA, R.M. CADDELL and G.S.Y. YEH,  
J. Mater. Sci., 8 (1973), 225.
- [35] P.B. BOWDEN, S. RAHA,  
Phil. Mag., 29 (1974), 149.
- [36] A. THIERRY, R.J. OXBOROUGH, P.B. BOWDEN,  
Phil. Mag., 30 (1974), 527.
- [37] A.S. ARGON,  
Phil. Mag., 28 (1973), 839.
- [38] A.S. ARGON and M.I. BESSONON,  
Phil. Mag., 35 (1977), 917.
- [39] E. PINK,  
Mater. Sci. Eng., 24 (1976), 275.
- [40] E. PINK, J.D. CAMPBELL,  
J. Mater. Sci., 9 (1974), 665.
- [41] B. ESCAIG,  
Ann. Phys., 3 (1978), 207.



- [42] P.B. BOWDEN, S. RAHA,  
Phil. Mag., 22 (1970), 463.
- [43] C.C. CHAU, J.C.M. LI,  
J. Mater. Sci., 14 (1979), 1593.
- [44] J.C.M. LI, C.C. CHAU,  
J. Mater. Sci., 14 (1979), 2172.
- [45] G. SCHÖEK,  
Phys. Stat. Sol., 8 (1965), 499.
- [46] T. SUREK, M.J. LUTON, J.J. JONAS,  
Phil. Mag., 27 (1973), 425.
- [47] M. CAGNON,  
Thèse d'Etat. Université d'Orsay (1974).
- [48] P.J. FLORY,  
Principles of polymer chemistry. Cornell University  
Press (1967).
- [49] M. CAGNON,  
Phil. Mag., 24 (1971), 1465.
- [50] J.L. FARVACQUE, J. CRAMPON, J.C. DOUKHAN, B. ESCAIG,  
Phys. Stat. Sol. (a), 14 (1972), 623.
- [51] A.G. EVANS, R.D. RAWLINGS,  
Phys. Stat. Sol., 34 (1969), 9.