

N° d'ordre : 442

50376
1989
299

50376
1989
299

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Spécialité "Science des Matériaux"

par

Denis MELOT



MOBILITES MOLECULAIRES et PLASTICITE dans les RESEAUX POLYESTERS INSATURES

Soutenue le 23 Novembre 1989 devant la commission d'examen

Mme	F. LAUPRETRE,	Directeur de Recherches CNRS ESPCI Paris,	Président
M.	B. ESCAIG,	Professeur USTL Flandres Artois,	Rapporteur
M.	C. G'SELL,	Professeur Ecole des Mines Nancy,	Examinateur
M.	J.M.LEFEBVRE,	Chargé de Recherches CNRS USTL Flandres Artois,	Examinateur
M.	G. LOZACH,	Directeur Centre de Recherches Orkem Verneuil,	Examinateur
M.	J.P. PASCAULT,	Professeur INSA Lyon,	Rapporteur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide.

Je suis reconnaissant aux membres du jury de l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Je remercie B. Escaig qui m'a proposé ce sujet et fait partager ses connaissances théoriques.

G. Coulon m'a guidé durant la phase initiale de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

J.M. Lefebvre a assuré la direction de ma thèse. Que lui dire en quelques lignes qu'il ne sache déjà? Les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble ont tout simplement permis l'aboutissement de l'étude. Merci pour tout, Jean Marc!

Je remercie P. François, sans qui le chapitre V de ce mémoire ne serait pas. Sa bonne humeur et disponibilité ont grandement contribué à surmonter les moments difficiles de ce travail.

La collaboration avec le laboratoire de L. Monnerie (ESPCI, Paris) et plus particulièrement F. Lauprêtre et R.P. Eustache a permis l'approfondissement de certaines conclusions de ce mémoire.

La société ORKEM a soutenu la réalisation de ce programme à tous les niveaux. G. Lozach en a été l'instigateur en incluant le laboratoire dans un programme national d'étude des réseaux polyesters insaturés. A. Piras a assuré la synthèse des résines. Les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont permis d'appréhender la structure chimique complexe de ces matériaux. C. Wrotecki et N.E. El Bounia, par la caractérisation de certaines propriétés physiques et leur recoupement avec nos résultats, ont permis un élargissement de l'étude. J. Bernard, J. Couppé et J. Rick m'ont initié aux joies de la réticulation des résines polyesters. Qu'ils sachent que je les remercie tous pour leur disponibilité et sympathie à mon égard.

Je n'oublie pas C. Ringeval, qui m'a appris l'utilisation du tour et fait bénéficier de toute son expérience dans ce domaine, S. Fauquemberg pour la reproduction de ce mémoire et Apple Computer pour en avoir facilité la rédaction.

Mention spéciale à D. Ferré pour m'avoir supporté dans son bureau pendant la rédaction de ce mémoire (et ce n'est pas rien !). Je n'oublierai pas sa présence des derniers instants.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : Analyse metallurgique de la déformation	2
1. <u>Introduction</u>	2
2. <u>Rappels</u>	6
2.1. <i>Analyse thermodynamique du seuil d'écoulement plastique</i>	6
2.2. <i>Formulation cinétique</i>	8
3. <u>Notion de température athermique</u>	10
3.1. <i>Introduction</i>	10
3.2. <i>Théorie</i>	11
3.3. <i>Signification physique et détermination expérimentale</i>	14
4. <u>Conclusion</u>	18
5. <u>Bibliographie</u>	19
<u>CHAPITRE II</u> : Structure chimique des polyesters insaturés	20
1. <u>Les différents types de polyester</u>	20
1.1. <i>Les polyesters saturés</i>	20
1.2. <i>Les polyesters insaturés</i>	20
2. <u>Les polyesters insaturés</u>	21
2.1. <i>Formation de la chaine linéaire</i>	21
2.2. <i>Réactions secondaires</i>	21
2.2.1. <i>Isomérisation maléate-fumarate</i>	22
2.2.2. <i>Réaction d'Ordelt</i>	22
2.3. <i>Formation du réseau tridimensionnel</i>	22
3. <u>Structure chimique</u>	24
3.1. <i>Composition des produits étudiés</i>	24
3.1.1. <i>Résine de type I</i>	25
3.1.2. <i>Résine de type II</i>	25
3.1.3. <i>Résine de type III</i>	25
3.2. <i>Préparation</i>	27
3.3. <i>Structure des réseaux</i>	27
3.3.1. <i>Influence de la post-cuisson</i>	27
3.3.2. <i>Influence du taux de styrène</i>	30

4.	<u>Conclusion</u>	33
5.	<u>Bibliographie</u>	36

CHAPITRE III :Comportement dynamique des polyesters insaturés 37

1.	<u>Introduction</u>	37
	1.1. <i>Les transitions secondaires</i>	37
	1.2. <i>Appareillage</i>	41
2.	<u>Mobilité moléculaires dans les réseaux polyesters insaturés</u>	42
3.	<u>Résultats</u>	43
	3.1 <i>Spectres élastiques dynamiques</i>	43
	3.2 <i>Spectres de RMN du Carbone 13 à l'état solide</i>	52
	3.2.1 <i>Cas du réseau de type I</i>	54
	3.2.2 <i>Cas du réseau de type III</i>	54
	3.2.3 <i>Comparaison type I-type III</i>	57
4.	<u>Conclusion</u>	57
5.	<u>Bibliographie</u>	59

CHAPITRE IV :Mécanismes de déformation dans les polyesters insaturés 60

1.	<u>Introduction</u>	60
2.	<u>Résultats</u>	60
	2.1. <i>Courbes contrainte-déformation</i>	60
	2.2. <i>Evolution du seuil d'écoulement plastique avec la température</i>	62
	2.3. <i>Variation du volume d'activation au seuil d'écoulement plastique avec la température</i>	62
	2.4. <i>Fréquence élémentaire d'activation</i>	65
3.	<u>Comportement plastique au seuil d'écoulement</u>	69
	3.1. <i>Position en température des transitions secondaires à la fréquence V_{def}</i>	69

3.2.	Détermination des différentes températures athermiques	72
3.2.1.	<i>Le cas du réseau de type I</i>	73
3.2.2.	<i>Le cas du réseau de type III</i>	73
3.2.3.	<i>Le cas du réseau de type II</i>	73
3.3.	Mécanismes de plasticité	77
3.3.1.	<i>Comportement du réseau de type I</i>	77
3.3.2.	<i>Comportement du réseau de type III</i>	78
3.3.3.	<i>Comportement du réseau de type II</i>	82
3.4.	Discussion	83
4.	<u>Conclusion</u>	86
5.	<u>Bibliographie</u>	87

<u>CHAPITRE V</u>	:Etude du comportement préplastique des polyesters insaturés	88
1.	<u>Introduction</u>	88
2.	<u>Mesure directe de la consolidation dans le stade préplastique</u>	89
2.1.	<i>Principe</i>	89
2.2.	<i>Procédure expérimentale</i>	90
2.3.	<i>Méthode de dépouillement</i>	91
3.	<u>Analyse de l'essai de mesure directe du taux de consolidation plastique</u>	94
3.1.	<i>Comparaison entre K et K'</i>	94
3.2.	<i>Evolution comparée de K et K'</i>	97
4.	<u>Comportement préplastique des réseaux polyesters insaturés</u>	103
4.1.	<i>Comparaison des réseaux polyesters insaturés à température ambiante</i>	103
4.2.	<i>Influence de la température</i>	105
5.	<u>Comportement préplastique et rupture</u>	111
5.1.	<i>Essais de mécanique de la rupture</i>	111
5.2.	<i>Résultats</i>	112
5.3.	<i>Comportement préplastique et rupture</i>	113
6.	<u>Conclusion</u>	114
7.	<u>Bibliographie</u>	115

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

116

ANNEXE I

118

ANNEXE II

123

INTRODUCTION

Les applications des réseaux polyesters insaturés concernent pour une large part leur utilisation comme matrice de matériaux composites de grande diffusion renforcée par des fibres de verre et cela principalement dans les domaines du transport, de la navigation et de la cuverie.

Bien que ne présentant qu'une fraction volumique faible d'un ensemble de formulation complexe (résine + fibres + charges + additifs), le réseau polyester n'en constitue pas moins le liant structural et l'optimisation des propriétés d'usage du composite passe par une compréhension affinée de la relation structure-propriétés, en particulier sur le plan mécanique.

Nous tentons dans cette optique de cerner les paramètres structuraux déterminants dans l'évolution du comportement en déformation de réseaux polyesters d'architecture moléculaire bien définie.

La démarche spécifique que nous avons adoptée pour caractériser la déformation non élastique de ces matériaux est présentée au chapitre I.

Après avoir rappelé au chapitre II la préparation et la caractérisation physico-chimique des différents réseaux étudiés, nous établissons aux chapitres III et IV le lien entre les mobilités moléculaires des réseaux et l'évolution de leur plasticité avec la température.

Dans le chapitre V, nous nous intéressons plus particulièrement à la nucléation de cette plasticité et nous proposons pour ce faire une nouvelle méthode d'évaluation et de comparaison de celle-ci que nous appliquons aux réseaux polyesters.

Cette approche globale de la plasticité permet de corrélérer de façon très fine comportement mécanique macroscopique et structure moléculaire locale.

CHAPITRE I

ANALYSE METALLURGIQUE DE LA DEFORMATION

1.	<u>Introduction</u>	2
2.	<u>Rappels</u>	6
	<i>2.1. Analyse thermodynamique du seuil d'écoulement plastique</i>	6
	<i>2.2. Formulation cinétique</i>	8
3.	<u>Notion de température athermique</u>	10
	<i>3.1. Introduction</i>	10
	<i>3.2. Théorie</i>	11
	<i>3.3. Signification physique et détermination expérimentale</i>	14
4.	<u>Conclusion</u>	18
5.	<u>Bibliographie</u>	19

1 Introduction

La déformation non élastique des matériaux polymères, processus hétérogène, peut être le fait soit d'un mode cavitationnel, le "crazing", dans les zones de l'échantillon soumises à des contraintes de traction, soit du développement de microbandes de cisaillement à volume constant en sollicitation de tension ou de compression.

Le premier mode, en l'absence de mécanisme d'arrêt des "crazes", conduit très vite à la rupture du matériau sans qu'une proportion notable du volume de l'échantillon ait été concernée par la déformation.

Dans l'étude des réseaux polyesters insaturés, nous nous attacherons à la description de la déformation par cisaillement sous contrainte de compression.

Il existe différentes façons d'appréhender la déformation plastique des polymères à l'état vitreux. Une approche privilégiée la description de la courbe contrainte-déformation par des modèles rhéologiques, à l'exemple de la proposition d'un modèle de Maxwell généralisé¹.

On peut aussi, à partir de la constatation expérimentale de l'apparition, dès les faibles contraintes, d'une composante non élastique dans la déformation, ou de l'existence de bandes de cisaillement à 45° de l'axe de compression au seuil d'écoulement plastique, considérer d'un point de vue phénoménologique que la plasticité dans les polymères provient de la nucléation et de la propagation de germes de cisaillement dans la masse de l'échantillon.

Dans cette optique, le formalisme développé pour la plasticité des solides cristallins ² a été adapté à la déformation des polymères amorphes, la périodicité du matériau ne constituant pas un paramètre prépondérant ^{3,4}

Suivons l'évolution de la réponse d'un polymère lors d'un test de compression à vitesse de déformation totale constante (Fig. I-I).

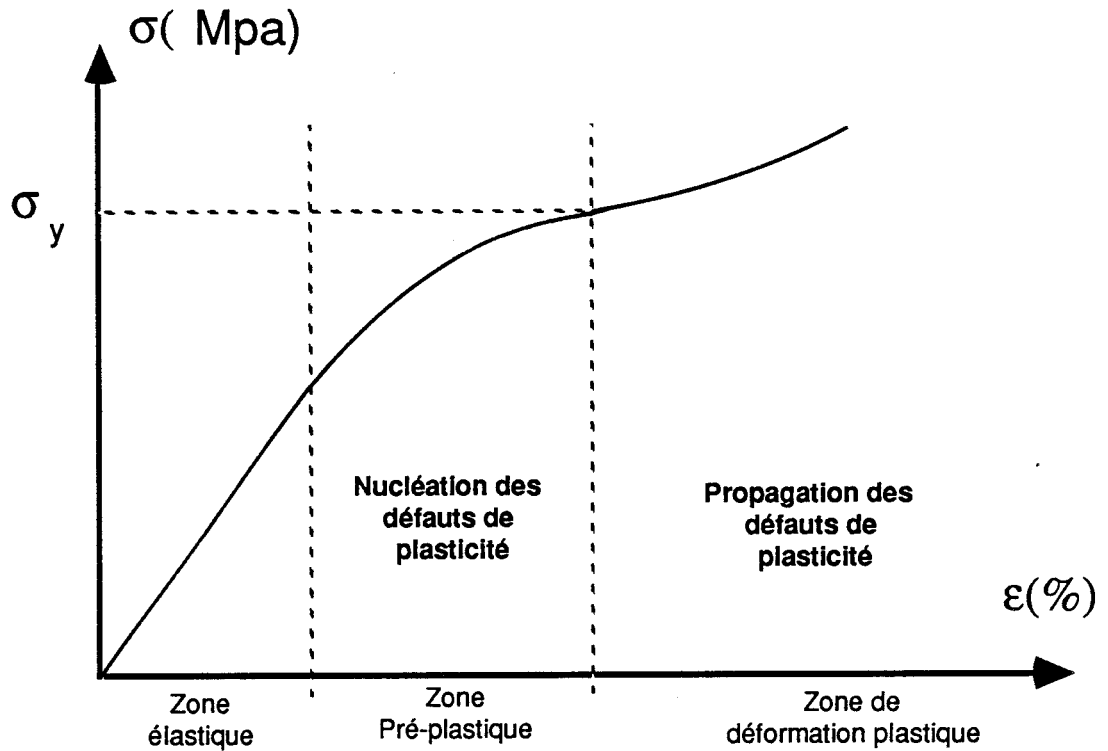


Fig. I-1 : Courbe contrainte-déformation

Dans un premier temps, la réponse du matériau à la contrainte appliquée va être purement élastique (proportionnalité de la déformation à la contrainte selon la loi de Hooke). Au niveau structural, il s'agit de distorsions élastiques des liaisons, homogènes dans tout le matériau, et instantanément recouvrables une fois la contrainte disparue.

Le niveau de contrainte devient vite tel que le matériau ne peut plus l'accommoder par une déformation élastique homogène. Il se forme alors des germes de cisaillement dans les zones les plus favorables (c'est à dire là où les chaînes disposent du plus grand volume libre). Physiquement, ces germes peuvent être visualisés comme des doubles décrochements le long des chaînes polymères⁵. Leur extension spatiale est limitée à quelques unités voisines. Cependant, le cisaillement élémentaire est proche de 1⁶ et entraîne l'apparition d'une faute d'accrolement moléculaire caractérisée par un énergie de surface γ ⁷.

Il s'en suit que la nucléation de ces germes va être rendue de plus en plus difficile avec l'augmentation de la contrainte appliquée. Cette énergie de surface γ , propre à chaque germe, est en effet à l'origine de l'apparition d'un champ de contrainte interne σ_i à l'intérieur de l'échantillon: Plus il y a de défauts, plus la contrainte interne σ_i augmente. On se trouve alors dans une zone de la courbe contrainte-déformation de fort durcissement apparent, et où cette nucléation prédomine.

De quels paramètres expérimentaux dépend cette contrainte interne?

Etant liée directement au nombre de défauts dans l'échantillon, elle va dépendre essentiellement de la déformation plastique ϵ_p . Peut-elle dépendre de la température? probablement de la même façon que le module de cisaillement μ , c'est à dire faiblement en dehors des transitions liées aux mobilités moléculaires.

On serait tenté de poser maintenant la relation:

$$\sigma_a = \sigma_i(\epsilon_p, T) \quad \text{où } \sigma_a \text{ représente la contrainte appliquée à l'échantillon}$$

Cependant, l'expérience nous montre que la température joue un rôle majeur sur le comportement mécanique des polymères^{8,9} Il en est de même pour la vitesse de sollicitation. Il semble donc nécessaire de rajouter un terme à notre équation, qui introduira la dépendance en température et vitesse de déformation plastique; soit:

$$\sigma_a = \sigma_i(\epsilon_p, T) + \sigma^*(T, \dot{\epsilon}_p) \quad (I-1)$$

où σ^* sera appelée contrainte effective (puisque'elle représente la contrainte efficace localement sur les germes de cisaillement, une fois le champ de contrainte vaincu). Celle-ci est associée principalement à la propagation des germes et va contribuer au franchissement des obstacles à la propagation.

A température fixée, l'illustration de cette loi additive est donnée schématiquement sur la figure (I-II) d'après¹⁰

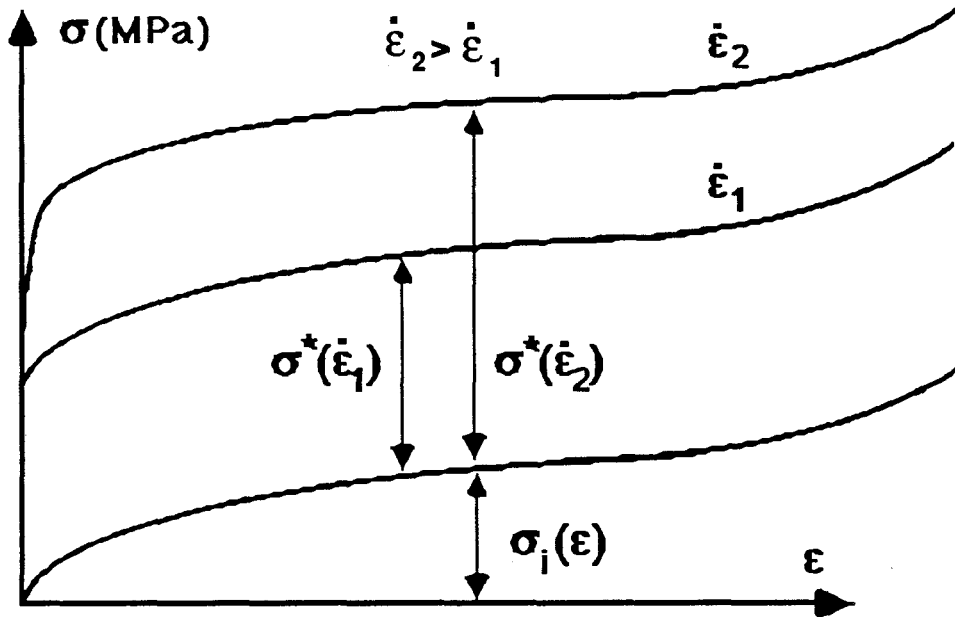


Fig I-II : Illustration de la loi additive (I-1)

Reprenons l'analyse de notre essai de déformation. La contrainte appliquée σ_a continuant d'augmenter, le nombre de germes de cisaillement va faire de même jusqu'à ce qu'il soit globalement plus avantageux de propager les germes existants plutôt que d'en nucléer de nouveaux. En effet, la phase de nucléation va impliquer progressivement le cisaillement de zones du matériau de plus en plus denses et stables. Propagation et nucléation étant deux phénomènes concurrents, on comprend alors que l'énergie fournie au matériau va finir par être telle que les germes ayant un environnement énergétiquement favorable vont se propager préférentiellement à la nucléation de nouveaux germes. On quitte alors la zone de nucléation pour entrer dans la zone de propagation. Cette zone, l'expérience le prouve, est fortement activée thermiquement, elle est donc régie par un mécanisme indépendant de celui étant à l'origine de la nucléation. C'est la contrainte effective $\sigma^*(T, \dot{\epsilon}_p)$ qui va traduire ce phénomène. Il s'agit ici du franchissement par le front du défaut d'obstacles localisés que l'on peut schématiser par des barrières de potentiel fortement liées à la topologie moléculaire du réseau.

Le front du défaut peut être modélisé par des dislocations de Somigliana ^{11,12}. Sa progression se fait par orientation préférentielle des différents groupements chimiques se trouvant devant lui afin de satisfaire aux exigences de déformation plastique macroscopique.

De par la nature même des réseaux polymères, cette réponse ne peut être homogène. En particulier, les groupements chimiques dont la température d'activation thermique des mobilités moléculaires est la plus proche de la température d'essai vont réagir plus facilement que les autres à la sollicitation mécanique imposée. Indépendamment de ces mobilités moléculaires spécifiques sur lesquelles nous reviendrons au chapitre III, l'agitation thermique cohérente locale et la contrainte effective contribuent de façon complémentaire à l'événement élémentaire d'avancée du défaut décrit comme le franchissement d'une barrière locale d'énergie.

Plus la contrainte appliquée augmente, plus la composante déformation plastique de la déformation totale devient importante. Le seuil d'écoulement plastique est atteint lorsque la propagation devient le seul mécanisme dominant. Au delà de ce seuil d'écoulement, l'interaction entre bandes de glissement peut être à l'origine d'un durcissement structural important avant d'atteindre le stade d'endommagement et la rupture.

L'étude, dans la zone préplastique, de l'évolution de la contrainte interne en fonction de la déformation par l'intermédiaire du taux de consolidation plastique, nous permet d'obtenir des informations concernant l'influence de la mésostructure (degré de réticulation ¹³, présence d'une seconde phase ¹⁴) sur l'aptitude à la plasticité.

Nous allons dégager ici les éléments du formalisme thermodynamique qui nous permettent de caractériser l'activation thermique de la propagation des défauts au seuil d'écoulement plastique ¹⁵.

2 Rappels

2.1 Analyse thermodynamique du seuil d'écoulement plastique

Dans le cas où le seuil d'écoulement plastique est gouverné par un processus thermiquement activé unique, la loi de comportement à vitesse de

déformation constante peut s'écrire sous la forme simple d'une loi d'Arrhénius :

$$\dot{\varepsilon}_p = \dot{\varepsilon}_0 \exp \frac{-\Delta G_a(\sigma^*, T)}{kT} \quad (1-2)$$

avec $\sigma^* = \sigma_a - \sigma_i$

Le contenu du terme préexponentiel est précisé au paragraphe suivant.

Dans les conditions où ε_0 ne dépend pas ou faiblement de σ^* et T , l'inversion de l'équation (1-2) conduit à :

$$\Delta G_a = \alpha kT \quad \text{avec } \alpha = \ln \left(\frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}_p} \right) \quad (1-3)$$

A vitesse ε_0 imposée, l'analyse thermodynamique du seuil d'écoulement plastique nous permet d'obtenir expérimentalement la variation de ΔG_a en fonction de la température. Tant que cette variation est linéaire, la loi ci-dessus est vérifiée, ce qui signifie que le processus d'activation thermique est unique et correspond à un mécanisme moléculaire bien déterminé.

Outre l'énergie libre d'activation, deux paramètres clés de l'analyse sont obtenus :

- $V_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p}$ rend compte du volume critique balayé par les molécules impliquées dans l'évènement élémentaire de franchissement de la barrière de potentiel

- $\Delta S_a = \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p}$ représente l'entropie d'activation

Le détail du formalisme est rappelé en annexe I, en explicitant la relation de ces quantités aux grandeurs accessibles à l'expérience.

2.2 Formulation cinétique

La vitesse de déformation macroscopique au seuil d'écoulement plastique, produite par le développement des germes de cisaillement ayant atteint une configuration critique, peut se décrire à partir d'une formulation générale d'écoulements activés :

$$\dot{\epsilon}_p = \epsilon_0 N v_{def}$$

-N est le nombre de sites d'activation (c'est à dire le nombre de sites où le défaut est bloqué par un obstacle)

- ϵ_0 est la déformation élémentaire moyenne produite par chaque évènement d'activation

- v_{def} est le taux d'activation ou encore fréquence d'activation des processus élémentaires de déformation et représente la fraction de germes qui réussissent l'expansion par unité de temps

v_{def} s'exprime sous la forme de deux termes:

$$v_{def} = v_N \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (I-4)$$

- v_N représente la fréquence de vibrations corrélées du groupe d'atomes impliqués dans l'évènement élémentaire de déformation, qui peut être estimé à $\frac{v_D}{10}$, v_D étant la fréquence de Debye (10^{13} s^{-1})³.

- $\exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$ représente la probabilité de réussite de l'évènement de déformation (c'est à dire la probabilité d'une fluctuation thermique locale d'énergie supérieure ou égale à ΔG_a).

Ce qui nous donne :

$$\dot{\epsilon}_p = \epsilon_0 N v_N \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$$

ou encore, en inversant cette formule :

$$\Delta G_a = -kT \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_p}{\epsilon_0 N v_N}\right) = \alpha kT$$

Lorsqu'un mécanisme thermiquement activé unique contrôle la déformation au seuil d'écoulement, la variation de ΔG_a avec T est une droite passant par l'origine de pente $p = \alpha k$ et en combinant (I-3) et (I-4) nous obtenons:

$$v_{def} = v_N \exp\left(-\frac{p}{k}\right)$$

Ainsi, la détermination expérimentale de ΔG_a nous permet d'atteindre la fréquence d'activation des processus élémentaires de déformation pour la gamme de température étudiée.

Cependant, si nous nous rapportons au détail du calcul de l'analyse thermodynamique de l'annexe I, nous voyons que l'obtention de ΔG_a nécessite la connaissance de la variation du module de cisaillement μ en fonction de la température, c'est à dire la mesure de la réponse dynamique du matériau à une fréquence de sollicitation donnée.

Ici, nous touchons un point fondamental de l'analyse puisque l'auto-cohérence du modèle théorique implique une identité de cette fréquence de sollicitation élastique et de v_{def} (v_{def} représente la fraction de germes qui franchissent l'obstacle par unité de temps, c'est donc à cette fréquence qu'il est important de connaître le comportement élastique dynamique du matériau).

Il n'est pas possible de connaître à priori la fréquence d'activation des processus élémentaires de déformation v_{def} . Cependant, cette grandeur et v_{mes} (fréquence de sollicitation) sont interdépendantes (expérimentalement, plus v_{mes} est important et plus v_{def} est faible). Un éventail de réponses dynamiques pour différentes fréquences de sollicitation permet un traitement itératif du problème ¹⁶. Nous considérons que la cohérence interne est obtenue lorsque v_{def} et v_{mes} ne sont distincts que par moins d'un ordre de grandeur.

Dans la suite de ce mémoire, nous nous intéresserons à la détermination de ΔG_a en fonction de la température principalement dans le but d'accéder à cette fréquence d'activation des processus élémentaires de déformation.

3 Notion de température athermique

Nous introduisons ici la notion de température athermique afin d'aboutir à une explication cohérente de l'évolution avec la température des mécanismes impliqués dans la déformation plastique des réseaux polyesters insaturés. Ce concept a déjà permis au niveau du laboratoire de clarifier le rôle des mobilités moléculaires dans la plasticité d'alliages PP/EPR ¹⁷

3.1 Introduction

Les chaînes polymères étant formées de plusieurs groupements chimiques de nature différente, ceux-ci ne vont pas posséder la même mobilité pour une température donnée. De même, leur comportement face à une contrainte appliquée et donc, selon notre analyse, lors de la propagation de germes de cisaillement ne va pas être homogène. La contrainte, comme la température, induisent des mouvements de groupements chimiques (mobilités moléculaires) directionnels ou non respectivement. Cependant, ces deux sources d'énergie agissant de façon complémentaire, il semble raisonnable d'imaginer une corrélation entre le déblocage thermique de certaines mobilités (visualisées par les tangente(δ) des spectres dynamiques) et les mécanismes moléculaires régissant la déformation au seuil d'écoulement plastique, puisque la propagation des germes de cisaillement s'effectue via la mise en mouvement de segments moléculaires.

Réécrivons la loi additive de contraintes au seuil d'écoulement plastique, soit:

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

A cette composante σ^* (contrainte effective) est associée l'énergie mécanique fournie localement aux groupements chimiques pour propager le germe de cisaillement. Plus la température d'essai augmente, plus σ^* diminue (l'énergie nécessaire au germe pour sa propagation est constante et provient de deux sources : σ^* et T). Il va donc exister une température T_a pour laquelle cette contrainte effective est nulle. Cela signifie que l'énergie thermique est alors suffisante à elle seule pour propager les germes. Au delà de cette température,

la contrainte appliquée égale la contrainte interne et devient indépendante de la température. Le déblocage des mobilités moléculaires par la température rend les obstacles qui leur sont liés transparents à la propagation des germes de cisaillement.

3.2 Théorie

La loi de comportement du matériau au seuil d'écoulement plastique s'écrit, à vitesse de déformation constante :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0(\sigma^*, T) \exp \frac{-\Delta G_a(\sigma^*, T)}{kT} \quad (I-5)$$

Nous nous intéressons ici au cas des faibles contraintes effectives (σ^* tend vers 0). Nous pouvons ainsi faire le développement limité de ΔG_a au voisinage de $\sigma^* = 0$:

$$\Delta G_a = (\Delta G_a)_{\sigma^* = 0} + \sigma^* \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma_a} \right)_{\sigma^* = 0}$$

Cette équation peut être ré-écrite sous la forme :

$$\Delta G_a = \Delta G_0 - V_{ao}(\sigma_y - \sigma_i) \quad (I-6)$$

où ΔG_0 représente l'énergie libre de la barrière, et V_{ao} le volume d'activation à contrainte effective nulle. En reportant dans l'expression (I-5) nous obtenons :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0(\sigma^*, T) \exp \left(\frac{-\Delta G_0 + V_{ao}(\sigma_y - \sigma_i)}{kT} \right)$$

ou encore :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0(\sigma^*, T) \exp \frac{-\Delta G_0}{kT} \exp \frac{V_{ao}(\sigma_y - \sigma_i)}{kT} \quad (I-7)$$

Cette expression sous entend que le défaut, une fois l'obstacle franchi, ne peut revenir dans sa position d'origine, ce qui n'est vrai que dans le cas des

fortes contraintes effectives (l'énergie venant de la contrainte est directionnelle, contrairement à l'énergie d'origine thermique).

Ici, nous nous trouvons dans l'hypothèse d'une contrainte effective tendant vers 0. Il est donc nécessaire de rajouter à l'expression précédente un terme tenant compte de la possibilité de sauts en retour du défaut une fois l'obstacle franchi. Ceci nous oblige à introduire un second terme dans l'équation précédente suivant la formulation originale d'Eyring ¹⁸:

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{V_{ao}(\sigma_a - \sigma_i)}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{V_{ao}(\sigma_a - \sigma_i)}{kT}\right) \right] \quad (I-7\text{-bis})$$

ce que l'on peut ré-écrire sous la forme :

$$\dot{\epsilon}_p \sim \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \text{sh}\left(\frac{V_{ao}(\sigma_a - \sigma_i)}{kT}\right)$$

Etant donné que par hypothèse, $\sigma_a - \sigma_i$ tend vers 0, le sinus hyperbolique peut être linéarisé :

$$\dot{\epsilon}_p \sim \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \frac{V_{ao}(\sigma_a - \sigma_i)}{kT} \quad (I-8)$$

Si l'on introduit le volume d'activation opérationnel tel qu'il est défini en annexe I soit : $V_o = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \text{Struct}} = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \sigma_i}$ nous obtenons :

$$V_o \sim \frac{kT}{\sigma_a - \sigma_i} + V_a \sim \frac{kT}{\sigma_a - \sigma_i} \quad (I-9)$$

Ceci nous indique que V_o tend vers l'infini lorsque σ_y tend vers la valeur de la contrainte interne σ_i . Ce cas de figure est obtenu pour une température particulière notée T_a et appelée température "athermique".

A structure constante, $\dot{\epsilon}_p$ est une fonction de σ_a et T . On peut alors écrire :

$$d\dot{\epsilon}_p = \left(\frac{\partial \dot{\epsilon}_p}{\partial T} \right)_{\sigma_a, \sigma_i} dT + \left(\frac{\partial \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \sigma_i} d\sigma_a$$

A $\dot{\epsilon}_p$ constant, cette expression devient :

$$\frac{d\sigma_a}{dT} = - \left(\frac{\partial \dot{\epsilon}_p}{\partial T} \right)_{\sigma_a, \sigma_i} / \left(\frac{\partial \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \sigma_i}$$

D'autre part, si l'on introduit les sensibilités de la vitesse de déformation à la température et à la contrainte (cf. Annexe I) :

$$\Delta H_a = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial T} \right)_{\sigma_a, \sigma_i} \text{ et } V_a = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \sigma_i}$$

nous en déduisons :

$$\frac{d\sigma_a}{dT} = - T \frac{\Delta H_a}{V_a} \quad (I-10)$$

Comme :

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

nous obtenons :

$$\frac{d\sigma_a}{dT} = - \frac{(\alpha k + \Delta S_a)}{V_a} \quad (I-11)$$

- A $T = 0$ Kelvin, l'activation thermique n'existe plus. Tous les paramètres qui lui sont liés tendent vers 0, en particulier V_a . Ainsi, $\frac{d\sigma_a}{dT}$ tend vers l'infini.

- La situation où T tend vers T_a est plus intéressante. En effet, dans ce cas, V_a tend vers l'infini et $\frac{d\sigma_a}{dT} = 0$. Ceci justifie, à postériori, l'appellation de température "athermique" pour T_a puisque dès que celle-ci est atteinte, la valeur du seuil d'écoulement plastique ne varie plus avec la température.

Nous pouvons résumer ainsi la situation :

Dès que la température athermique est franchie, l'hypothèse d'activation thermique du seuil d'écoulement plastique n'est plus vérifiée.

L'énergie fournie au défaut par les fluctuations thermiques est suffisante pour permettre à celui-ci de se propager ($\Delta G_a = \Delta G_o$). L'obstacle localisé est devenu transparent pour le défaut.

3.3 Signification physique et détermination expérimentale

Rappelons tout d'abord que pour $T = T_a$, nous avons :

$$-\sigma_y = \sigma_i$$

$$-V_o = \infty$$

$$-\Delta G_a = \Delta G_o$$

$$\frac{d\sigma_a}{dT} = 0$$

On peut schématiser le phénomène comme suit (Fig. I-III et I-IV), si l'on suppose l'énergie de l'obstacle à franchir par le défaut indépendante de la température

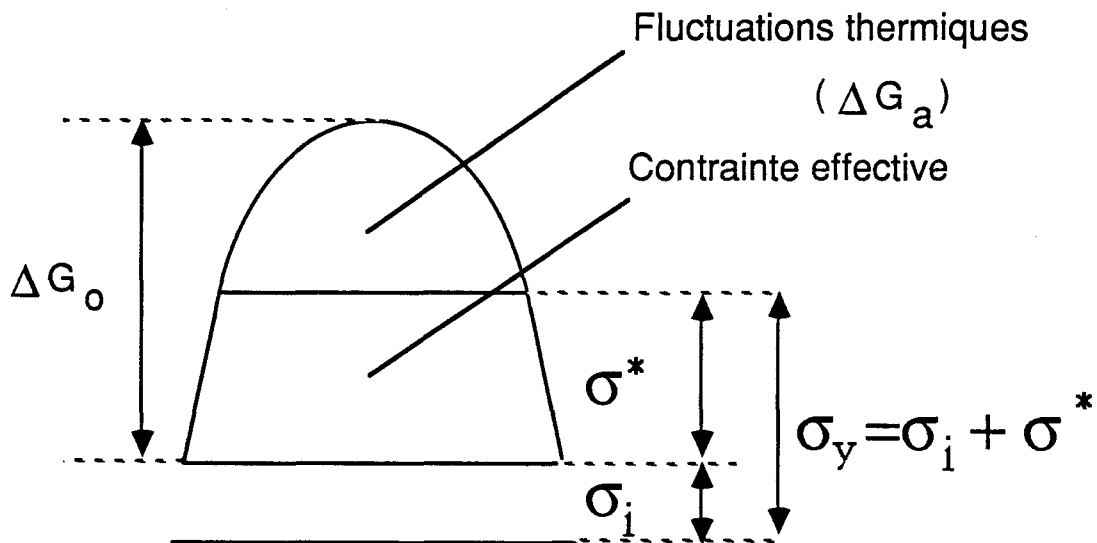


Fig. I-III: Répartition de l'énergie à fournir pour le franchissement de l'obstacle pour $T < T_a$

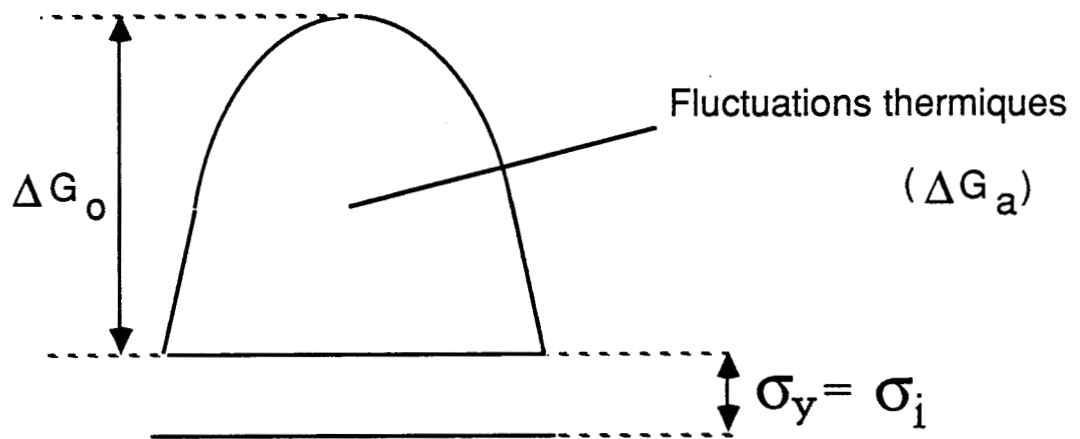


Fig. I-IV: Repartition de l'énergie à fournir pour le franchissement de l'obstacle pour $T = T_a$

Ce qui se traduit par le comportement expérimental schématisé sur les figures (I-V) et (I-VI).

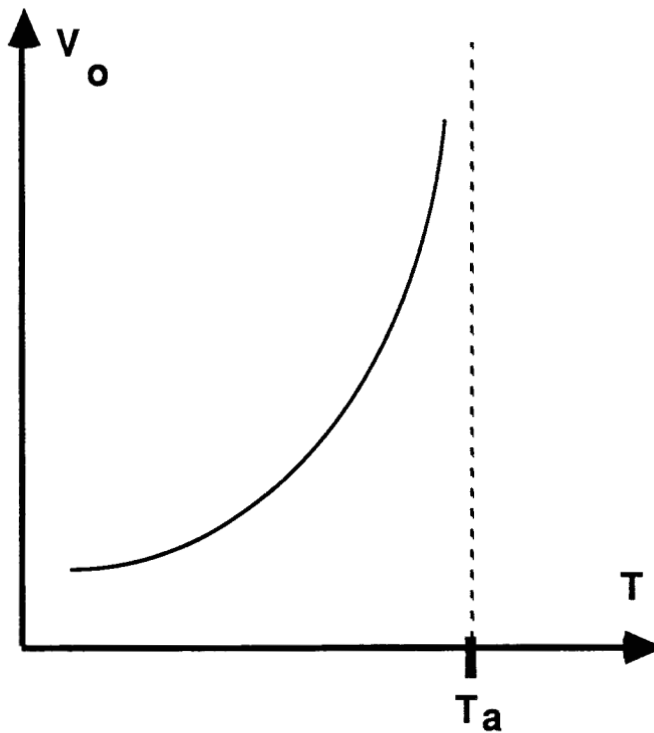


Fig. I-V : Température athermique et volume d'activation opérationnel

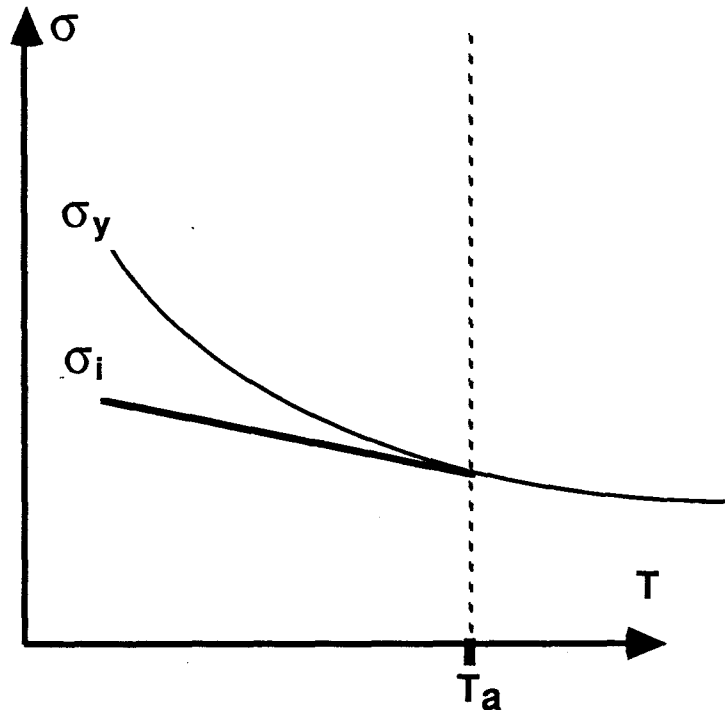


Fig. I-VI : Température athermique et seuil d'écoulement plastique

La propagation des défauts, et donc macroscopiquement le seuil d'écoulement plastique n'est plus un phénomène thermiquement activé au delà de la température athermique. Ce dernier ne peut donc plus être décrit par le biais du formalisme de l'analyse thermodynamique des chapitres précédents.

Expérimentalement, cette température particulière peut être déterminée de plusieurs façons :

- Annulation de la dérivée de σ_y/μ par rapport à T . Dans le cas des matériaux polymères, il est nécessaire de s'affranchir de l'évolution avec la température des contraintes internes à longues portées générées par la nucléation des germes de plasticité dans le stade préplastique, évolution qui peut être importante en particulier lors de l'activation des transitions secondaires. La variable réduite σ_y/μ , où μ représente le module de cisaillement prend en compte cette évolution puisque nous supposons une évolution en température

parallèle de σ_i et μ (μ est proportionnel à γ , énergie de surface créée par l'apparition d'une interface de mauvais accolement lors de la nucléation de germes de plasticité).

- Divergence du volume d'activation V_0 sur la courbe $V_0(T)$

- Calcul du paramètre kT/V_0 , tracé de son évolution avec la température, puis détermination de son intersection avec l'axe des abscisses ($kT/V_0 = 0$ implique $V_0 = \infty$, qui est une des caractéristiques de la température athermique).

La première méthode n'est valable que lorsque le module de cisaillement est déterminé pour la fréquence d'activation des processus élémentaires de déformation. Même lorsque cette condition est remplie, l'expérience prouve que les résultats obtenus sont entachés d'une erreur importante, due à la difficulté de déterminer avec précision l'annulation de la tangente d'une courbe expérimentale cumulant les incertitudes sur la mesure de σ_y et de μ .

La deuxième méthode est elle indépendante de cette fréquence mais reste peu fiable du fait de l'incertitude qu'il y a à déterminer avec précision le point de divergence d'une courbe expérimentale.

La dernière méthode est une variante de la précédente. Elle reste indépendante de la fréquence ν_{def} et ne possède plus l'imprécision liée à la détermination d'une divergence.

Cette détermination repose sur la modélisation par ordinateur de la courbe $kT/V_0 = f(T)$ par un polynôme de degré deux. Celle-ci est justifiée si l'on fait l'hypothèse d'une variation linéaire de la contrainte avec la température :

$$\sigma_y - \sigma_{ia} = \alpha T + \beta \quad (I-12)$$

où σ_{ia} correspond à la valeur de σ_i à T_a .

D'autre part, dans la zone où le paramètre V_0 diverge, on observe généralement que la relation "volume opérationnel-contrainte", est convenablement décrite par l'équation :

$$\frac{1}{V_o} = \frac{\sigma_y - \sigma_{ia}}{B} \quad (I-13)$$

En combinant (II-12) et (II-13), on obtient l'équation recherchée :

$$\frac{kT}{V_o} = \frac{k\alpha}{B} T^2 + \frac{k\beta}{B} T = aT^2 + bT \quad (I-14)$$

La modélisation se doit donc de passer par le point origine (0,0). La détermination expérimentale de la température athermique s'effectue en calculant les racines du polynôme de degré deux obtenu qui est représentatif de l'évolution des points expérimentaux $kT/V_o = f(T)$ avec la température.

4 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, on peut remarquer que cette approche thermodynamique combine l'analyse des données dépendant d'une hypothèse sur les fréquences élémentaires de déformation (ΔG_a) et des données expérimentales qui en sont indépendantes (V_o). Nous examinerons au chapitre IV la cohérence de l'ensemble.

5. Bibliographie

- 1 J.C.BAUWENS, J. Mater. Sci., 13, (1978), 1443
- 2 U.F.KOCKS-A.S.ARGON-M.F.ASHBY, "Thermodynamics and kinetics of slip", Progress in Mater.Sci. 19, (1975)
- 3 B.ESCAIG-J.M.LEFEBVRE, Rev. Phys. Appl., 13, (1978), 285
- 4 B.ESCAIG, "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials", édité par B.ESCAIG et C.G'SELL, (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1982), 187
- 5 A.S.ARGON, Phil. Mag., 28, (1973), 839
- 6 P.B.BOWDEN-S.RAHA, Phil. Mag., 29, (1974), 149
- 7 B.ESCAIG, Helv. Phys. Acta., 56, (1983), 293
- 8 E.PINK-V.BOUDA-H.BACK, Mat. Sci. Eng., 38, (1979), 89
- 9 P.B.BOWDEN, dans "The Physics of Glassy Polymers", édité par R.N.HAWARD, (Applied Science Publishers, London, 1973), 429
- 10 C.G'SELL-J.J.JONAS, J. Mater.Sci., 16, (1981), 1956
- 11 B.ESCAIG, "Yamada Conference", Yamada Science Foundation, édité par H.Susuki, (University of Tokyo Press, 1985), 559
- 12 J.C.M.LI, "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials", édité par B.ESCAIG et C.G'SELL, (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1982), 29
- 13 G.COULON-J.M.LEFEBVRE-B.ESCAIG, Polymer Bull., 12, (1984), 399
- 14 J.M.LEFEBVRE-C.BULTEL-B.ESCAIG, J. Mater. Sci., 19, (1984), 2415
- 15 J.M.LEFEBVRE, Thèse d'Etat, Université de Lille, (1982)
- 16 J.M.LEFEBVRE-B.ESCAIG, J. Mater. Sci., 20, (1985), 438
- 17 K.PORZUCEK-J.M.LEFEBVRE-G.COULON-B.ESCAIG, J. Mater. Sci., 24, (1989), 3154
- 18 J.P.POIRIER, "Plasticité à haute température des solides cristallins", Editions Eyrolles, Paris, (1976), 91
- 19 K.PORZUCEK, Thèse de doctorat en Science des Matériaux, Université de Lille I, (1988)

CHAPITRE II

STRUCTURE CHIMIQUE DES POLYESTERS INSATURES

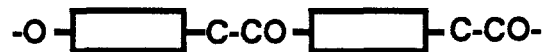
1.	<u>Les différents types de polyester</u>	20
1.1.	<i>Les polyesters saturés</i>	20
1.2.	<i>Les polyesters insaturés</i>	20
2.	<u>Les polyesters insaturés</u>	21
2.1.	<i>Formation de la chaîne linéaire</i>	21
2.2.	<i>Réactions secondaires</i>	21
	2.2.1. <i>Isomérisation maléate-fumarate</i>	22
	2.2.2. <i>Réaction d'Ordelt</i>	22
2.3.	<i>Formation du réseau tridimensionnel</i>	22
3.	<u>Structure chimique</u>	24
3.1.	<i>Composition des produits étudiés</i>	24
	3.1.1. <i>Résine de type I</i>	25
	3.1.2. <i>Résine de type II</i>	25
	3.1.3. <i>Résine de type III</i>	25
3.2.	<i>Préparation</i>	27
3.3.	<i>Structure des réseaux</i>	27
	3.3.1. <i>Influence de la post-cuisson</i>	27
	3.3.2. <i>Influence du taux de styrène</i>	30
4.	<u>Conclusion</u>	33
5.	<u>Bibliographie</u>	36

1 Les différents types de polyesters

Les polyesters sont des polymères de condensation résultant de l'action d'un ou plusieurs diacides sur un ou plusieurs dialcools. Ils sont nommés saturés ou insaturés suivant respectivement l'absence ou la présence de doubles liaisons réactives dans leurs squelettes.

1.1 Les polyesters saturés

De la classe des thermoplastiques, ils sont obtenus par réaction d'un diacide saturé sur un dialcool (typiquement acide ou anhydride ortho ou isophthalique sur un propylène ou diéthylène glycol). On obtient ainsi de longues chaînes polyesters de la forme suivante:



qui ne peuvent former de réseaux tridimensionnels ¹.

1.2 Les polyesters insaturés

De la classe des thermodurcissables, ils sont obtenus par réaction d'un diacide insaturé sur un dialcool (typiquement anhydride maléique sur un propylène glycol). Les chaînes polyesters ainsi créées peuvent former, sous certaines conditions, un réseau tridimensionnel par l'intermédiaire des doubles liaisons réactives contenues dans les groupements acides et d'un ajout de monomères vinyliques ^{2,3,4}. C'est ce type de résine que nous étudierons dans ce mémoire.

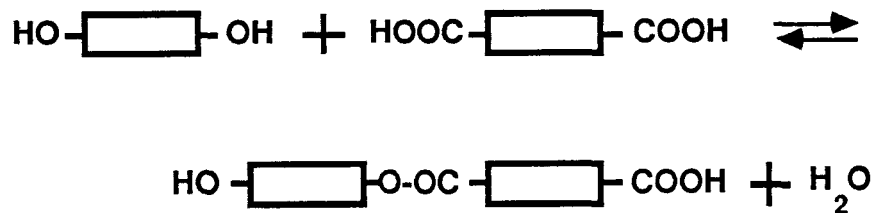
2 Les polyesters insaturés

Leur synthèse peut être décomposée en deux étapes:

- Formation du polyester linéaire (la résine masse)
- Formation du réseau tridimensionnel

2.1 Formation de la chaîne linéaire

La polycondensation de diacides sur des dialcools entraîne la formation de liaisons esters avec dégagement d'eau selon le schéma suivant



Cette réaction s'effectue pour des températures de l'ordre de 150-200°C. Le déplacement de l'équilibre vers la formation des liaisons esters peut se faire selon trois méthodes:

- action du vide
- entraînement par solvant
- entraînement par gaz neutre

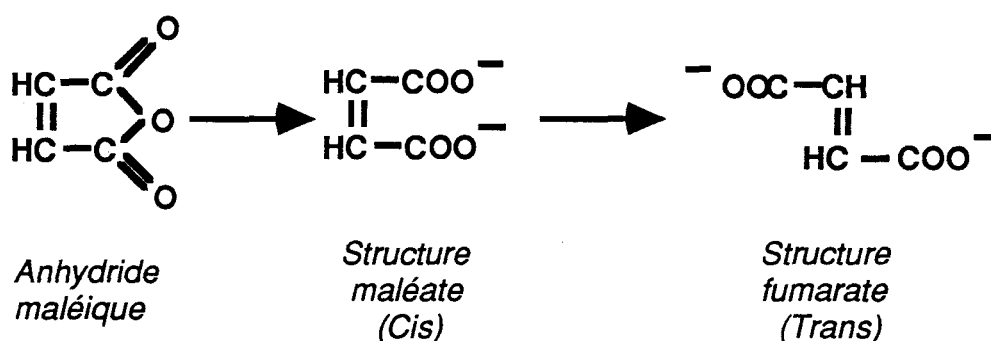
2.2 Réactions secondaires

Celles-ci se produisent lors de la réaction de polycondensation et influencent de façon majeure la formation du réseau tridimensionnel. Les deux principales sont:

- Isomérisation maléate-fumarate
- Réaction dite d'Ordelt d'addition des glycols sur les doubles liaisons fumarates.

2.2.1 Isomérisation maléate-fumarate

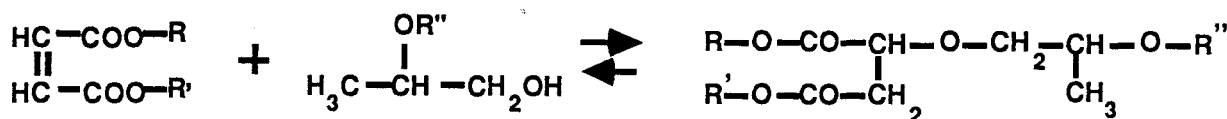
Constitue la réaction secondaire la plus importante car conditionne la bonne formation ultérieure du réseau tridimensionnel. En effet, la réactivité de l'isomère fumarate de l'anhydride maléique avec les monomères vinyliques est très nettement supérieure, et cela en libérant l'espace suffisant autour de la double liaison réactive pour permettre la réaction avec ces monomères (phénomènes d'encombrements stériques)



Cette réaction se déclenche vers 150°C et dépend des glycols et procédés de synthèse utilisés.

2.2.2 Réaction d'Ordelt

Elle déséquilibre la stoechiométrie initiale et modifie à la fois la répartition des groupements terminaux et les viscosités :

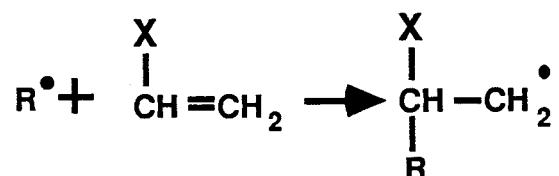


2.3 Formation du réseau tridimensionnel

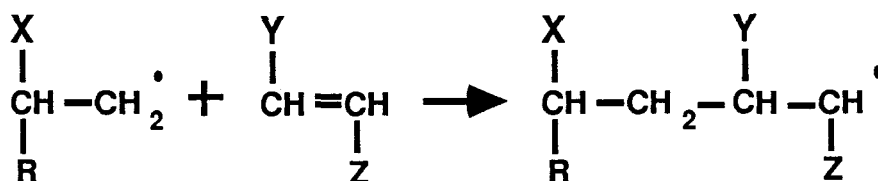
L'ajout d'un monomère vinylique (ici, le styrène) à cette résine (dite résine masse), va permettre, par l'intermédiaire des doubles liaisons réactives

contenues dans le groupement acide de la chaîne polyester, la formation d'un réseau tridimensionnel 5.6.7.

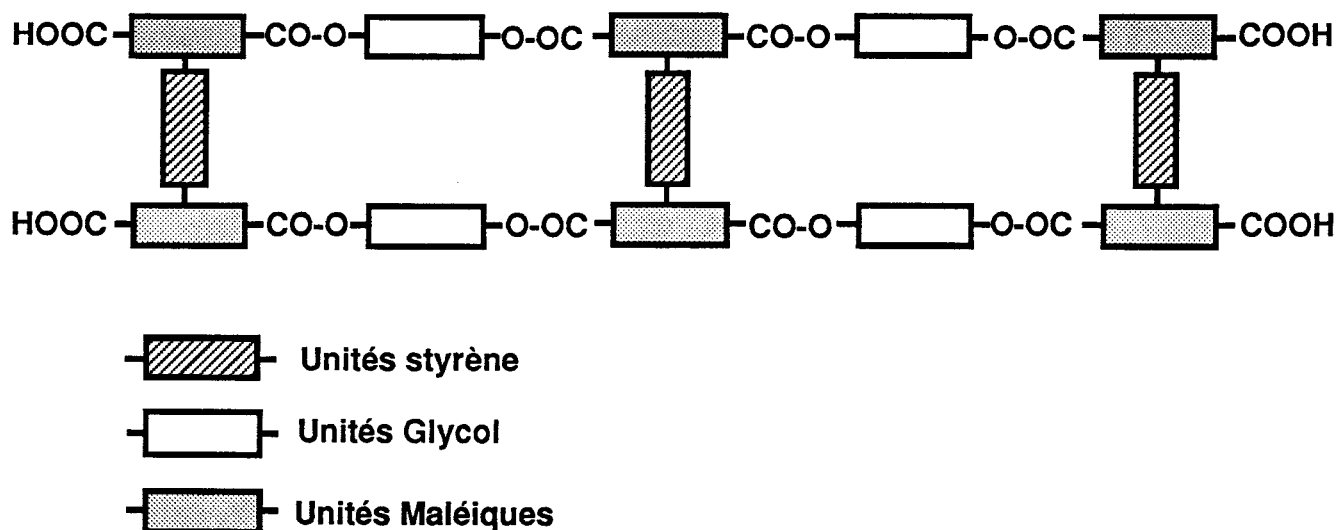
Dans la plupart des applications industrielles, la dilution du polyester dans le monomère vinylique atteint 30 à 40% en poids. L'ajout d'un catalyseur (sel de Cobalt) au mélange résine masse-styrène entraîne l'apparition de radicaux libres selon le schéma suivant:



Ce styrène actif va réagir préférentiellement sur les doubles liaisons fumarates du polyester:



Il n'y a plus alors qu'à recombinaison des différents sites actifs entre eux pour créer des pontages entre chaînes polyesters et obtenir un réseau tridimensionnel.

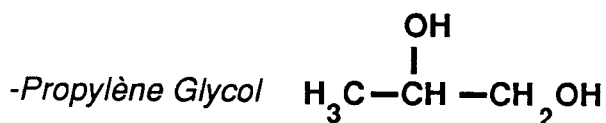
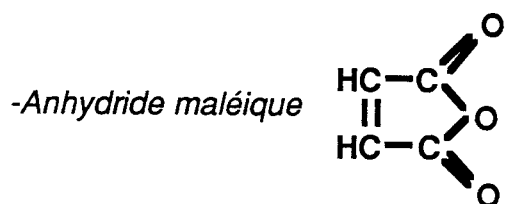


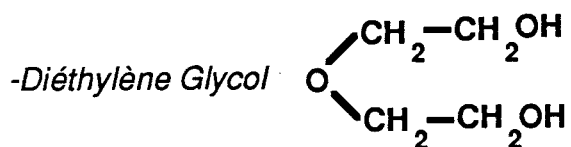
Cette réaction est de type copolymérisation radicalaire, elle s'accompagne d'une exothermie importante (la température peut passer de 20 à 100°C en quelques minutes), et d'un retrait de l'ordre de 8% en volume.

3 Structure chimique

3.1 Composition des produits étudiés

Les produits étudiés dans ce mémoire sont au nombre de trois et sont constitués des éléments suivants en différentes proportions:





3.1.1 Résine de type I

- Anhydride Maléique:1 mole
- Diéthylène Glycol:1.1 moles
- $M_w=1884$
- $M_n=1134$

3.1.2 Résine de type II

- Anhydride Maléique:1 mole
- Diéthylène Glycol:0.45 mole
- Propylène Glycol:0.65 mole
- $M_w=3575$
- $M_n=1600$

3.1.3 Résine de type III

- Anhydride Maléique:1 mole
- Propylène Glycol:1.1 moles
- $M_w=3400$
- $M_n=1415$

Toutes ces résines ont été synthétisées par A.PIRAS du Centre de Recherche de Verneuil de NORSOLOR et sont livrées diluées à 31% dans le styrène. De par la nature même de leurs constituants, nous pouvons constater que la résine de type I (pure DEG) présente une structure moléculaire plus souple que la résine de type III (pure PG), la résine de type II étant intermédiaire. En effet, le diéthylène glycol, composé de quatre carbones dans sa chaîne principale, sans groupements latéraux et comportant une liaison éther

en son centre (liaison très mobile lors de mouvements de chaînes), devrait apporter plus de flexibilité au réseau que le propylène glycol, qui lui ne comporte que trois carbones dans sa chaîne principale et un groupement méthyl latéral (augmentation importante des encombrements stériques). C'est cette constatation très qualitative que nous allons tenter d'évaluer dans la suite de ce mémoire, en particulier l'influence de cette différence de flexibilité sur la déformation plastique des réseaux.

Les réseaux tridimensionnels constitutifs des polyesters insaturés sont extrêmement denses et ne permettent que des mouvements très locaux des différentes unités chimiques dont ils sont formés ⁹. Concernant la réticulation proprement dite, seule la configuration trans du groupement maléate de l'acide insaturé contenu dans la chaîne polyester peut réagir avec le styrène, cette réaction d'isomérisation est elle même conditionnée par la nature du diol contenu dans la chaîne: plus la chaîne de glycol est longue, plus le taux d'isomérisation est faible ⁸, cette dernière restant cependant la réaction secondaire principale lors de la formation de la résine masse ⁹. Ainsi, dans notre cas, le taux d'isomérisation est de 97% pour la résine de type III, de 84% pour la résine de type II, et de 57% pour la résine de type I. Ceci signifie que les sites réactifs sont initialement deux fois plus importants dans la résine de type III que dans la résine de type I, mais cela n'entraîne pas obligatoirement une densité de points de réticulation variant dans les mêmes proportions. En effet, pour ces trois types de résines, pour une teneur en styrène identique (31% en poids), le dosage des doubles liaisons résiduelles par RMN du ¹³C à haute résolution (par R.P.Eustache, ESPCI) donne les résultats suivants:

- Type I (DEG) : 29%
- Type II (PG-DEG) : 23%
- Type III (PG) : 23%

Note : Ce dosage est réalisé en comparant les aires relatives des pics associés aux groupes carbonyles proches d'une double liaison saturée ou non (cf paragraphe 3-2 du chapitre III).

Le taux d'Ordelt est de 1.2% pour la type I, 8.8% pour la II et 13.4% pour la III.

3.2 Préparation

La résine telle qu'elle nous est fournie est prête à l'emploi, car déjà diluée dans le styrène. La réticulation (formation du réseau tridimensionnel) est atteinte par ajout de catalyseur (Octoate de Cobalt dilué à 5% dans le xylène:0.1% en poids) puis d'amorceur (Péroxyde de méthyl éthyl cétone: 1% en poids). La résine est ensuite versée dans son moule constitué de deux plaques de verre (300x200 mm) recouvertes de cellophane (pour faciliter le démoulage) et séparées par une intercalaire de PVC de 10 mm d'épaisseur. Une grande attention est apportée lors de cette étape de la préparation à éviter toute formation de bulles dans la plaque. L'apparition des premiers points de gel a lieu en moyenne 15 mn après l'ajout d'amorceur, et la température de la plaque grimpe brutalement au bout de 30 mn. L'objectif est alors de refroidir régulièrement celle-ci (par circulation d'eau) afin d'éviter sa fissuration sans empêcher la réaction de se poursuivre. Une fois l'exothermie éliminée, la plaque est laissée dans son moule 24 heures avant de subir sa post-cuisson de 1 heure à 130°C (voir le paragraphe 3-3-1 pour la détermination de la durée et de la température de la post-cuisson).

Les plaques ayant subi leur post-cuisson, des barreaux sont découpés et des échantillons de déformation sont tournés à partir de ces barreaux à un diamètre de 6 mm. Leur longueur est ramenée à 11 mm par polissage mécanique en apportant un soin tout particulier au parallélisme des têtes de compression. Des tests de déformation réalisés sur des échantillons prélevés en divers endroits de la plaque révèlent une excellente homogénéité de la structure de celle-ci.

3.3 Structure des réseaux

3.3.1 Influence de la post-cuisson

Selon Bergmark ^{10,11}, qui a étudié la réticulation d'une résine formée d'acides adipique et fumarique et de propylène glycol par RMN du solide, il existe une température (80-90°C) pour laquelle la densité du réseau est maximum.

Birkley ¹² a suivi la réticulation d'une résine constituée de propylène glycol (3.3 moles), d'acide téréphtalique (1 mole), et d'anhydride maléique (2 moles) dissoute à 50% dans le styrène par spectrométrie infra-rouge. Etudiant tout particulièrement l'évolution de la nature des ponts styrène avec la réticulation, il note que celle-ci débute par la formation de monades (1 unité styrène par pontage) puis, pour des temps plus longs, par la formation de diades et triades (2 et 3 unités styrène par pontage), ces dernières devenant majoritaires en pourcentages de liaisons totales une fois la réticulation achevée.

Selon Y.S.Yang ¹³, qui a mis en évidence la formation de microgels dans les résines polyesters insaturés lors de la réticulation, la post-cuisson de ces résines amène une homogénéisation du réseau entre les microgels par une reprise de réticulation.

R.P.Eustache ¹⁴ a étudié l'évolution de la structure chimique du réseau de type II par RMN du solide du ¹³C en fonction des conditions de post-cuisson. Il note une légère diminution des doubles liaisons réactives résiduelles dans le réseau ayant subi une post-cuisson de 2 heures à 110°C par rapport au réseau n'en ayant pas subi.

Dans notre cas, l'optimisation de la température et de la durée de la post-cuisson est déterminée par un suivi de l'évolution du taux de consolidation plastique K en fonction de ces paramètres (mesures de K réalisées par essai de relaxation de contrainte). K mesure l'aptitude du matériau à développer une déformation non-élastique (stade de nucléation de la plasticité, ou stade pré-plastique). La méthodologie de détermination de ce paramètre est rappelée en Annexe II. Ce choix d'approche micromécanique de la cuisson nous est dicté par des travaux antérieurs au laboratoire sur le suivi de réticulation de réseaux polyimides ^{14,ChapI} et polystyrylpyridine (PSP) où, dans ce dernier cas, l'évolution de la réticulation mise en évidence par RMN du solide (par F.Lauprêtre à l'ESPCI) est directement corrélée à l'accroissement du facteur K ¹⁵. Pour ce faire, plusieurs plaques de résine de type II sont réalisées et subissent les traitements thermiques suivants: 30mn, 1-2-3-12-24 heures à 110°C sous air et pression atmosphérique. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure (II-I):

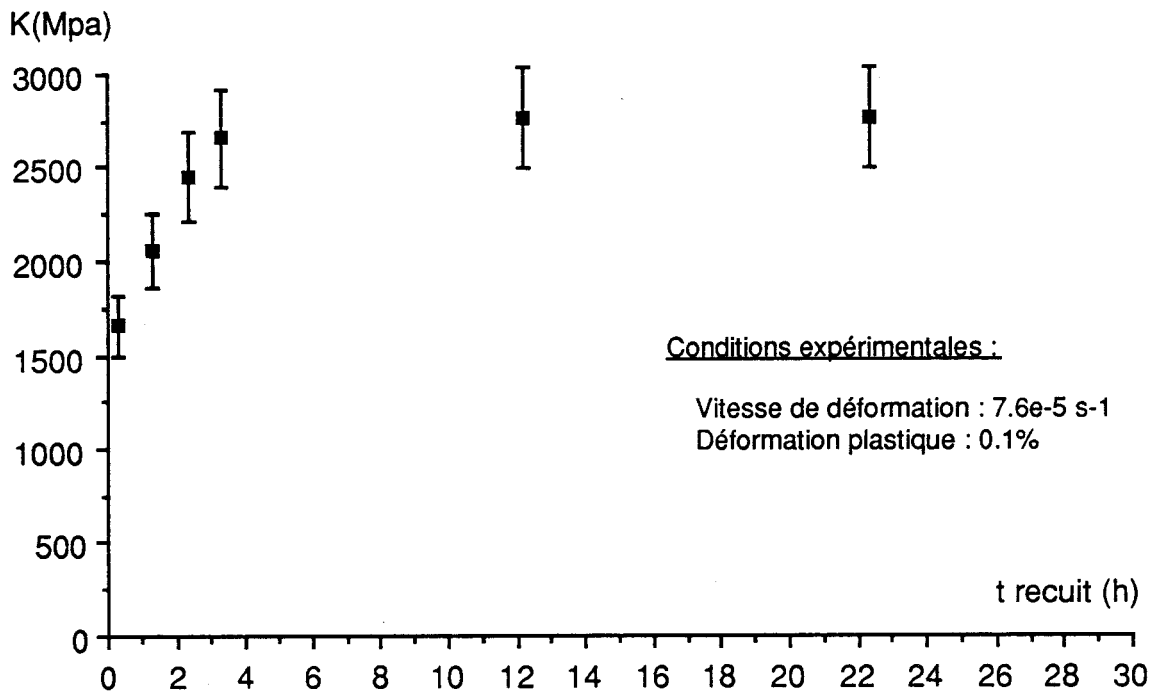


Fig.II-1 : Evolution de K avec le temps de recuit (type II)

Ceci indique qu'il n'y a plus d'évolution sensible de la structure et plus particulièrement de la densité de points de réticulation au delà d'un traitement de 2h30 à 110°C. Par souci de rationalisation de la fabrication des plaques de résine, nous avons montré par la même méthode qu'une post-cuisson de 1 heure à 130°C nous permettait d'atteindre le même résultat. Ainsi, dans la suite de ce mémoire, tous les réseaux étudiés ont subi un traitement thermique de 1 heure à 130°C. Ceci nous garantit l'absence d'évolution de la structure des réseaux sur une échelle de temps au moins égale à celle des tests de déformation et une bonne reproductibilité des résultats pour des échantillons tirés de plaques différentes.

D'autre part, ces résultats semblent être en bon accord avec les travaux précédents. En effet, aux tous premiers instants de la réticulation, toutes les chaînes sont très mobiles, une unité styrène peut ainsi ponter facilement deux chaînes polyester. Une fois ce premier pontage réalisé, les deux chaînes polyester se trouvent à proximité l'une de l'autre, ce qui facilite d'autres pontages au voisinage du précédent (formation de microgels). La viscosité

augmentant avec l'avancement de la réticulation, la diffusion d'unités styrènes vers les sites réactifs des doubles liaisons est ralentie ¹⁶. De plus, les chaînes polyester sont de moins en moins mobiles car de plus en plus pontées et la quantité de styrène libre décroît. Les nouveaux pontages sont donc nécessairement de plus en plus longs (diades, triades ou plus...) et de moins en moins fréquents.

La post-cuisson favorise la formation de ces pontages qui ne peuvent exister qu'en nombre limité, d'où nos résultats : une augmentation rapide, mais limitée de la reprise de réticulation avec la post-cuisson puis une stabilisation de celle-ci.

Aller plus loin dans la compréhension de ces types de réseaux signifie la connaissance précise de la structure des pontages constitutifs de ceux-ci. Si l'étude de l'influence de la post-cuisson sur la densité de points de réticulation nous a déjà permis d'avoir une vue globale de la topologie du réticulat, l'étude de l'influence du taux de styrène sur celle-ci devrait nous amener à une compréhension structurale plus fine.

3.3.2 Influence du taux de styrène

Paci et Campana ^{17,18} ont étudié la structure de différents polyesters insaturés constitués d'anhydride maléique, d'anhydride phtalique, de propylène glycol et de di-propylène glycol en différentes proportions avec des taux de styrène dissout variables (réticulation à 70°C pendant 10 heures puis 2 heures à 100°C de post-cuisson) par RMN du solide du ¹³C. Pour des réseaux constitués d'anhydride maléique, d'anhydride phtalique et de propylène glycol, ils notent qu'avec des rapports $R = \text{moles de styrène sur doubles liaisons maléates}$ inférieurs à un, les diades sont prédominantes. En faisant varier le rapport R de 0.67 à 1.5, ils montrent que :

-quand le pourcentage de styrène dissout augmente, les ponts styrène sont soit très longs, soit très fréquents et le nombre d'unités styrène comprises dans les pontages augmente

- pour des taux de styrène faibles ($R=0.67$) il existe un grand nombre de terminaisons fumarate-styrène dans le réticulat (faible mobilité liée à la faible dilution du prépolymère dans le styrène).
- pour des rapports $R>1$, un pontage comprend en moyenne 4.5 unités styrène.

J.L.Koenig ¹⁹, qui a étudié la structure d'une résine de type II réticulée 12 heures à 80°C par spectroscopie Raman, note qu'il n'y a pas de diminution notable du nombre de doubles liaisons résiduelles dans le réseau lorsque l'on augmente le taux de styrène à partir de 35%. Selon ses calculs, pour une dilution à 35%, il y a en moyenne 2 unités styrène par pontage. De plus, à aucun moment il ne met en évidence la présence de polystyrène dans la résine.

R.P.Eustache ¹⁴, a caractérisé un réseau de type II, recuit 2 heures à 110°C en faisant varier le rapport styrène sur maléate R de 0.2 à 2.25. Ses conclusions sont les suivantes :

- l'augmentation de R de 0.2 à 1 (augmentation du pourcentage de styrène de 10 à 35%) entraîne une forte décroissance des doubles liaisons fumarates résiduelles et donc une nette augmentation de la densité de points de réticulation.
- pour $R > 1$, l'évolution du nombre de doubles liaisons résiduelles est faible pour se stabiliser aux alentours de 12%.
- la densité de points de réticulation n'évoluant plus, seule la longueur des ponts styrène est alors affectée, sans que ce dernier phénomène puisse être quantifié facilement. En accord avec Koenig, la présence d'homopolymère PS n'a pas été décelée.

Nous avons suivi l'évolution du taux de consolidation plastique K en fonction de R. Plusieurs plaques de réseaux de type II contenant des taux de styrène variables ont été réalisées. Les résultats obtenus pour K mesuré à un taux de déformation plastique de $\epsilon_p = 0.25\%$ sont rassemblés dans le tableau (II-A):

R	% STY	σ_y (MPa)	M (MPa)	K (Mpa)
0.94	31	118	2826	2570
1.0	32.4	125	2868	3125
1.4	40.2	128	2794	2820
1.7	44.9	134	2824	3250
1.9	47.7	---	2753	3110
2.0	49.0	120	2809	3035
2.25	54.5	114	2743	2850

Conditions expérimentales :

Vitesse de déformation : $7.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Déformation plastique : 0.25%

σ_y = Valeur du seuil d'écoulement plastique
(Fig.I-I du Chap.I)

M = Module d'Young

Tableau II-A : Evolution de K avec le taux de styrène (type II)

Ceci nous indique clairement qu'il n'y a pas d'évolution notable de la densité de points de réticulation avec l'augmentation de la quantité de styrène. On peut tout au plus noter une légère augmentation de K entre 0.94 et 1, puis une tendance à la stabilisation pour les taux de styrène les plus importants, ceci en excellent accord avec les travaux de R.P.Eustache en RMN du solide.

Au delà de $R = 1$, l'augmentation de la quantité de styrène dans la résine dans les proportions précédentes n'est pas suffisante pour entraîner des changements notables dans la structure des réseaux, et plus particulièrement dans la densité de points de réticulation.

Corrélativement, Y.S.Yang ^{20,21} a montré que la réticulation des polyesters insaturés passe par la formation de microgels dont la structure dépend fortement du taux initial de styrène introduit. Cependant, pour des rapports styrène/fumarate variant de 1 à 2, les changements de structure sont minimes. De plus, la post-cuisson a pour effet une reprise de réticulation à

l'extérieur de ces microgels ce qui aboutit à une réhomogénéisation du matériau au regard de ses propriétés macroscopiques.

A aucun moment, nous ne mettons en évidence la formation de polystyrène libre dans la résine. Le contrôle en spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier d'un résidu d'extraction au Soxhlet d'une résine diluée à 52% ne révèle que la présence de liaisons esters.

Il aurait probablement été intéressant d'une part de préparer des échantillons à taux de styrène dissout très faibles (10%, par exemple) afin de mettre en évidence sur des essais macroscopiques tels que la mesure de K les résultats enregistrés pour les mêmes taux en RMN du solide à savoir une nette augmentation de la densité de points de réticulation dont on a vu une tendance entre $R=0.9$ et 1 sur nos résultats, et d'autre part, de préparer des échantillons à très fort taux de styrène $R=3$ et 4. Lors des tentatives répétées de préparation de ces différents échantillons, nous nous sommes heurtés à des problèmes pratiques de mise en oeuvre tels que la trop forte viscosité initiale de la résine, ou dans le cas des hautes dilutions la mauvaise homogénéisation du mélange styrène-polymère qui se sont révélés être insurmontables.

Quoi qu'il en soit, il est bon de noter que les possibilités maximales de formation de pontages entre chaînes sont vite atteintes cela malgré la plus forte tendance du styrène à copolymériser avec les liaisons fumarates plutôt qu'avec lui-même.

Il est probable qu'un suivi plus fin de l'évolution de la structure avec le taux de styrène aurait mis en évidence une tendance à l'augmentation de la longueur des pontages en passant de 31 à 52% de styrène. Malheureusement, le paramètre K ne semble pas être sensible à ce type de variation.

4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la chimie des résines polyester insaturés, le type et la préparation des produits étudiés ainsi que la topologie des réseaux.

La formation du réseau tridimensionnel provient de la copolymérisation radicalaire du styrène et de l'acide fumarique de la chaîne polyester. Ceci entraîne la formation d'un grand nombre de pontages très courts. La reprise de réticulation observée après post-cuisson reste limitée et on peut considérer qu'après un traitement thermique de 1 heure à 130°C, la réticulation est complète.

Les caractéristiques chimiques des réseaux sont regroupées dans le tableau (II-B) :

	Composition	Masses moléculaires	Caractérisation
Type I	DEG : 1.1 MAA : 1 STY : 31%	Mn = 1134 Mw = 1884	% Isomérisation = 57 % Ordelt = 1.2 % Dbles liaisons résiduelles = 29
Type II	DEG : 0.45 PG : 0.65 MAA : 1 STY : 31%	Mn = 1600 Mw = 3575	% Isomérisation = 84 % Ordelt = 8.8 % Dbles liaisons résiduelles = 23
Type III	PG : 1.1 MAA : 1 STY : 31%	Mn = 1415 Mw = 3400	% Isomérisation = 97 % Ordelt = 13.4 % Dbles liaisons résiduelles = 23

Tableau II-B : Récapitulatif des caractéristiques des réseaux étudiés

Augmenter la quantité de styrène au delà de 35% n'apporte pas de changements notables dans la structure du réseau. Le taux de doubles liaisons résiduelles dans ces réseaux après post-cuisson atteignant alors en moyenne 12% (déterminé par RMN du solide), on peut penser que la faible variation de la densité de points de réticulation provient:

- de la présence de doubles liaisons maléates non isomérisées (et donc plus faiblement actives du point de vue de la réticulation)
- de la non accessibilité de certaines liaisons due à la formation de microgels dès les premiers stades de la réticulation

Le nombre d'unités styrène impliquées dans chaque pontage est de deux en moyenne. Cependant, la complexité du réseau laisse supposer un large spectre de longueurs de pontage avec, en particulier, des pontages dont la longueur augmente avec le temps de réaction.

5. Bibliographie

- 1 I.GOODMAN-J.A.RHYS, Polyesters Vol 1, Saturated polymers, Elsevier (1965)
- 2 J.R.LAWRENCE, Polyester resins, Plastics Application series (1960)
- 3 B.PARKYN-F.LAMB-B.V.CLIFTON, Polyesters Vol 2, Unsaturated polyesters and polyester plasticisers, Elsevier (1967)
- 4 H.V.BOENIG, Unsaturated polyesters, Elsevier (1964)
- 5 J.BOST, Matériaux plastiques-Chimie et applications, Ed. Technique et Documentation (1980), p.62
- 6 Init. à la chimie et physico-chimie macromoléculaire Vol.4, Ed. GFP (1982), p.259
- 7 Les polyesters insaturés, NORSOLOR, Ed. Techno-Nathan, (1988)
- 8 VANCISO SZMERCZANYI-L.K.MAROS-A.ZAHRAN, J. Appl Polym. Sci., 10 (1966), 513
- 9 M.PACI-V.CRESCENZI-N.SUPINO, Makromol. Chem. 183, (1982),.377
- 10 P.BERGMARK-PER FLODIN, Polymer, 28, (1987),.1657
- 11 P.BERGMARK-PER FLODIN, Polymer, 28, (1987),.1662
- 12 A.W.BIRLEY-J.V.DAWKINS-D.KYRIACOS-A.BUNN, Polymer, 22, (1981),.812
- 13 Y.S.YANG, Communication privée
- 14 R.P.EUSTACHE, Thèse de doctorat en Science des Matériaux, ESPCI, (1990)
- 15 G.COULON-X.CAUX-B.ESCAIG, Comptes-rendus des JNC5, Paris, (1986)
- 16 W.FUNKE, J. Polym. Sci. Part C, 16, (1967), 1497
- 17 M.PACI-V.CRESCENZI-F.CAMPANA, Polym. Bull., 7, (1982), 59
- 18 M.PACI-F.CAMPANA, Eur. Polym. J., 21, (1985), 717
- 19 J.L.KOENIG-PETER T.K.SHIH, J.Polym. Sci.A-2, 10, (1972), 721
- 20 Y.S.YANG-L.J.Lee, Polymer, 29, (1988), 1793
- 21 Y.S.YANG, PhD Dissertation, the Ohio State University, (1988)

CHAPITRE III

COMPORTEMENT DYNAMIQUE DES POLYESTERS INSATURES

1.	<u>Introduction</u>	37
	<i>1.1. Les transitions secondaires</i>	37
	<i>1.2. Appareillage</i>	41
2.	<u>Mobilités moléculaires dans les réseaux polyesters insaturés</u>	42
3.	<u>Résultats</u>	43
	<i>3.1 Spectres élastiques dynamiques</i>	43
	<i>3.2 Spectres de RMN du Carbone 13 à l'état solide</i>	52
	<i>3.2.1 Cas du réseau de type I</i>	54
	<i>3.2.2 Cas du réseau de type III</i>	54
	<i>3.2.3 Comparaison type I-type III</i>	57
4.	<u>Conclusion</u>	57
5.	<u>Bibliographie</u>	59

1 Introduction

1.1 Les transitions secondaires

La transition vitreuse dans les polymères correspond à la mise en mouvement du réseau macromoléculaire dans son ensemble et se traduit macroscopiquement pour le matériau par le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique (chute du module élastique de plusieurs décades, augmentation importante du module de perte).

Il existe cependant en deçà de la température de transition vitreuse d'autres transitions dites secondaires (par rapport à la transition vitreuse) qui concernent l'activation thermique de mouvements plus localisés (pouvant donc avoir lieu alors que le volume libre disponible dans le réseau est plus réduit) 1,2,3.

Ces transitions secondaires, bien que se traduisant par des chutes plus modérées du module élastique (d'un facteur deux au maximum), peuvent avoir une influence notable sur d'autres propriétés d'usage telles que vieillissement physique ou comportement au choc 3,4.

Pour un matériau donné, plusieurs transitions secondaires peuvent être identifiées à l'état vitreux. Celles-ci sont alors répertoriées des plus hautes aux plus basses températures avec les lettres successives de l'alphabet Grec β , γ , δ ... , la transition vitreuse étant nommée α (par exemple, dans le cas des polyesters insaturés, il a été dénombré jusqu'à quatre transitions secondaires pour certains systèmes) 6.

Les transitions secondaires ont des origines moléculaires diverses que l'on peut regrouper en quatre classes principales:

- Mouvements dans la chaîne principale mais plus localisés et restreints que ceux correspondant à la transition vitreuse (transition β du PVC à 210 K à 1 Hz). L'activation thermique de ce type de mouvements entraîne souvent macroscopiquement le passage d'un état fragile à un état ductile 1 (Fig. III-I).

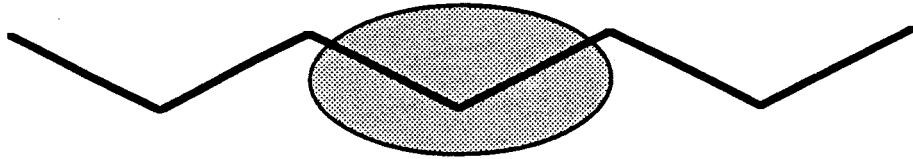


Fig. III-I : Mouvements dans la chaîne principale

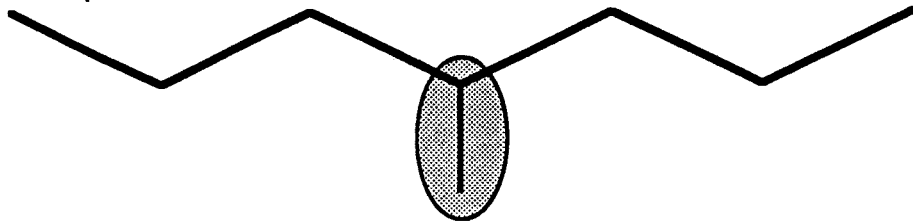


Fig. III-II : Mouvements d'un groupement latéral

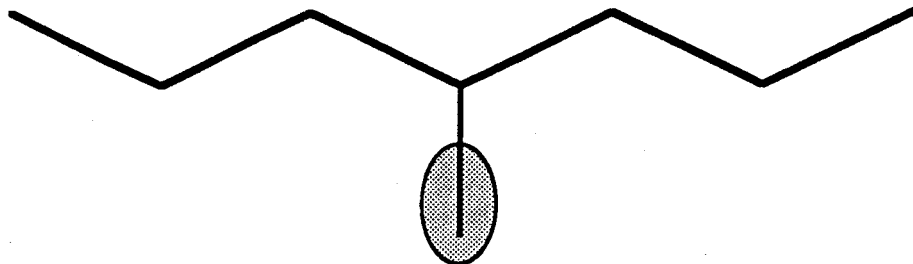


Fig. III-III : Mouvements internes au groupement latéral

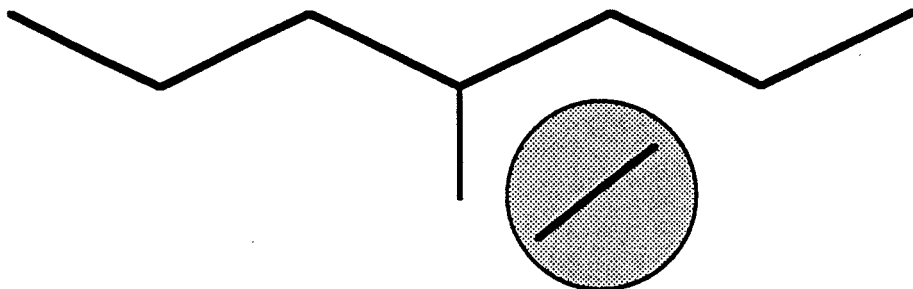


Fig. III-IV : Mouvements d'une petite molécule (plastifiant)

- Rotation d'un groupement latéral autour de la liaison le rattachant à la chaîne principale. Le groupement est affecté dans sa totalité et sa rotation correspond au passage d'une position d'équilibre à une autre. Les contraintes stériques (déformation d'angles de valence des proches voisins) entraînent souvent la chaîne principale à participer légèrement à ce mouvement (transition β du PMMA due au mouvement du groupement -COOR)(Fig. III-II).

- Mouvements internes au groupement latéral précédent, sans interaction avec la chaîne principale (mouvement du R dans le -COOR du PMMA)(Fig. III-III).

- Mouvements d'une petite molécule dissoute dans le polymère (plastifiant). Il arrive que ces molécules s'associent avec les groupements latéraux, on a alors des mouvements du type précédent (Fig. III-IV) ou au contraire neutralisation de ces derniers.

Les positions d'équilibre caractéristiques de ces mouvements peuvent être schématisées par deux puits de potentiel séparés par une barrière d'énergie supérieure à kT . Si la différence d'entropie entre les deux positions est négligeable, le nombre relatif de chaque population dans un état d'équilibre est déterminé par le facteur de Boltzmann.

L'application d'une contrainte entraîne un changement dans la profondeur des deux puits, l'équilibre est perturbé et une redistribution de la population des deux états commence. La vitesse de redistribution est fonction de la température et de la hauteur de la barrière énergétique entre les deux états ΔH_a . Quand, pendant le temps de redistribution, le champ de contrainte change de direction, de l'énergie est dissipée. Cette image moléculaire implique que la position du pic secondaire est déterminée par la barrière locale dans la molécule.

Pour une fréquence donnée, on détermine l'évolution, en fonction de la température, du déphasage (ou angle de perte) entre sollicitation et réponse (par exemple entre contrainte et déformation dans l'essai élastique dynamique, entre tension et courant dans l'essai diélectrique).

L'augmentation de la fréquence de sollicitation entraîne un décalage vers les hautes températures de la position des différentes transitions. D'une

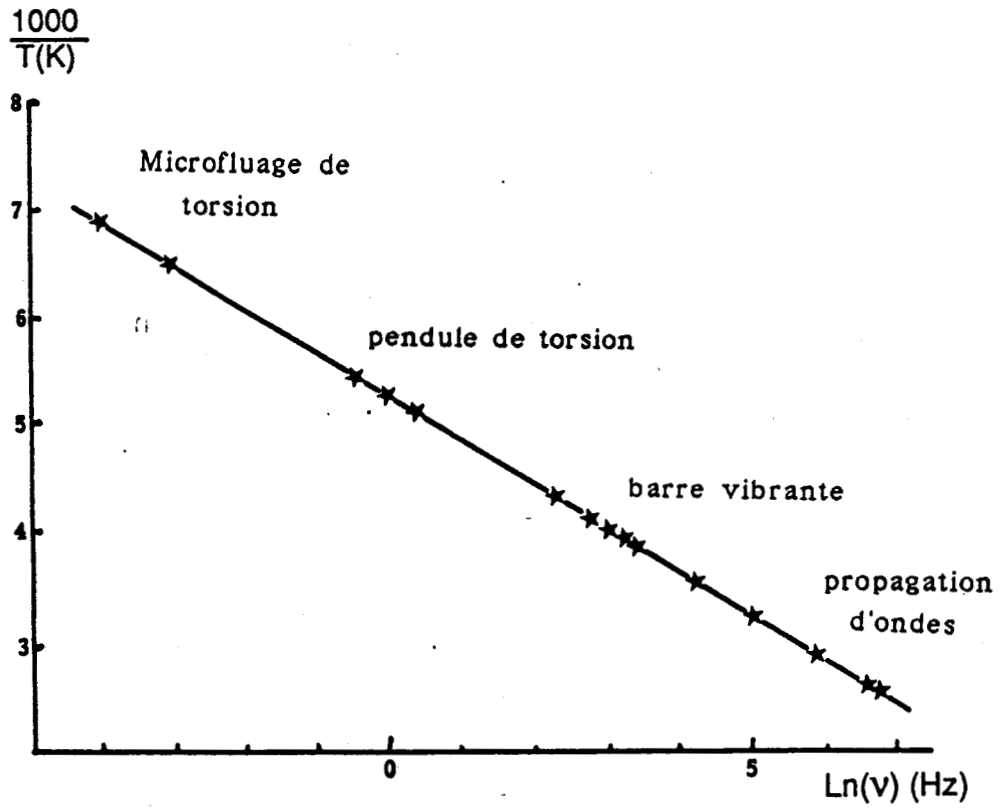


Fig. III-V-a : Représentation d'Arrhénius du maximum de la transition γ du poly(cyclohexyl méthacrylate) (d'après Heijboer)

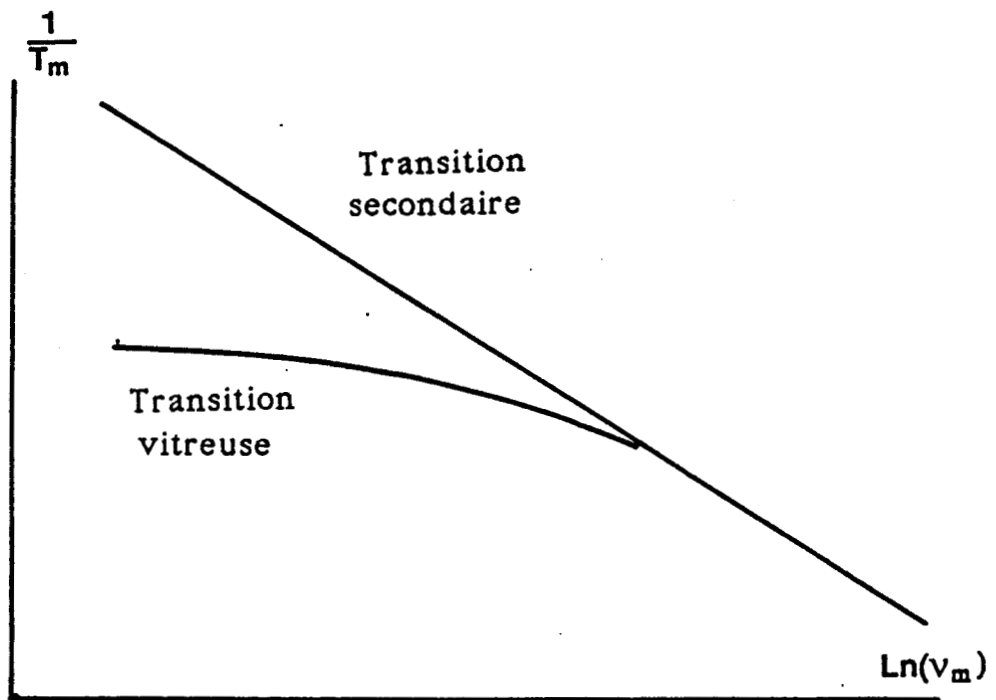


Fig. III-V-b : Schématisation de la transition vitreuse dans la représentation d'Arrhénius (d'après Heijboer)

manière générale, ce décalage suit une loi d'Arrhénius de type $v = v_0 \exp(\Delta H_a/kT)$ pour les transitions secondaires, et la loi de WILLIAMS-LANDEL-FERRY pour la transition vitreuse. Ceci a plusieurs conséquences:

- Le décalage de température avec la fréquence est plus marqué pour les transitions secondaires. Ainsi, à haute fréquence, ces dernières peuvent n'être plus qu'un simple épaulement du pic de transition vitreuse.
- La connaissance de la position en température de ces transitions à différentes fréquences permet la détermination de leurs énergies d'activation (pente de la droite $\ln(v) = f(1/T)$). L'illustration de ces deux points est donnée en figure (III-V-a) et (III-V-b) d'après Heijboer ¹.

Cette cartographie fréquence-température sera exploitée au chapitre IV pour examiner le rôle des mobilités moléculaires locales dans l'évolution des mécanismes de plasticité.

12 Appareillage

Les spectres dynamiques des trois types de réseaux polyester décrits au chapitre II ont été réalisés pour une gamme de fréquence allant de 0.1 Hz à 1000 Hz et des températures comprises entre 100 et 500 K.

Les mesures dans la gamme 0.1-10 Hz ont été effectuées sur Rhéométrie au Centre de Recherche Nord de NORSOLOR à Mazingarbe par N.E.ELBOUNIA. Cet équipement mesure la réponse mécanique dynamique du matériau par une méthode d'oscillation forcée (application d'un couple de torsion sinusoïdal à l'échantillon). Le principal avantage de ce type d'appareillage, à l'instar du pendule de torsion, est un bon découplage des différentes transitions secondaires existant dans le matériau par leur mesure à basse fréquence ainsi qu'une bonne détermination de leur position en température (mesure précise de l'angle de perte).

La gamme 10-1000 Hz est explorée sur viscoélasticimètre Métravib au laboratoire. Ici, la sollicitation du matériau est de type traction-compression. Si l'identification de la position en température des transitions est moins fine, la détermination de l'évolution du module élastique est en revanche très précise.

Des mesures de module de cisaillement μ en fonction de la température ($170 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) pour des fréquences de 1.5 MHz ont également été réalisées au laboratoire sur un équipement ultra-sonore mis au point par P.François à partir d'éléments Matec. Fonctionnant selon une méthode "pulse-écho", il permet la détermination directe de μ en utilisant un transducteur piezoélectrique émettant des ondes transverses. On obtient $\mu = \rho(V_T)^2$, où ρ est la densité du matériau et V_T est la vitesse de propagation de l'onde transverse.

2 Mobilités moléculaires dans les réseaux polyesters insaturés

Il existe trois transitions principales dans les polyesters insaturés notées α , β , γ par ordre de décroissance avec la température. A fréquence donnée, la relaxation β apparaît toujours comme un épaulement dans la α , la γ se situant beaucoup plus bas en température. Tanaka ⁵ observe que seule la transition α est affectée par une variation de la concentration en styrène et suggère que la relaxation β est due à la mise en mouvement d'unités de la chaîne polyester éloignées des points de réticulation, tandis que la relaxation α met en jeu tout le réseau. Les travaux les plus importants et les plus complets concernant les propriétés dynamiques des polyesters insaturés sont ceux réalisés par W.D.Cook et O.Delatycki ^{6,7,8,9,10} Quatre transitions sont mises en évidence pour des résines préparées à partir de 1-2-Propylène Phtalate Fumarate notées γ' , γ , β , α pour des températures croissantes. Ces auteurs ⁷, confirment que la transition β correspond bien à des effets de relaxation des unités entre les points de réticulation. En faisant varier le pourcentage de styrène de 15 à 70%, ils montrent que la transition α se déplace vers les hautes températures et que la transition β , qui n'est visible qu'à partir de 23% en styrène, ne se déplace pas, mais diminue en intensité (effet de dilution du nombre de sites mobiles par rapport à la quantité totale de matière?). Les ponts styrène limitent beaucoup le mouvement coopératif des chaînes principales mais n'ont que peu d'influence sur les mouvements internes à celle-ci, d'où une constance de T_β .

Il est intéressant de comparer leurs résultats aux indications obtenues au chapitre II pour nos systèmes, même si ceux-ci diffèrent sensiblement quant à la structure chimique. Pour des pourcentages de styrène allant de 30 à 50%, la mesure du taux de consolidation plastique nous a fait conclure à une variation

limitée du taux de réticulation dans cette gamme de dilution, en accord avec le faible accroissement de température de transition T_{α} noté par Cook et Delatycki ($\Delta T_{\alpha} < 10^{\circ}\text{C}$). Cette comparaison implique bien entendu l'hypothèse selon laquelle l'évolution structurale majeure que nous appréhendons par la mesure de K soit le phénomène de réticulation. Les travaux antérieurs sur la cuisson des résines PSP nous confortent dans cette hypothèse ^{15,Chap II}.

Quant à la transition de basse température T_{γ} (vers -100°C), les mêmes auteurs concluent qu'elle n'est pas affectée par le nombre de groupements terminaux dans le réseau, qu'elle varie faiblement avec le pourcentage de styrène (d'environ 10°C quand ce pourcentage varie de 25 à 90%), et que son énergie d'activation varie très peu quel que soit le type de résine étudiée ($40 < \Delta H_a < 50$ kJ/mol). Notant une variation de T_{γ} et de la hauteur du pic avec le pourcentage en eau et le pourcentage de liaisons fumarates dans la résine (augmentation avec ces deux paramètres), ils associent cette transition à la relaxation d'un complexe fumarate-eau ^{4,6}. Nous reviendrons sur ce dernier point dans la discussion de nos résultats, et en particulier sur l'éclairage apporté par les travaux de RMN à l'état solide de R.P.Eustache et F.Lauprêtre. En fait, cette interprétation est sujette à caution étant donné la similitude évidente entre cette relaxation secondaire et la transition γ du polystyrène.^{3,11,12,13}

3 Résultats

3.1 Spectres élastiques dynamiques

Les spectres dynamiques des trois types de réseaux à différentes fréquences sont regroupés dans les figures suivantes (Fig. (III-VI) à (III-XI)). Celles-ci nous permettent d'obtenir quelques renseignements complémentaires concernant la structure de ces réseaux ainsi que de faire une première approche qualitative des différentes unités chimiques impliquées dans les transitions mises en évidence.

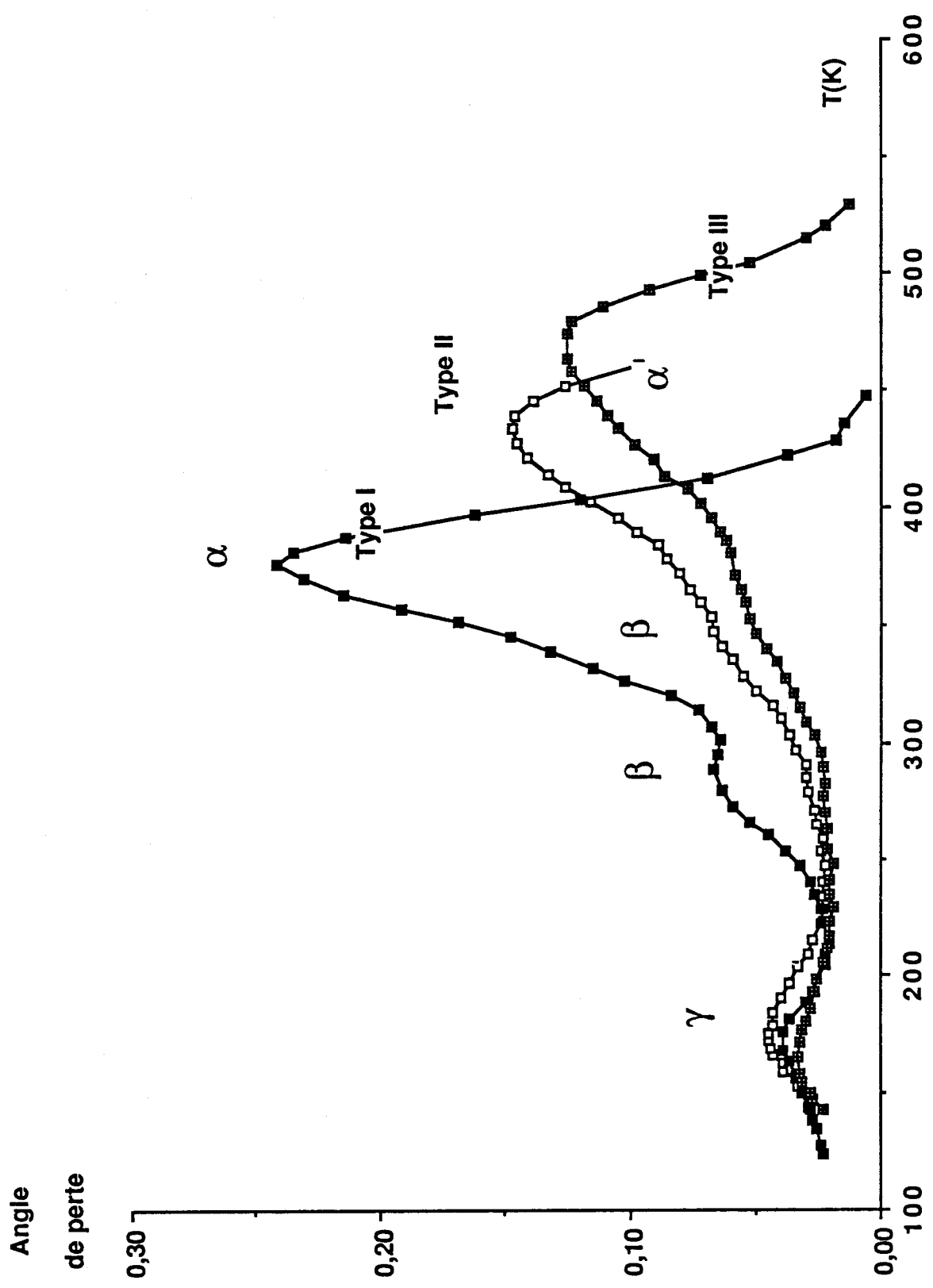


Fig. III-VI : Angle de perte type I-II-III à 1 Hz

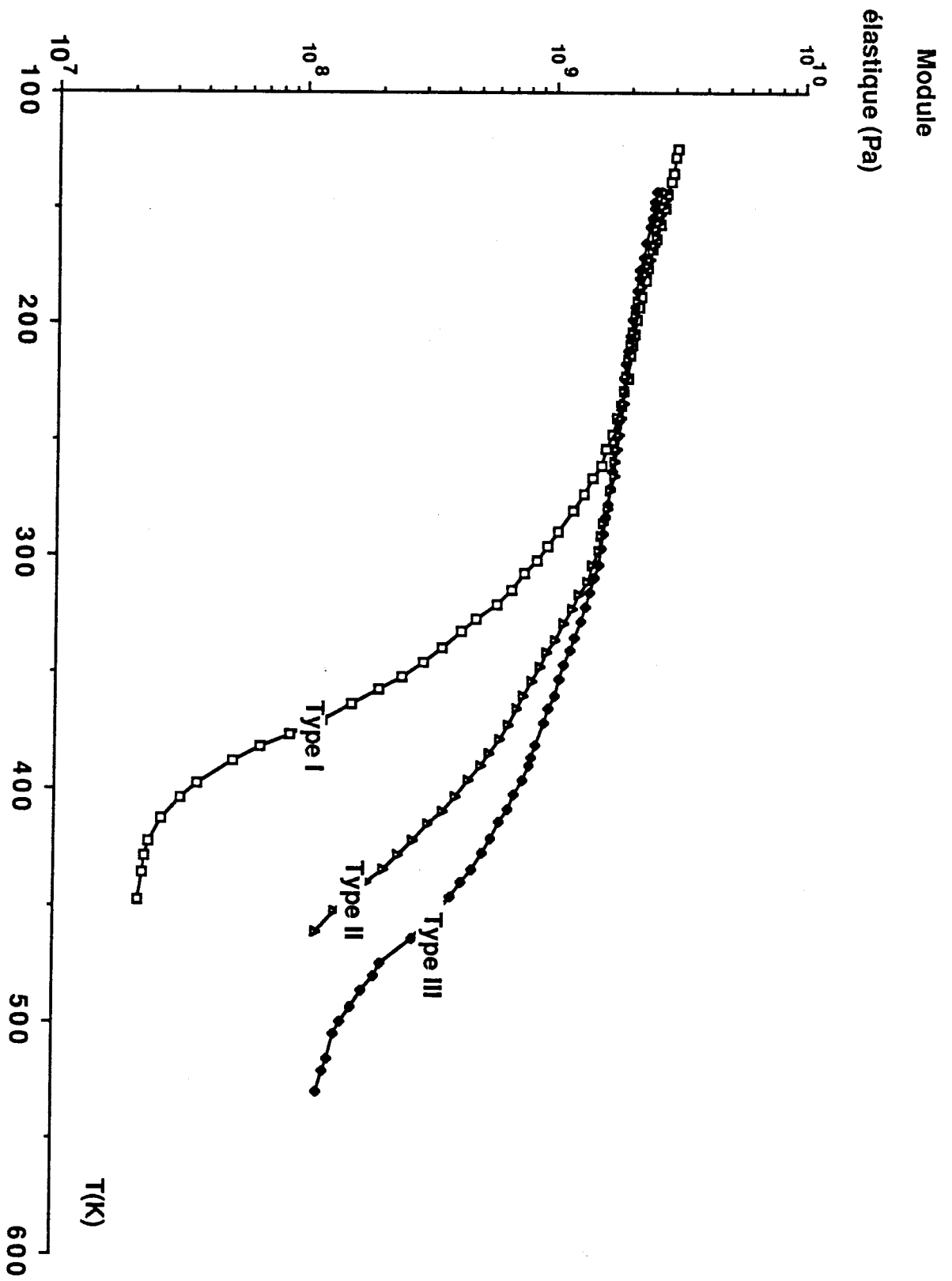


Fig. III-VII : Module élastique type I, II et III à 1 Hz

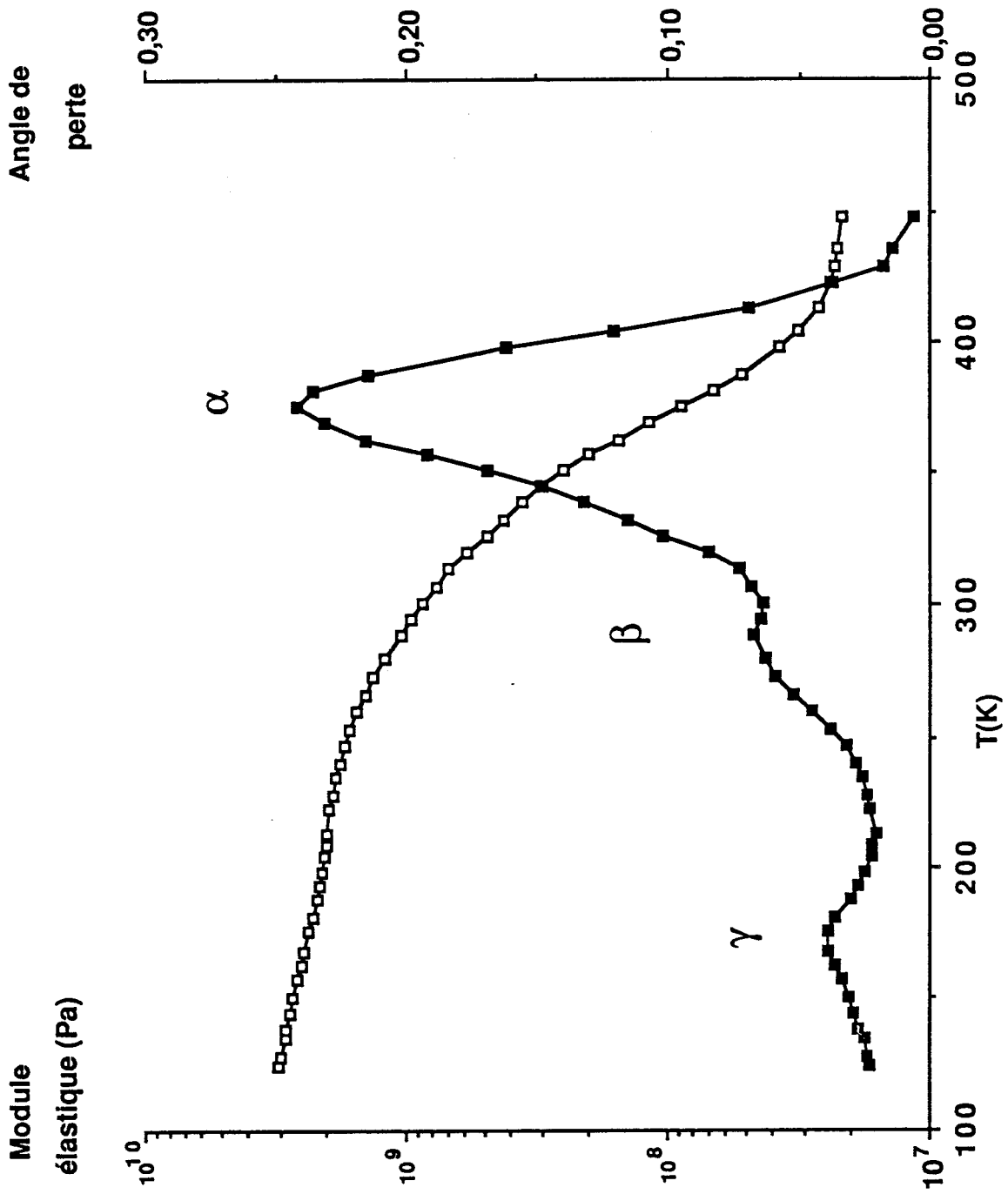


Fig. III-VIII : Module élastique et angle de perte pour le réseau de type I à 1 Hz

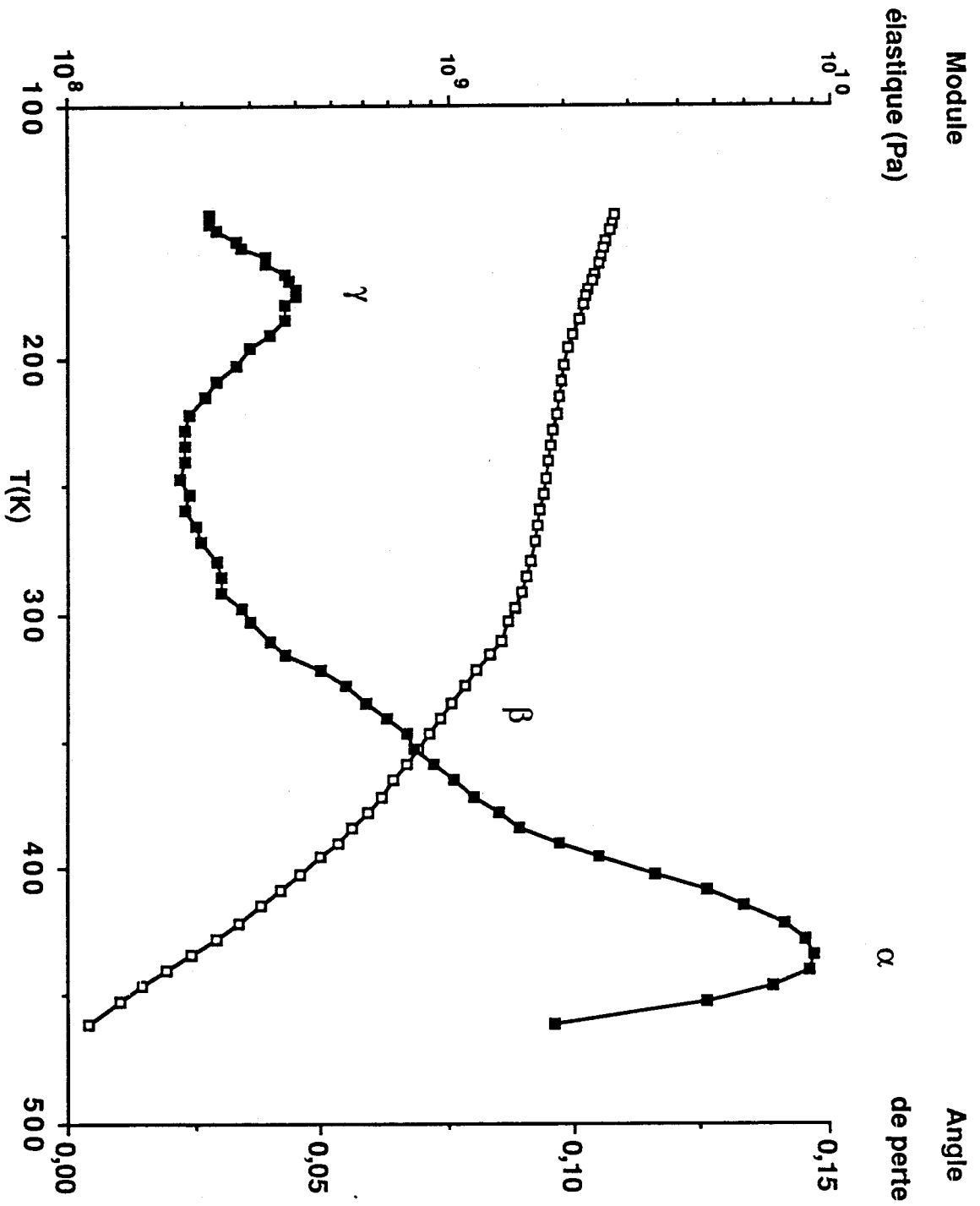


Fig. III-IX: Module élastique et angle de perte pour le réseau de type II à 1 Hz

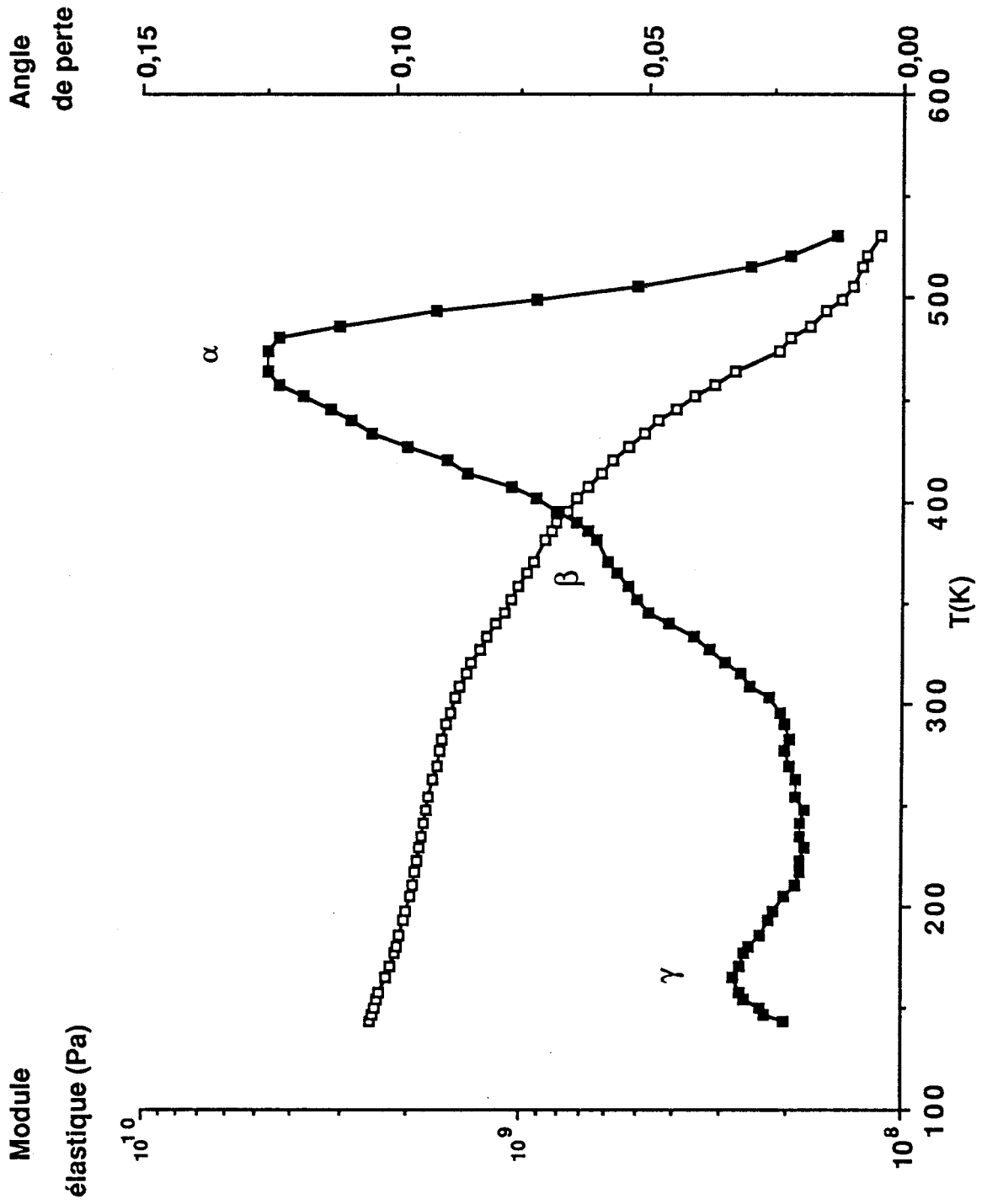


Fig. III-X : Module élastique et angle de perte pour le réseau de type III à 1 Hz

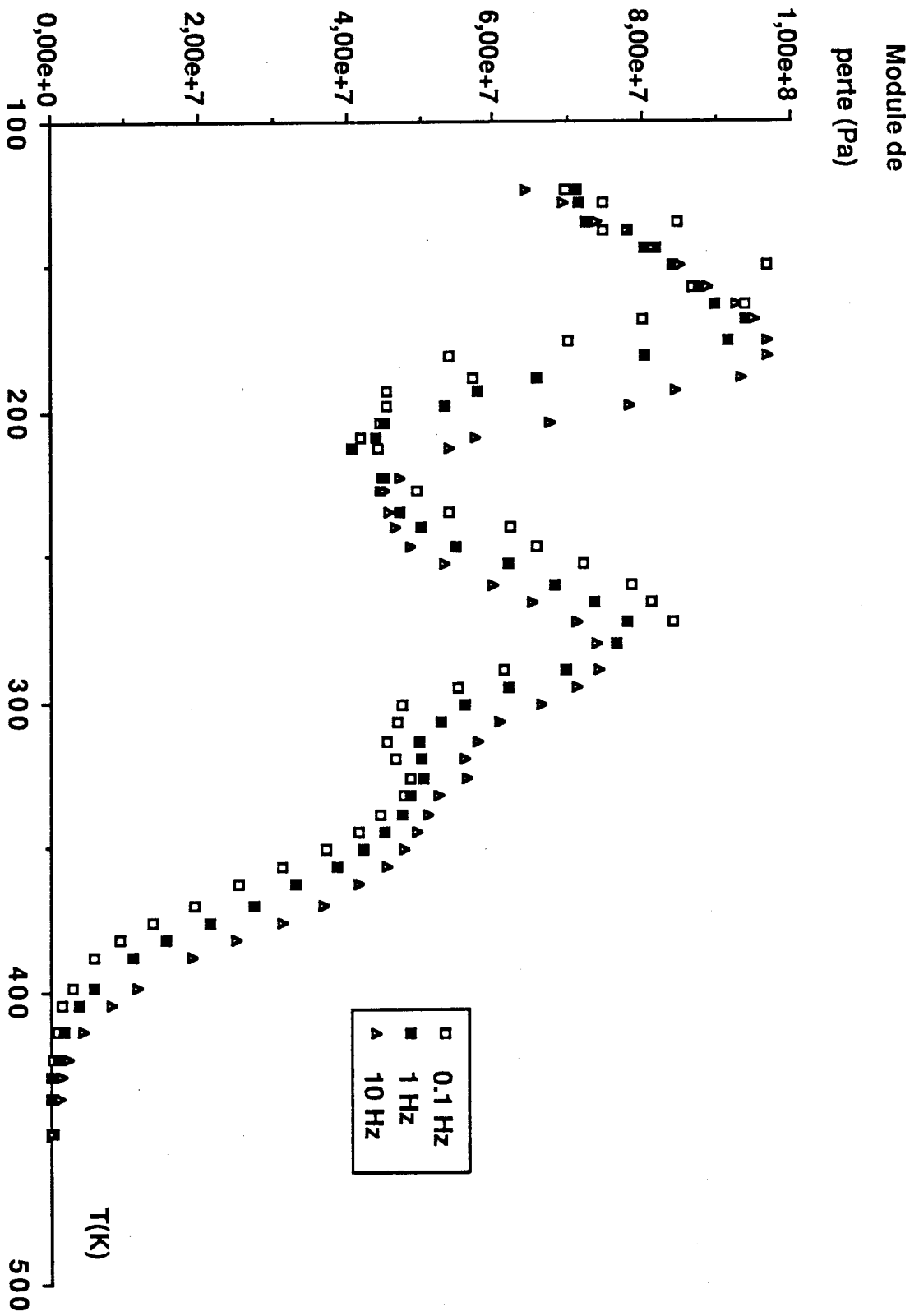


Fig. III-XI : Evolution avec la fréquence du module de perte du réseau de type I

Ces spectres montrent bien trois transitions principales notées γ , β , α par ordre d'apparition avec la température croissante. Les températures des maxima de chacune des transitions pour les trois types de réseaux sont regroupées dans le tableau (III-A).

	T(γ)	T(β)	T(α)
Type I	168	275	378
Type II	175	340	435
Type III	163	356	473

Tableau III-A: Position en température des transitions à 1 Hz

La température de la transition γ reste identique pour les trois réseaux. Les températures des transitions β et α se déplacent vers les plus hautes températures lorsque l'on passe d'un réseau de type I (DEG) à un réseau de type III (PG).

Ainsi, la transition γ ne semble pas avoir son origine dans le mouvement d'unités comprises dans la chaîne principale polyester, mais plutôt à l'intérieur des ponts de réticulation.

En accord avec les travaux antérieurs, nous assignerons la transition α au mouvement du réseau dans son ensemble, et la β à un mouvement précurseur de la α , sans pouvoir encore déterminer avec précision quels types d'unités chimiques elle implique. Le décalage vers les hautes températures des transitions β et α quand on passe du réseau de type I à type III indique une restriction importante des mouvements dans la chaîne polyester et donc une rigidité accrue du réseau.

La confrontation des travaux de Cook et Delatycki à nos observations peut se résumer comme suit:

- Un décalage de T_{α} sans décalage de T_{β} traduit une augmentation du taux de réticulation

- L'accroissement de T_β indique une diminution de la flexibilité de chaîne entre les points de réticulation
- Dans le cas de nos réseaux, on peut considérer que la différence essentielle de structure est le fait du paramètre flexibilité. De plus, la densité de réticulation est sans doute effectivement plus élevée dans le système de type III si l'on se réfère à un écart $T_\beta - T_\alpha$ plus important pour ce dernier ($\Delta T \sim 117^\circ\text{C}$ à comparer à $\Delta T \sim 103^\circ\text{C}$ pour la type I), observation en bon accord avec les résultats de RMN sur le dosage des doubles liaisons résiduelles (chapitre II).

La position intermédiaire des transitions du réseau de type II indique que celui-ci est constitué par l'enchaînement aléatoire d'unités MAA-PG et MAA-DEG (dans le cas contraire, les transitions propres à chacune des séquences auraient été visibles).

Afin d'identifier plus précisément les unités chimiques impliquées dans chacune des transitions, nous reportons le spectre dynamique du PS à 1 Hz sur la figure suivante (Fig. III-XII).

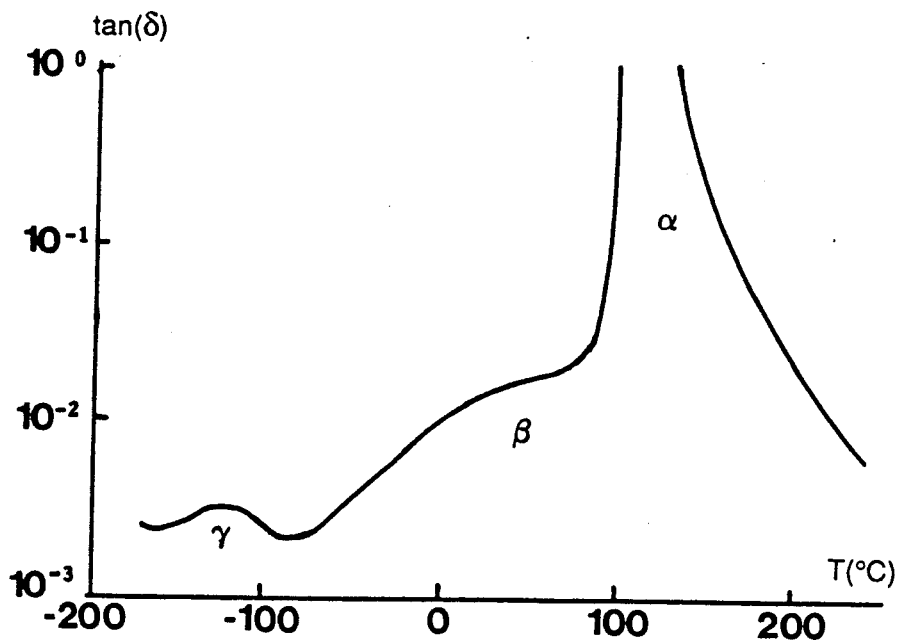


Fig. III-XII : Spectre dynamique du PS atactique à 0.5 Hz (d'après "Anélastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids")

La similarité du profil $\tan\delta = f(T)$ avec celui du réseau de type I est frappante, et ce plus particulièrement pour la transition γ vers -100°C . Nous supposons ici que cette transition a la même origine moléculaire dans les deux produits. Il y a plusieurs raisons à cela :

- D'après nos résultats et ceux de la littérature sur les polyesters insaturés, les unités chimiques impliquées ne peuvent appartenir à la chaîne principale.
- Les énergies d'activations sont très voisines : 38 kJ/mol pour le PS ¹¹ contre en moyenne 45 kJ/mol pour nos résines.

Dans le polystyrène, cette transition est assimilée aux mouvements rotationnels du groupement phényle. Il est naturel d'envisager le même type de mobilité au niveau des ponts styrènes du réseau polyester, l'écart entre les énergies d'activation pouvant être attribué à la différence d'environnement moléculaire.

La détermination des énergies d'activation des transitions β et γ est illustrée sur la figure (III-XIII) dans la représentation d'Arrhénius $\ln v = f(1/T)$.

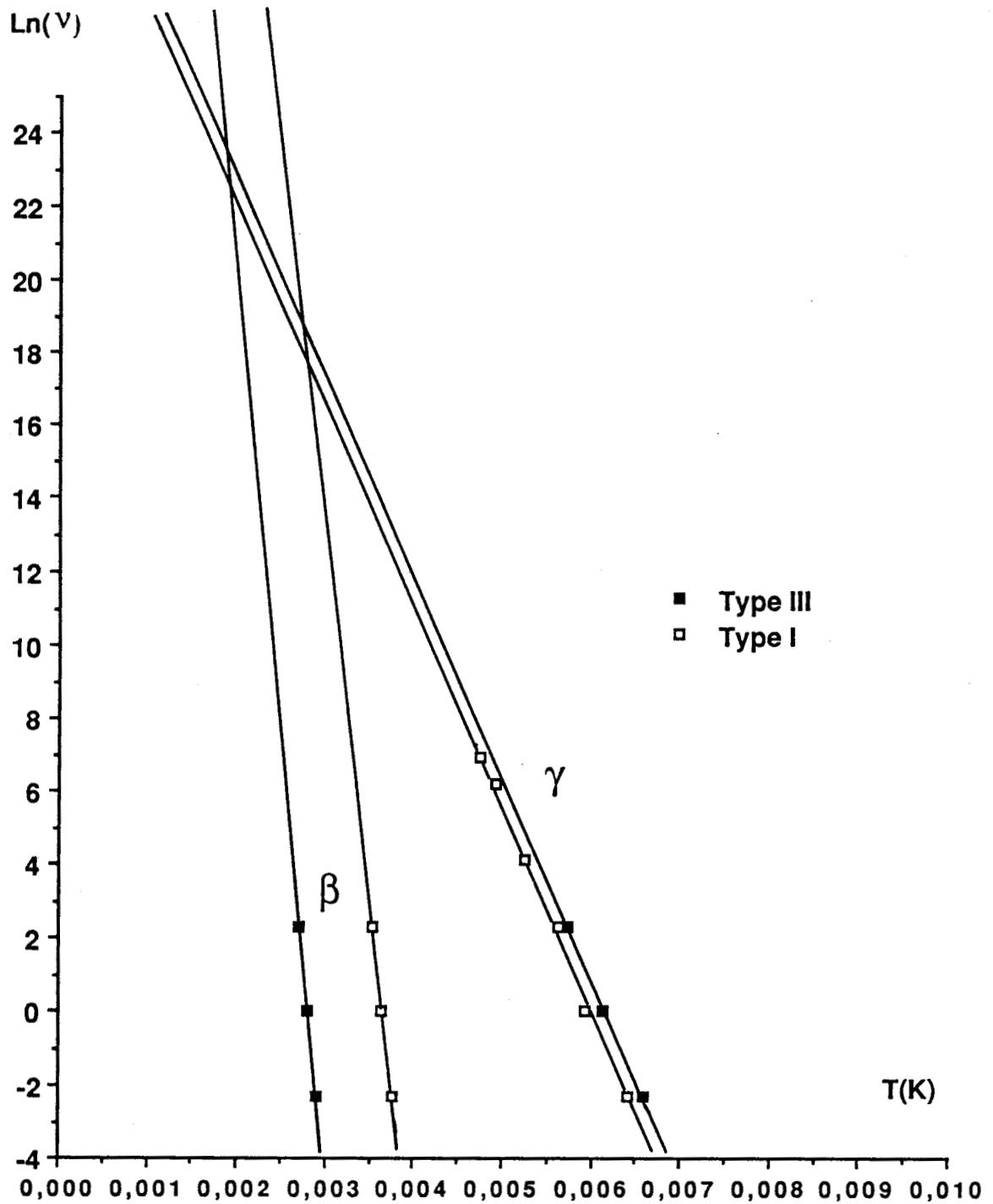
Il est à noter ici que l'erreur commise pour la transition β est importante du fait de la convolution des deux pics α et β . Bien que la gamme de fréquence exploitée reste faible, la confrontation de nos résultats avec des travaux antérieurs est satisfaisante, en particulier pour la transition γ (Cook et Delatycki donnent une énergie d'activation de cette transition allant de 40 à 50 kJ/mol 8,10).

Note :

Une déconvolution simple moyennant l'hypothèse d'un pic α symétrique n'altère pas nos conclusions de façon significative.

3-2 Spectres de RMN à haute résolution du Carbone 13 à l'état solide

Dans le cadre du programme de recherches sur les résines polyesters suscité par NORSOLOR, nous bénéficions dans ce domaine de la collaboration de R.P.Eustache et F.Lauprêtre (ESPCI, Paris) qui ont effectué la caractérisation à l'état solide des trois réseaux faisant l'objet de cette étude.



*Fig. III-XIII : Représentation d'Arrhénius de la position en fréquence
des transitions secondaires*

Les spectres RMN du Carbone 13 des réseaux de type I et III à température ambiante sont présentés sur les figures (III-XIV) et (III-XV) avec indication de l'attribution des pics. L'étude détaillée fait partie du mémoire de thèse de R.P.Eustache ¹⁴, Chap II auquel le lecteur pourra se reporter.

Nous résumons ici brièvement les apports déterminants de la RMN, quant à l'identification des mobilités moléculaires.

Le premier point important pour la caractérisation des réseaux polyesters concerne la déconvolution du massif carbonyle (pics à 171.5 et 164.5 suivant que le groupe carbonyle est voisin d'une double liaison saturée ou non). En plus de la possibilité de dosage des doubles liaisons résiduelles déjà évoquée au chapitre précédent, l'examen de l'évolution avec la température de ce massif carbonyle apporte donc des renseignements sur les mobilités relatives des points de réticulation et des doubles liaisons résiduelles. En outre, l'analyse de l'ensemble du spectre pour des températures comprises entre l'ambiante et 373 K permet de suivre la variation de mobilité des différentes unités chimiques du réseau. Les conclusions relatives à ces observations sont les suivantes :

3.2.1 Cas du réseau de type I

- Observation dans toute la gamme de température du mouvement des cycles aromatiques du styrène (décroissance de l'intensité relative du pic associé aux carbones aromatiques).
- A partir de 330 K, décroissance du pic correspondant aux groupes carbonyles proches des doubles liaisons résiduelles. A la fréquence d'analyse de ces mouvements par RMN ($\nu \sim 60$ kHz), cette température correspond bien à la transition β d'après la figure (III-XIII).
- Pas d'évolution du pic des groupes CO liés aux points de réticulation.

3.2.2 Cas du réseau de type III

- Seule évolution notable : la décroissance du pic des carbones aromatiques du styrène, mais dans des proportions réduites par rapport à la variation constatée dans le réseau de type I.

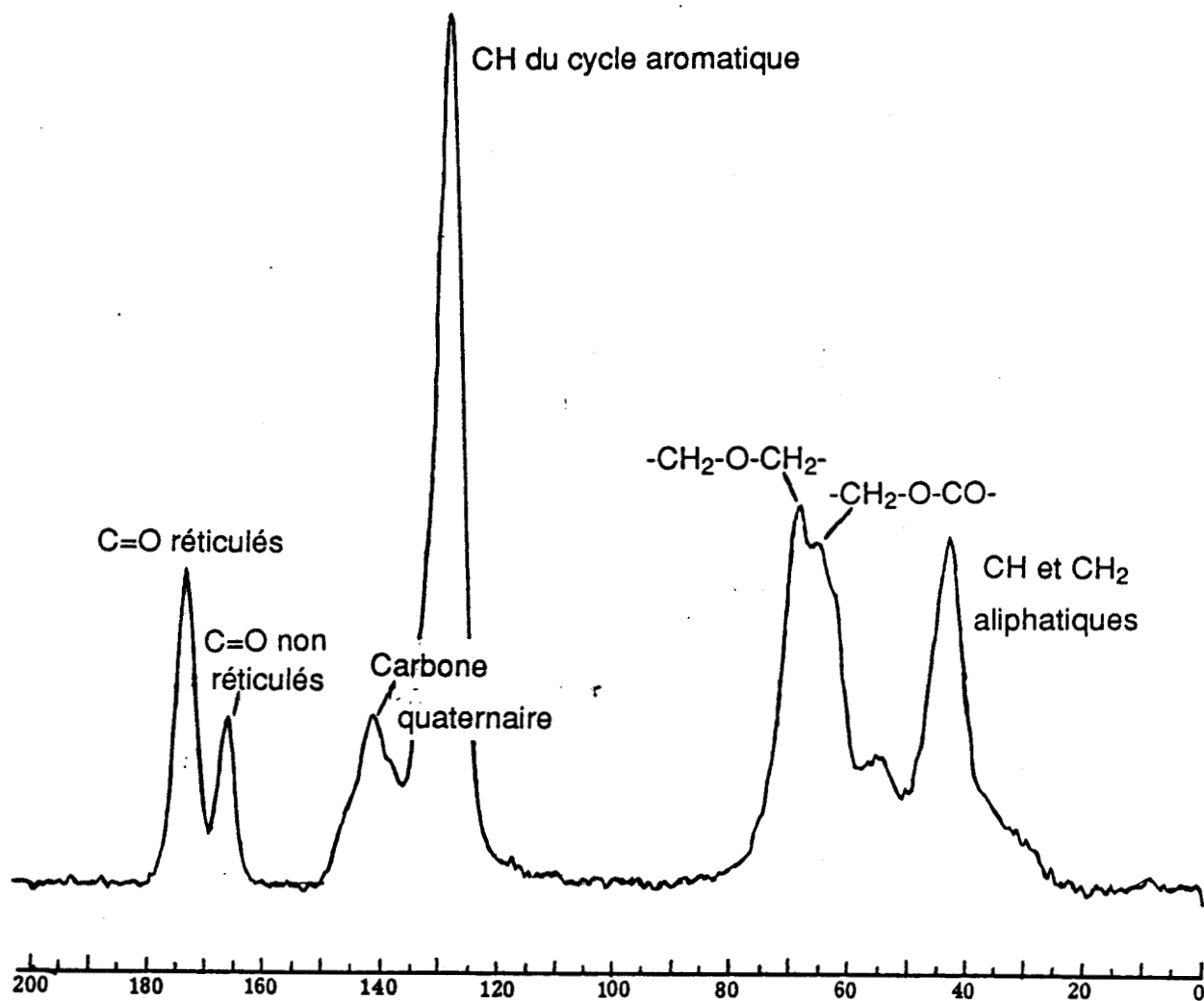


Fig. III-XIV : Spectre RMN du réseau de type I à 20°C (d'après R.P.Eustache)

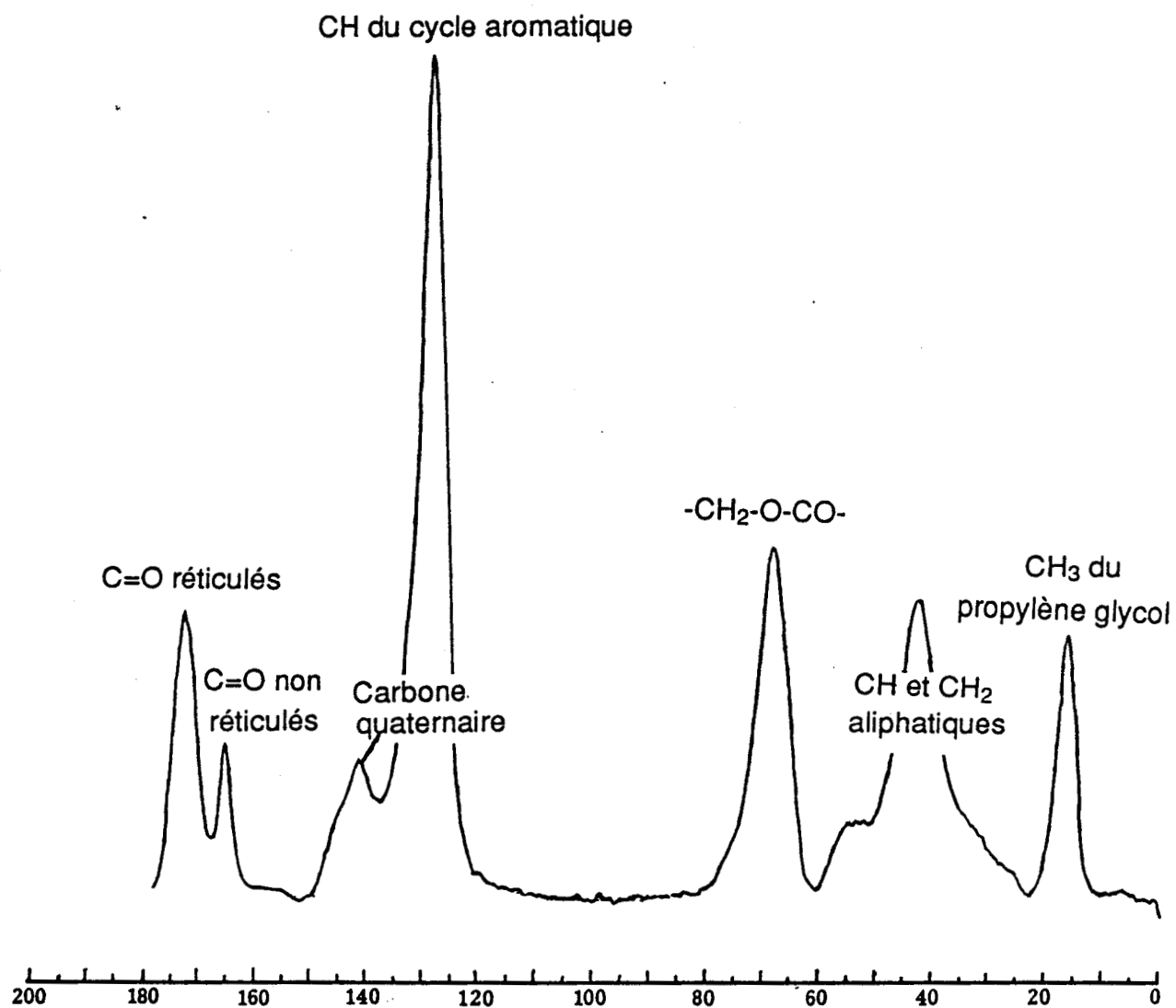


Fig. III-XV : Spectre RMN du réseau de type III à 20°C (d'après R.P.Eustache)

- La limitation à 373 K de la température d'utilisation de la cellule de mesure n'a pas permis de mettre en évidence la mise en mouvement des CO proches des doubles liaisons résiduelles.

3.2.3 Comparaison type I-type III

Les spectres mécaniques dynamiques indiquent une différence de l'ordre de 80°C entre les positions des transitions β de ces deux réseaux. A partir de cette constatation, la superposition du spectre du réseau de type I à température ambiante avec celui du réseau de type III à 373 K fait apparaître une différenciation uniquement au niveau du pic du cycle aromatique. Cette observation qualitative conforte l'idée d'associer mobilité des doubles liaisons résiduelles et transition β . Des spectres à $T > 373$ K sur le réseau de type III permettrait de conclure sur ce point.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu, grâce au couplage des mesures dynamiques en température et à différentes fréquences avec les informations de la RMN du solide, identifier les transitions secondaires dans les réseaux polyesters et leur assigner des mobilités de groupements chimiques bien définies.

-la transition γ , qui apparaît aux alentours de -100°C, correspond aux mouvements rotationnels des groupements phényles du polystyrène impliqués dans les pontages

-la transition α , qui apparaît à 100°C pour le réseau de type I et à 200°C pour le réseau de type III, correspond classiquement au mouvement d'ensemble du réseau

-la transition β , qui apparaît sur les spectres comme un épaulement de la α , reflète des mouvements locaux dans la chaîne principale polyester. Nous l'associons à la mobilité locale d'entités maléate-diol non réticulées. A cet égard, la figure (III-XVI) empruntée à Cook et Delatycki ⁶ nous renforce dans cette conviction. Si l'on admet que l'aire de la transition β est proportionnelle à

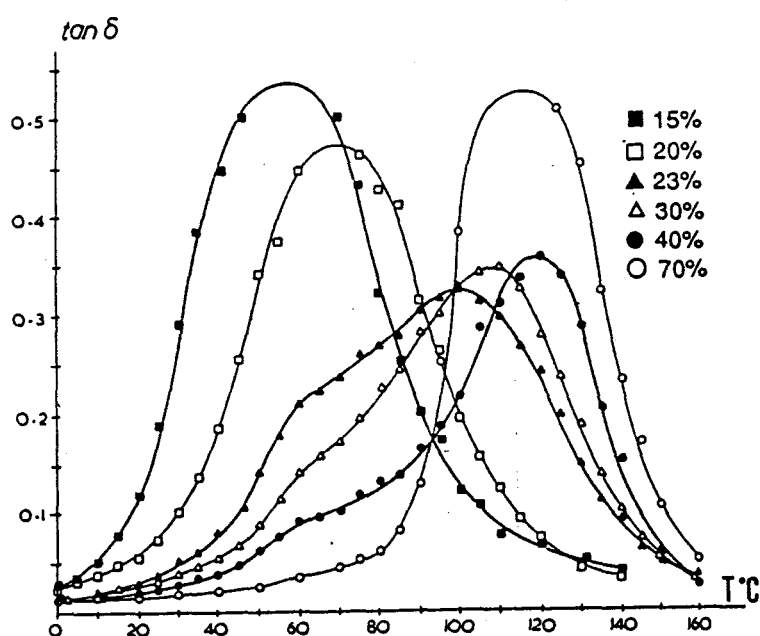


Fig. III-XVI : Spectres dynamiques de polyesters à base d'anhydride phtalique à taux de styrène variable (d'après Cook et Delatycki)

la densité de sites actifs vis à vis de cette mobilité locale, l'évolution constatée à taux de réticulation croissant (T_α croit, T_β sensiblement constant) va dans ce sens).

De plus, ces différents résultats, corrélés à des travaux antérieurs, nous permettent de déterminer les énergies d'activation de ces transitions et donc la position en température de celles-ci pour une fréquence donnée ce qui, nous le verrons par la suite, est primordial pour la compréhension des mécanismes de déformation dans ces réseaux.

5. Bibliographie

- 1 J.HEIJBOER, Intern. J. Polymeric Mater., 6, (1977), 11
- 2 J.HEIJBOER, Proc. Int. Conf. Physics non-cristalline solids, N. Holland Publ. Co., Amsterdam, (1965), 231
- 3 N.G.Mc CRUM-B.E.READ-G.WILLIAMS, "Anelastic and Dielectric Effect in Polymeric Solids", John Wiley and sons (1967)
- 4 R.F.BOYER, Polym Eng. Sci., 8, (1968), 161
- 5 K.TANAKA, Bull. Chem. Soc., Japan, 33, (1960), 1702
- 6 W.D.COOK-O.DELATYCKI, J. Polym. Sci., 12, (1974), 1925
- 7 W.D.COOK-O.DELATYCKI, J. Polym. Sci., 12, (1974), 2111
- 8 W.D.COOK-O.DELATYCKI, J. Polym. Sci., 13, (1975), 1049
- 9 W.D.COOK-O.DELATYCKI, J. Polym. Sci., 15, (1977), 1953
- 10 W.D.COOK-O.DELATYCKI, J. Polym. Sci., 15, (1977), 1967
- 11 O.YANO-Y.WADA, J. Polym. Sci. A-2, 9, (1971), 669
- 12 S.REICH-A.EISENBERG, J. Polym. Sci. A-2, 10 (1972), 1397
- 13 O.YANO-Y.WADA, J. Polym. Sci., 12, (1974), 665

CHAPITRE IV

MECANISMES DE DEFORMATION DANS LES POLYESTERS INSATURES

1.	<u>Introduction</u>	60
2.	<u>Résultats</u>	60
	<i>2.1. Courbes contrainte-déformation</i>	60
	<i>2.2. Evolution du seuil d'écoulement plastique avec la température</i>	62
	<i>2.3. Variation du volume d'activation au seuil d'écoulement plastique avec la température</i>	62
	<i>2.4. Fréquence élémentaire d'activation</i>	65
3.	<u>Comportement plastique au seuil d'écoulement</u>	69
	<i>3.1. Position en température des transitions secondaires à la fréquence V_{def}</i>	69
	<i>3.2. Détermination des différentes températures athermiques</i>	72
	<i>3.2.1. Le cas du réseau de type I</i>	73
	<i>3.2.2. Le cas du réseau de type III</i>	73
	<i>3.2.3. Le cas du réseau de type II</i>	73
	<i>3.3. Mécanismes de plasticité</i>	77
	<i>3.3.1. Comportement du réseau de type I</i>	77
	<i>3.3.2. Comportement du réseau de type III</i>	78
	<i>3.3.3. Comportement du réseau de type II</i>	82
	<i>3.4. Discussion</i>	83
4.	<u>Conclusion</u>	86
5.	<u>Bibliographie</u>	87

1 INTRODUCTION

Les données expérimentales requises pour développer l'analyse thermodynamique et cinétique de la déformation plastique sont présentées ici.

La validité de ce type d'analyse a été abondamment illustrée par ailleurs ³ Chap 1.1.2. Nous nous attacherons à en dégager les informations essentielles, à savoir :

- l'identification de la gamme de températures où la déformation est contrôlée par un mécanisme thermiquement activé unique
- l'obtention de la fréquence d'activation des processus élémentaires qui y sont associés

2 RESULTATS

2.1 Courbes contrainte-déformation

Les courbes contrainte-déformation à température ambiante des trois réseaux sont regroupées fig.(IV-1).

Les essais mécaniques, entièrement pilotés par ordinateur, sont réalisés en compression à vitesse de traverse constante de 50 $\mu\text{m}/\text{mn}$ (ce qui donne une vitesse de sollicitation de $7.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) sur une machine Instron. L'ordinateur reçoit de la machine de déformation des couples de valeurs force-temps qu'il transforme en couple contrainte-déformation. Il détermine en temps réel le module de Young de l'échantillon (la plus forte pente de la courbe contrainte-déformation), ainsi que la déformation plastique dès que celle-ci se manifeste par l'écart à la linéarité caractéristique du domaine élastique.

Le volume d'activation opérationnel est également déduit le long de la courbe contrainte-déformation pour différents taux de déformation plastique, à partir d'essais de relaxation de la contrainte. Les couples temps-contrainte sont stockés sur disquette et le dépouillement est effectué selon la méthode de Guin-Pratt présentée en annexe II.

Ceci permet, en particulier, la définition opérationnelle du seuil d'écoulement plastique σ_y . Nous le prenons comme étant le niveau de

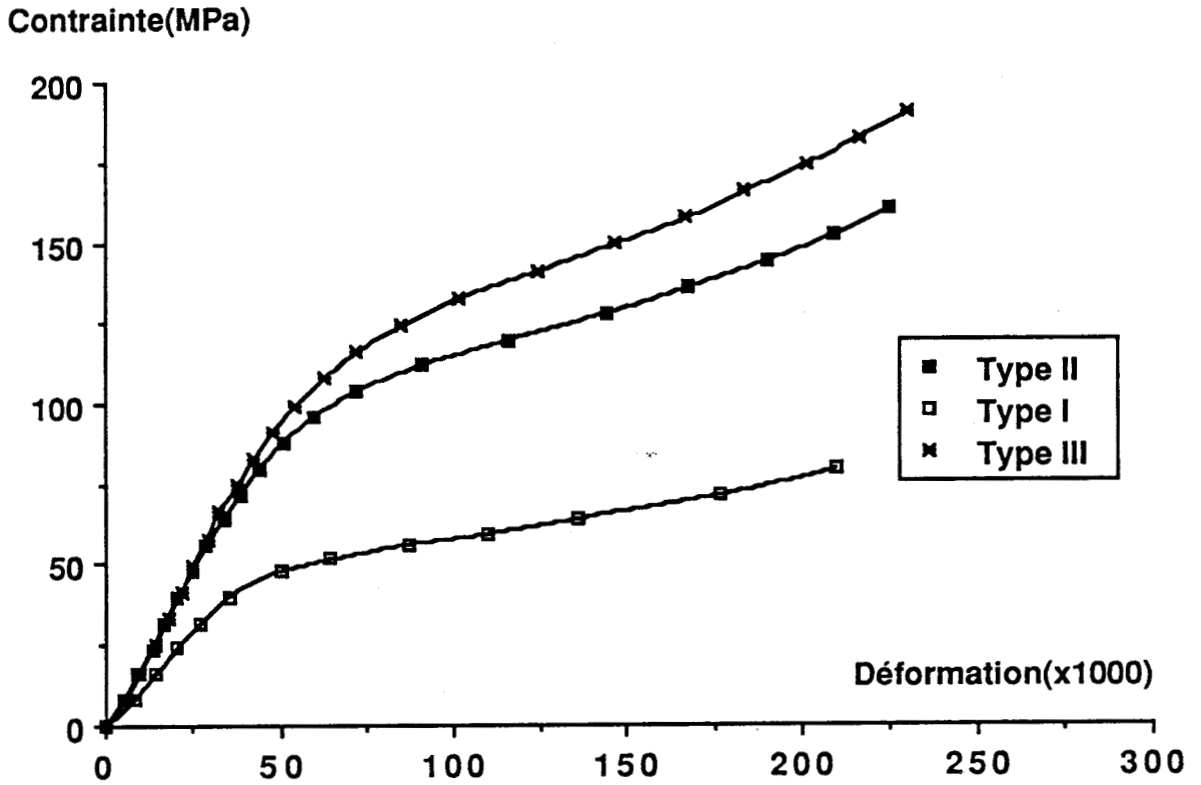


Fig. IV-I : Courbes contrainte-déformation ($7.6E-5$ s $^{-1}$, $T=20^{\circ}C$)

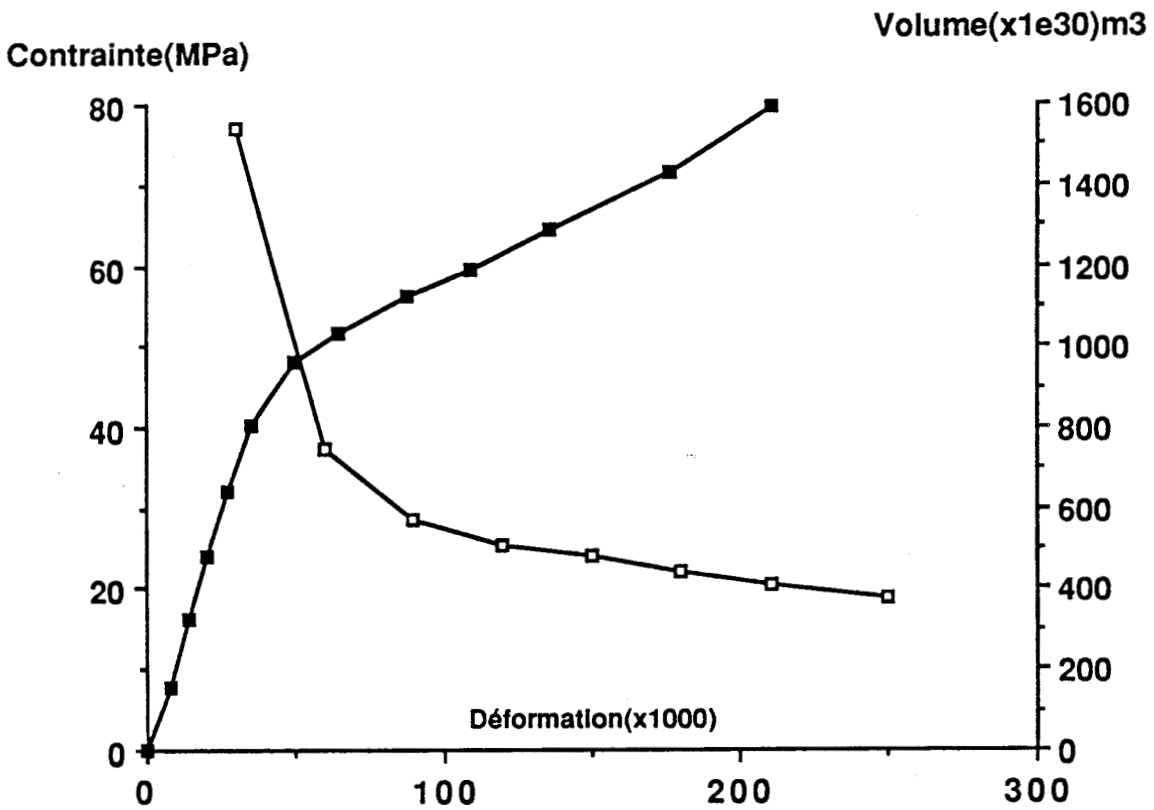


Fig. IV-II : Evolution du volume d'activation avec la déformation (Type I, $20^{\circ}C$)

contrainte à partir duquel on observe la stabilisation du volume d'activation, ce qui correspond à une propagation prépondérante des défauts de plasticité (fig.IV-II). Il est alors admis que la comparaison des valeurs de σ_y à différentes températures s'effectue pour des états de sous-structure de défauts correspondant (par analogie avec le comportement observé dans les solides cristallins ³.)

2.2 Evolution du seuil d'écoulement plastique σ_y avec la température

Les courbes représentant la variation de σ_y avec la température pour les trois types de réseaux étudiés sont regroupées sur la figure (IV-III):

La forte décroissance de σ_y avec la température indique que l'on a effectivement affaire à un phénomène activé thermiquement.

Dans toute la gamme de température explorée, le seuil d'écoulement du réseau de type III (PG) est supérieur à celui de type I (DEG), le réseau de type II (MIXTE) ayant un comportement intermédiaire, néanmoins plus proche de celui de type III.

2.3 Variation du volume d'activation au seuil d'écoulement plastique avec la température.

Pour chaque température et chaque type de produit, trois essais sont réalisés: par le premier, nous établissons la courbe complète contrainte-déformation jusqu'à des taux de déformation totale de l'ordre de 15%; les deux autres expériences réalisées dans les mêmes conditions permettent d'obtenir par des essais de relaxation de la contrainte (tous les 3% de déformation totale) l'évolution du volume d'activation tout au long de cette courbe. Ainsi, pour chaque température, le seuil d'écoulement plastique et le volume d'activation lui correspondant sont déterminés avec une grande précision.

Les résultats pour chaque réseau sont regroupés sur la figure (IV-IV)

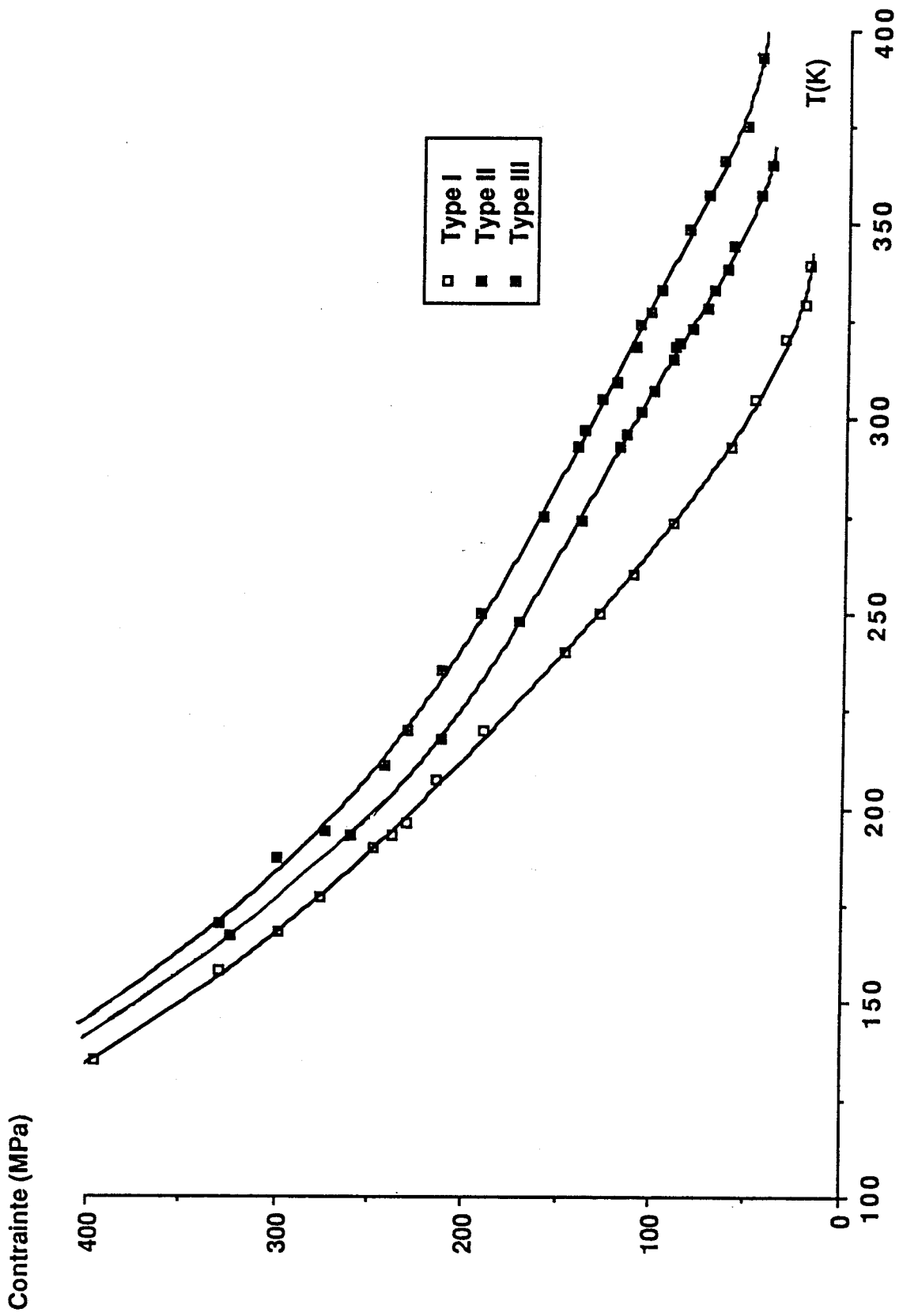


Fig. IV-III : Evolution du seuil d'écoulement plastique avec la température

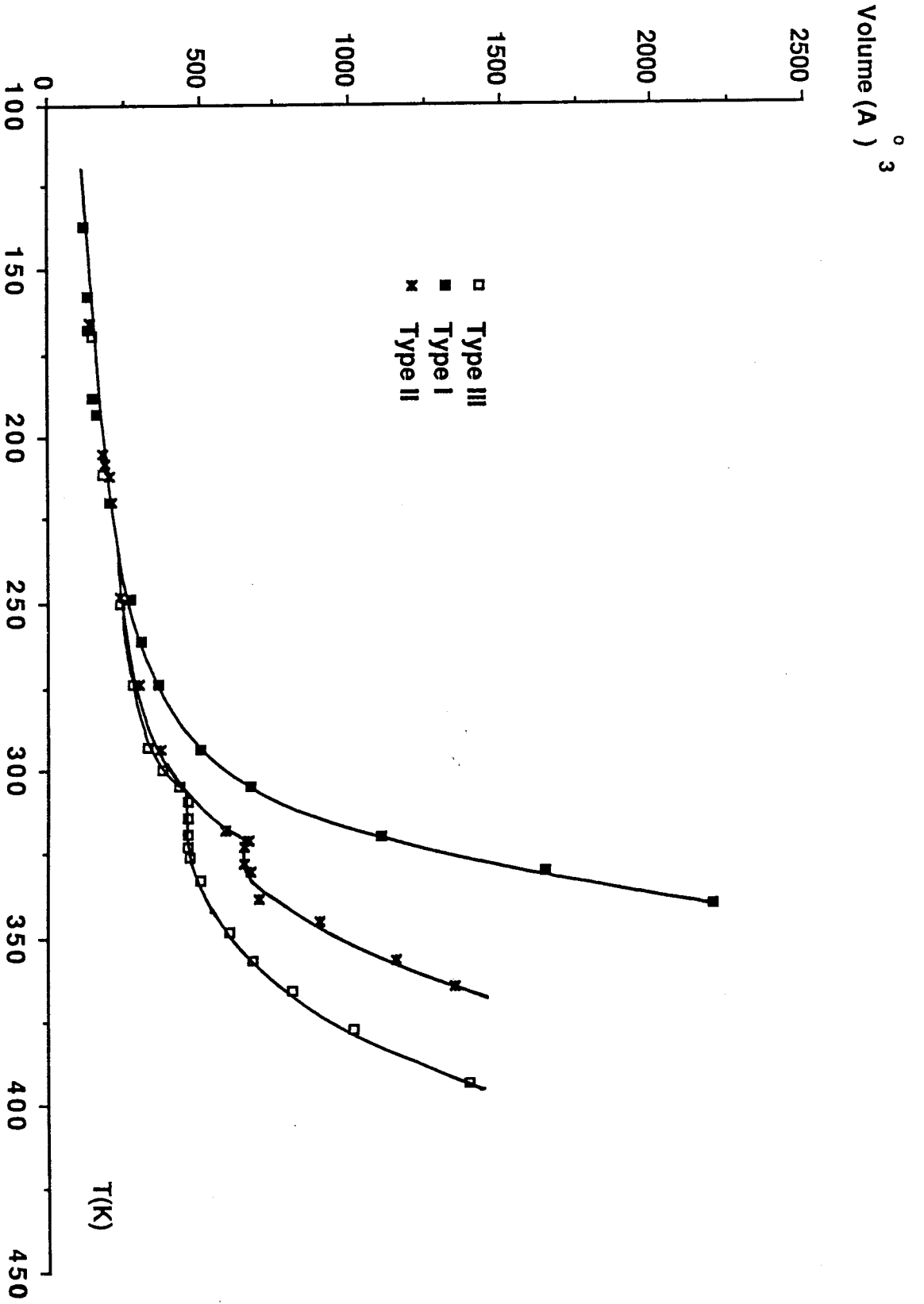


Fig. IV-IV : Volume d'activation en fonction de la température

De la plus basse température explorée expérimentalement jusqu'à 250 K, le volume d'activation varie faiblement et est identique pour les trois matériaux. A partir de cette température, le volume du réseau de type I augmente brutalement pour diverger vers 350 K. La divergence du volume des réseaux de type II et III s'effectue respectivement à 380 et 430 K. Une singularité apparaît nettement dans l'évolution avec la température du volume du réseau de type III à 310 K. Elle se manifeste également mais de façon moins prononcée vers 320 K pour le réseau de type II.

Rappelons qu'en dehors des zones où il diverge, le volume d'activation au seuil d'écoulement plastique représente la taille critique de la région cisailée dans le matériau lors d'un évènement élémentaire de propagation d'un germe de plasticité sous l'effet de la contrainte. Sa variation en fonction de la température nous permet donc d'obtenir des informations quant à la nature de la déformation au seuil d'écoulement plastique et en l'occurrence, de comparer nos matériaux.

2.4 Fréquence élémentaire d'activation

L'étape suivante consiste à déterminer la variation avec la température de l'énergie libre de la déformation au seuil d'écoulement plastique (cf. Annexe I).

Afin de ne pas alourdir inutilement le raisonnement qui suit, nous présentons le résultat des calculs sur les réseaux de type I et III. Nous discuterons ultérieurement du comportement intermédiaire du réseau de type II.

Les valeurs de l'énergie libre qui suivent sont estimées par le biais de la méthode de calcul direct (n°1) de l'annexe I. Les ingrédients sont la variation avec T de σ_y et de V_0 ainsi que celle du module élastique du matériau à une fréquence donnée. La seconde méthode par intégration du volume d'activation n'est utilisée que pour s'assurer du domaine de validité en température du formalisme thermodynamique (domaine de température où les valeurs de ΔG_a calculées par les deux méthodes sont identiques, ce qui indique que V_0 a la signification physique du volume critique de l'évènement élémentaire).

Ici, nous utilisons les résultats de variation du module de cisaillement dynamique en fonction de la température obtenus pour des fréquences de 7.8, 500 et 1.5 10⁶ Hz. Les deux premières étant mesurées sur le viscoélasticimètre Metravib, la dernière par sollicitation ultra-sonore.

La recherche de la cohérence interne de l'analyse est illustrée sur les figures (IV-V) et (IV-VI) pour les réseaux de type I et III respectivement. Au delà de 250 K pour la type I et 280 K pour le type III, on constate que les valeurs calculées de ΔG_a s'écartent des droites passant par l'origine. Ceci traduit le fait qu'à partir de ces températures, nous utilisons dans les calculs un paramètre V_0 qui ne correspond plus strictement à V_a . Il n'est dès lors plus possible de quantifier l'évolution de ΔG_a à partir des grandeurs expérimentales. Néanmoins, le point important ici est de pouvoir accéder à la fréquence élémentaire d'activation.

A basse température, nous obtenons sans ambiguïté une énergie libre d'activation proportionnelle à la température $\Delta G_a = \alpha kT$, d'où nous déduisons selon la procédure indiquée au chapitre I paragraphe (2.2) la fréquence élémentaire de déformation $v_{\text{def}} = v_N \exp -\alpha$.

Le tableau (IV-A) regroupe les différents résultats :

v_{mod}	α	v_{def}
7.8 Hz	10.3	33 MHz
500 Hz	11.2	14 MHz
1.5 MHz	13.6	1 MHz

Cas de la résine de type I

v_{mod}	α	v_{def}
7.8 Hz	11.5	10 MHz
500 Hz	12	6.5 MHz
1.5 MHz	12.7	3 MHz

Cas de la résine de type III

Tableau IV-A : Détermination de la fréquence d'activation des processus élémentaires de déformation

Nous constatons que les fréquences de sollicitation élastique ultra-sonore (1.5 MHz) nous permettent d'aboutir à des fréquences d'activation des

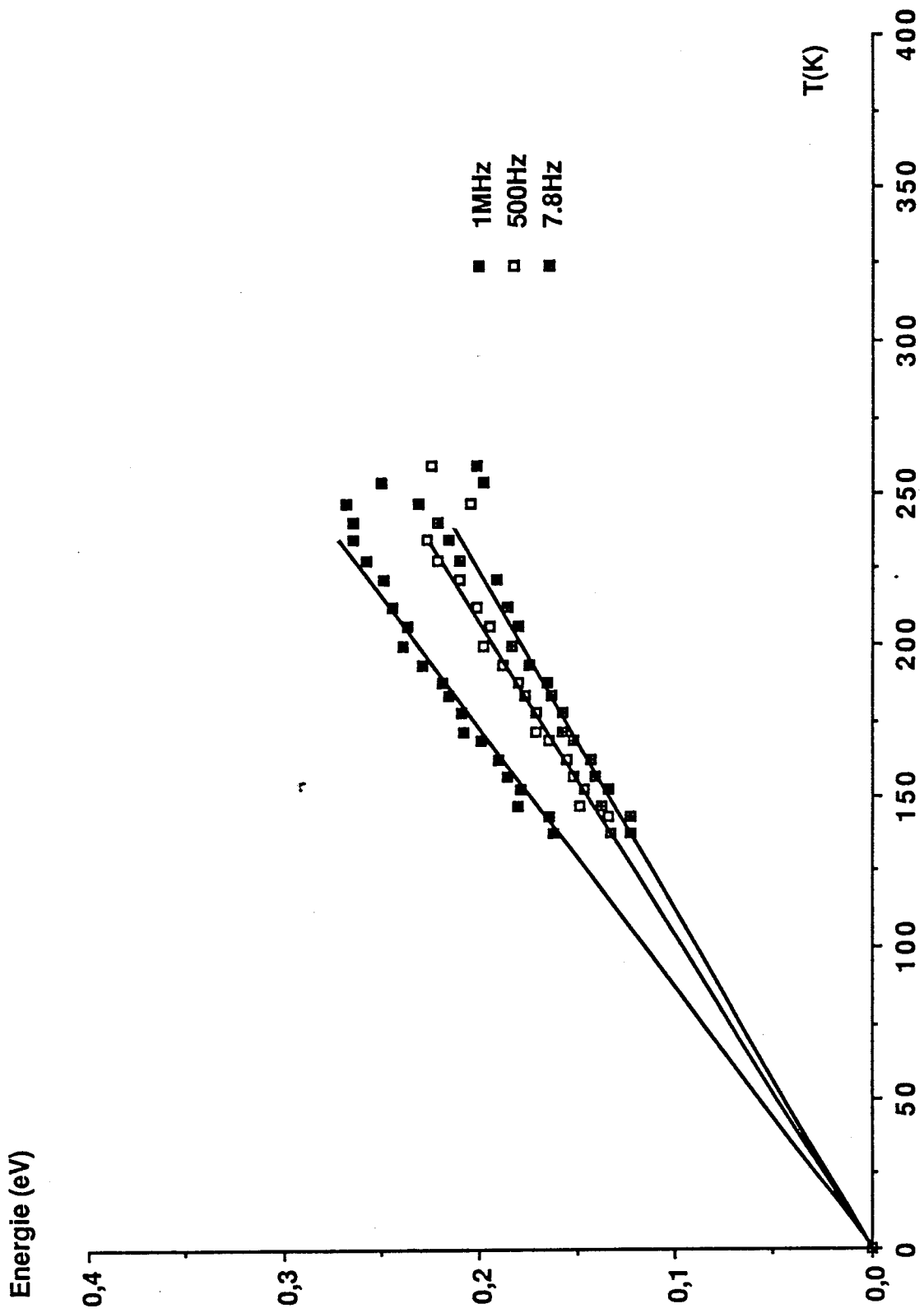


Fig. IV-V : Variation de l'énergie libre en fonction de la température (Type I)

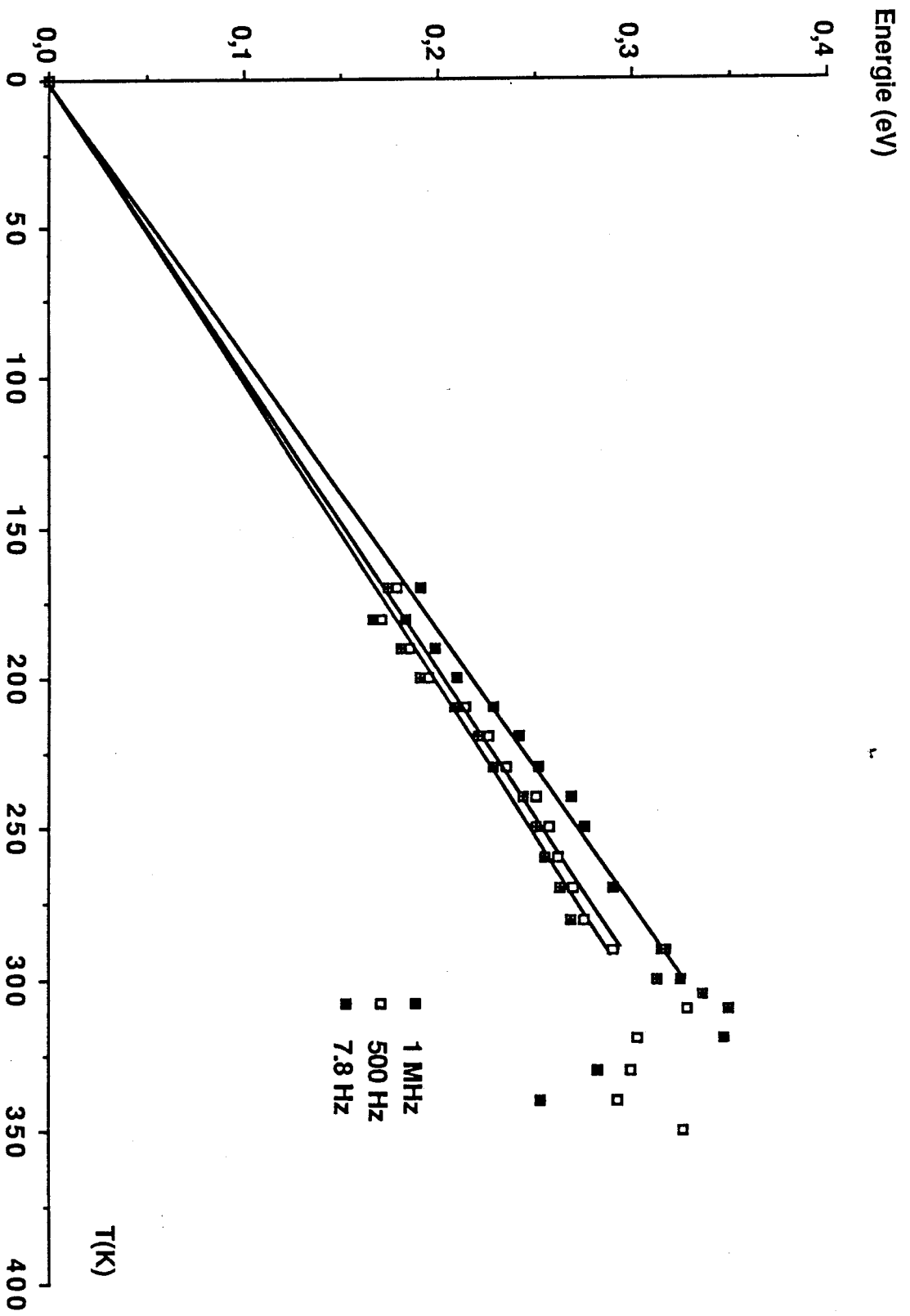


Fig. IV-VI : Variation de l'énergie libre avec la température (Type III)

processus élémentaires de déformation du même ordre de grandeur et ainsi de satisfaire à la condition d'auto-cohérence de l'analyse mentionnée au chapitre I.

Notons que cette auto-cohérence est réalisée à des fréquences de l'ordre du kilohertz dans le cas de thermoplastiques amorphes, et d'environ 100 kHz pour un mélange polypropylène/élastomère, cela pour des vitesses de déformation analogues ^{2,4}.

Il s'agit maintenant de déterminer si des réorganisations structurales locales peuvent intervenir aux temps caractéristiques de la déformation $\tau_{def} = \nu_{def}^{-1} \sim 10^{-6}$ s dans la gamme de température explorée. Ces réorganisations ne peuvent être le fait que des mobilités moléculaires locales associées aux transitions secondaires γ et β identifiées au chapitre III.

Nous allons pouvoir utiliser ces résultats afin de rendre compte :

- de l'évolution avec la température du volume d'activation V_0
- de la signification au niveau moléculaire des températures athermiques T_a que l'on peut calculer à partir de ce même volume d'activation.

3 Comportement plastique au seuil d'écoulement

3.1 Position en température des transitions secondaires à la fréquence ν_{def}

Les fréquences d'activation déduites de l'analyse thermodynamique de la déformation plastique sont reportées sur la cartographie des mobilités moléculaires de la figure (III-XIII).

L'illustration schématique est donnée sur la figure (IV-VII) et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (IV-B) (nous supposons ici que la fréquence d'activation des processus élémentaires de déformation pour le réseau de type II est comprise entre les deux fréquences des réseaux de type I et III):

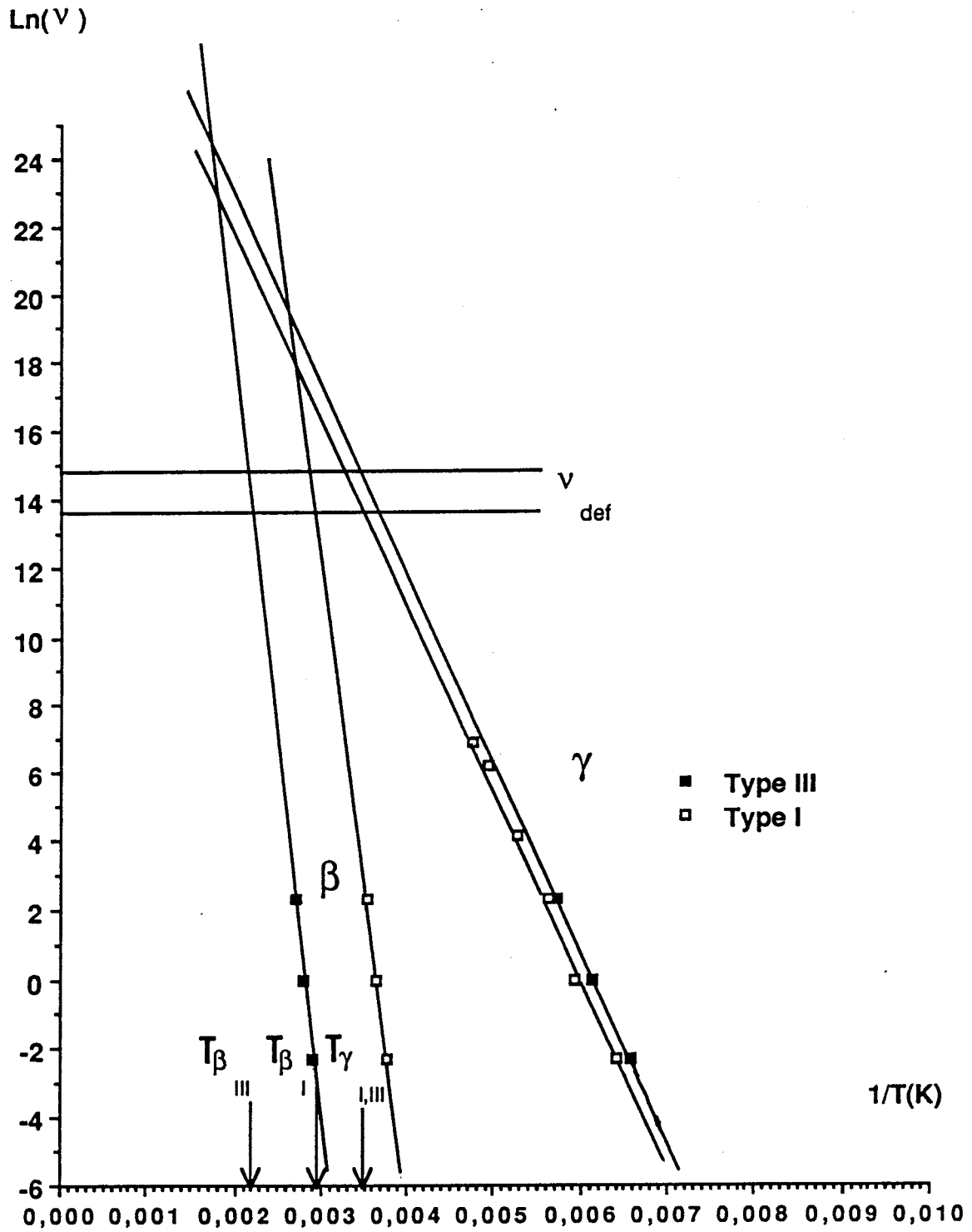
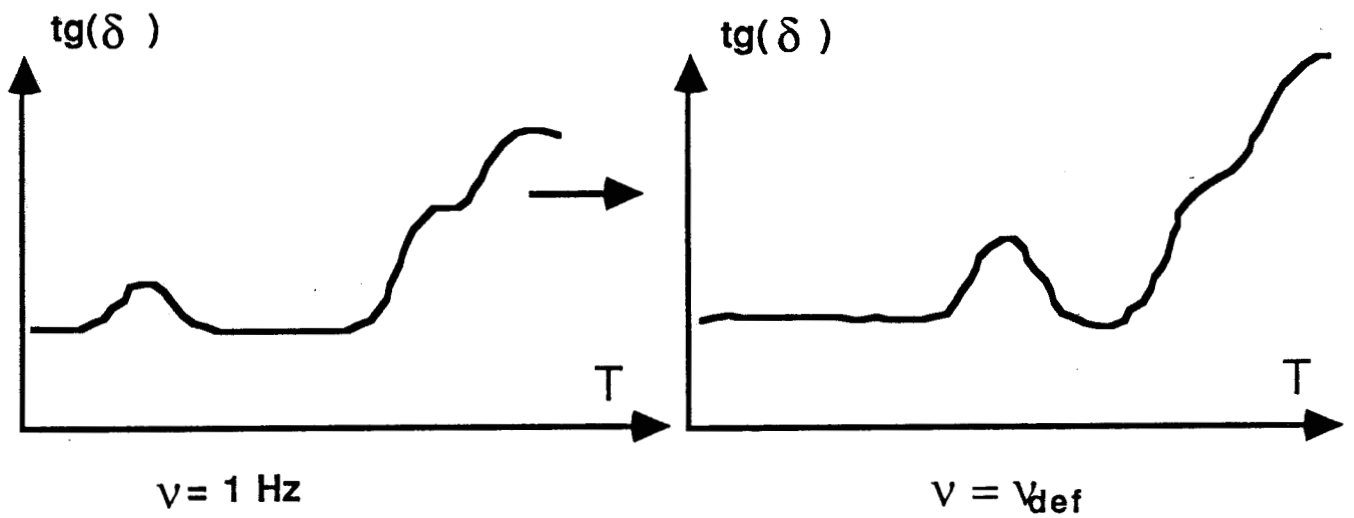


Fig. IV-VII : Détermination de la position des transitions à la fréquence
des processus de déformation

Type III



Type I

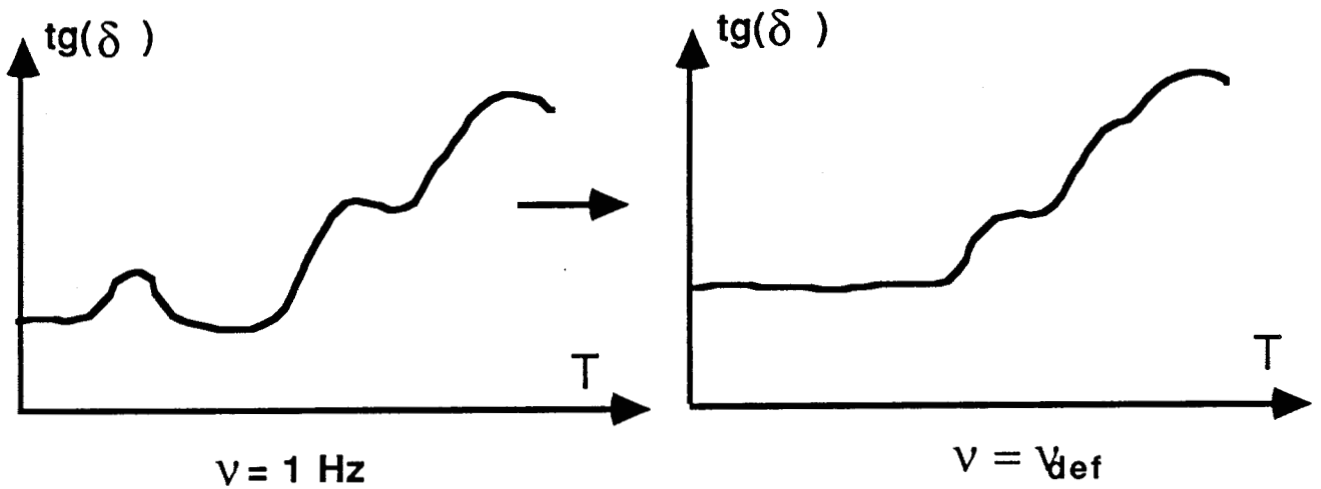


Fig. IV-VIII: Schématisation des spectres dynamiques à la fréquence d'activation des processus de déformation

	Type I	Type II	Type III
β	340	415-435	455
γ	280	290-300	285
	1 MHz	1-3 MHz	3 MHz

Tableau IV-B : Position en température des transitions secondaires à la fréquence d'activation des processus de déformation

Il ressort de ces résultats une constatation importante :

Aux fréquences d'activation des processus élémentaires de déformation, les transitions γ et β dans le réseau de type I (base DEG) sont couplées, alors qu'elles restent distinctes dans le réseau de type III (base PG).

La distinction entre type I et type III est schématisée sur la figure (IV-VIII) dans la représentation $\text{tg}(\delta) = f(T)$.

Cette observation va pouvoir être confrontée au paramètre expérimental qui s'est révélé le plus sensible à l'évolution structurale : le volume d'activation.

3.2 Détermination des différentes températures athermiques

Nous avons défini, dans le premier chapitre de ce mémoire, la notion de température athermique. Elle caractérise le moment où l'agitation thermique seule suffit, sans l'aide de la contrainte, pour réaliser la propagation du front de la microbande de cisaillement par delà l'obstacle moléculaire local.

La détermination expérimentale la plus adéquate de la température athermique consiste à rechercher les racines d'un polynôme de degré 2 qui rend compte des variations avec la température du paramètre kT/V_0 avec en outre l'obligation pour la courbe représentative de passer par l'origine (la justification de cette modélisation est détaillée au chapitre I, paragraphe (3.3) de ce mémoire).

3.2.1 Le cas du réseau de type I

L'ajustement polynomial illustré sur la figure (IV-IX) permet de rendre compte de l'évolution du paramètre expérimental kT/V_0 entre 230 et 320 K. Il conduit à définir une température athermique unique

$$335 < T_a(I) < 350 \text{ K.}$$

3.2.2 Le cas du réseau de type III

La courbe de la figure (IV-X) met en évidence la nécessité de deux ajustements paraboliques pour les points expérimentaux situés de part et d'autre de la singularité observée à 310 K sur la figure (IV-IV).

Nous définissons ainsi deux températures athermiques :

$$370 < T_{a1}(III) < 390 \text{ K} \quad \text{et} \quad 425 < T_{a2}(III) < 440 \text{ K}$$

3.2.3 Le cas du réseau de type II

Comme dans le cas précédent, la présence d'une singularité dans la courbe $V_0(T)$ conduit à l'observation de deux températures athermiques sur la figure (IV-XI), soit :

$$370 < T_{a1}(II) < 390 \text{ K} \quad \text{et} \quad 395 < T_{a2}(II) < 415 \text{ K}$$

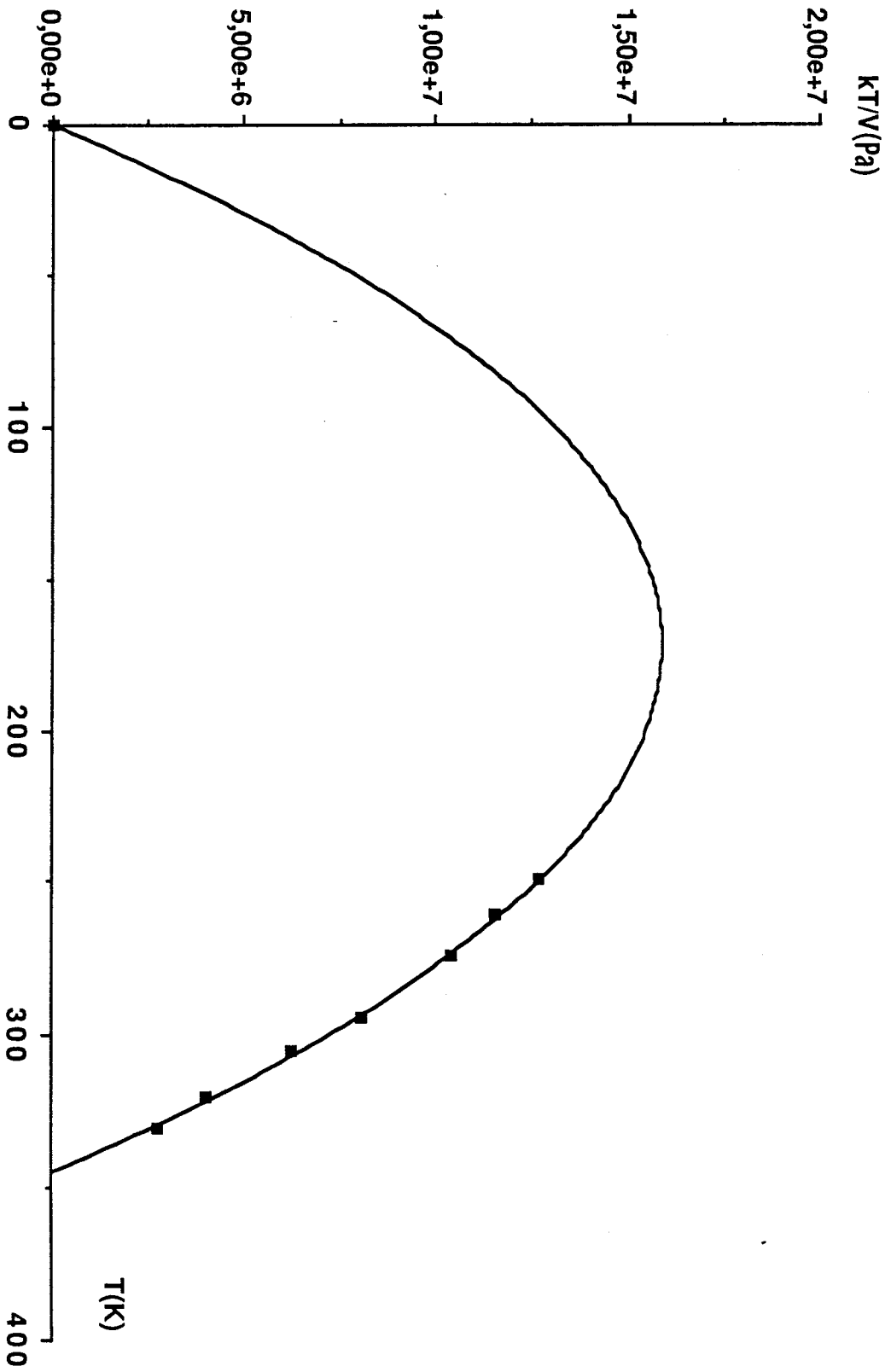


Fig. IV-IX : Détermination de la température athermique (Type II)

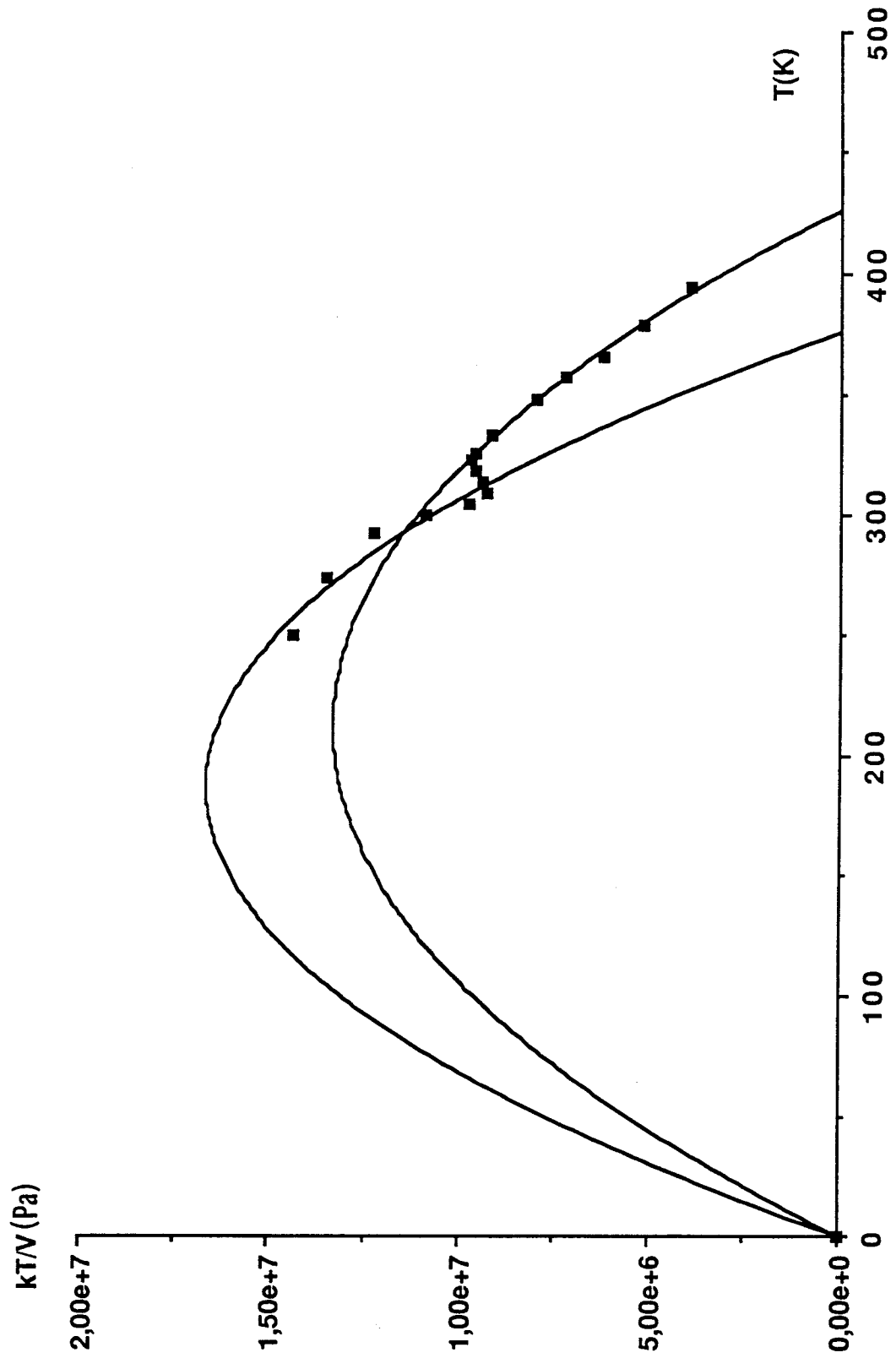


Fig.IV-X : Détermination des températures athermiques (Type III)

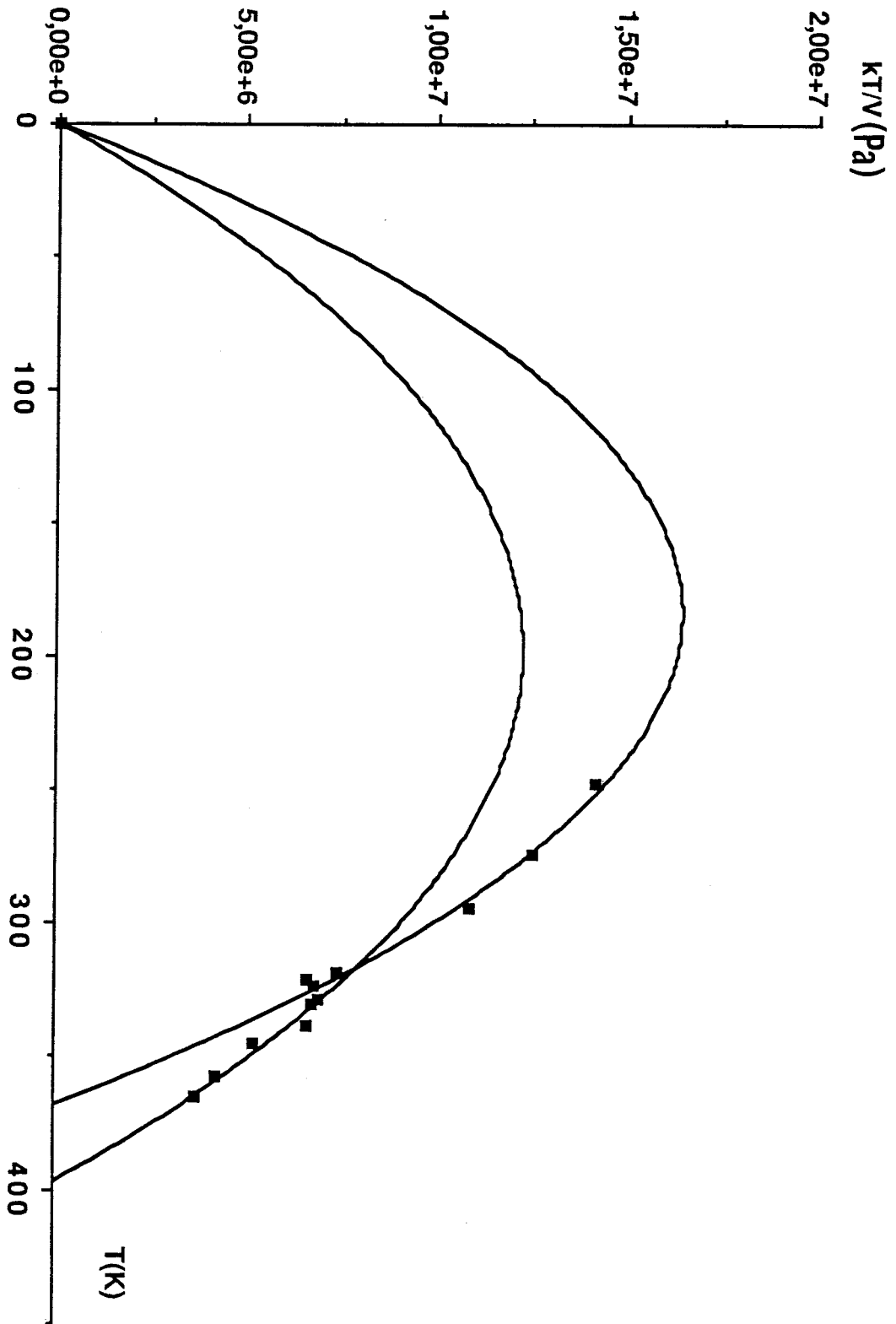


Fig.IV-XI : Détermination des températures athermiques (Type II)

Note :

Pour les trois réseaux, le volume d'activation est sensiblement constant à basse température ($T < 250$ K). Dans ces conditions, le paramètre kT/V_0 est directement proportionnel à T et les données expérimentales correspondantes ne sont pas prises en compte dans les régressions polynomiales.

3.3 Mécanismes de plasticité

Quel que soit le type de réseaux, nous envisageons, au seuil d'écoulement plastique, la propagation de microbandes de cisaillement dans un réseau tridimensionnel très réticulé (cf Chap.II). Il en résulte nécessairement une limitation de l'extension maximale de ces bandes, et une recouvrance rapide de la déformation macroscopique qu'on observe une fois la contrainte appliquée relâchée.

Dans ce contexte, il est raisonnable de faire l'hypothèse suivant laquelle le développement des bandes a lieu à partir des zones où les contraintes topologiques sont les moins fortes, c'est à dire au voisinage des doubles liaisons maléates résiduelles (leur pourcentage dans les réseaux de type I et III sont, rappelons-le, respectivement de 23 et 29%, cf Chap.II).

Même dans cette situation la plus favorable, la densité de noeuds de réticulation va impliquer un important stockage d'énergie élastique dans l'environnement immédiat du défaut, tant au niveau des distorsions imposées aux segments proches des points de réticulation qu'à celles affectant les groupements phényles latéraux des ponts styrène.

3.3.1 Comportement du réseau de type I

L'accord entre les deux méthodes de détermination de l'énergie libre d'activation ΔG_a est obtenu jusqu'à une température critique $T_c(I)$ de l'ordre de 250 K. Jusqu'à cette température, la variation de ΔG_a avec T est correctement représentée par l'équation $\Delta G_a = \alpha kT$. Ceci nous indique que la dépendance en contrainte dans la loi de comportement $\dot{\epsilon}_p = f(\sigma, T)$ provient essentiellement du terme exponentiel.

La déformation au seuil de plasticité est gouvernée par un mécanisme thermiquement activé unique dont le volume d'activation vrai vaut $V_o = V_a \sim 200 \text{ \AA}^3$. Au delà de $T_c(I)$, s'amorce la divergence du volume d'activation, à partir de laquelle nous mettons en évidence une température athermique unique $335 \text{ K} < T_a(I) < 350 \text{ K}$. A la fréquence d'activation des processus élémentaires de déformation déterminée au paragraphe 2-4 ($v_{\text{def}} \sim 1 \text{ MHz}$), la position en température du maximum de la transition β se situe à 340 K et la transition γ apparait sous la forme d'un épaulement dans la β ($T_\gamma \sim 280 \text{ K}$). La divergence du paramètre opérationnel V_o est donc associée au pied du pic composite de pertes mécaniques $\gamma + \beta$.

Ainsi que nous l'avons précisé au chapitre III, ces transitions correspondent respectivement à l'activation de la rotation des cycles aromatiques des segments styrène (γ) et à la mise en mouvement des unités diols-diacides non réticulées (β).

Ce surplus de mobilité dans les ponts styrène (γ) et dans la chaîne principale tend à réduire la contribution de la contrainte au franchissement de la barrière locale d'énergie (dans l'hypothèse classique d'une hauteur de barrière indépendante de la contrainte et de la température). Les obstacles locaux à la propagation deviennent "transparents" vis à vis du mécanisme de déformation. En accord avec le formalisme développé au chapitre I, paragraphe 3, $\sigma_\gamma \sim \sigma_i$ et corrélativement $V_o \sim \infty$ pour $T_a \sim 340 \text{ K}$ c'est à dire lorsque les mouvements de la transition β sont activés à la fréquence v_{def} ($T_{\beta, \text{max}} = 340 \text{ K}$)

Au delà de 350 K , la participation progressive de l'ensemble du réseau en raison de l'activation de la transition α explique que l'on ne puisse plus décrire les mécanismes de déformation par le formalisme développé dans ce mémoire. Ces mécanismes concernent également des mouvements coopératifs de plus grande portée incluant alors les points de réticulation.

3.3.2 Comportement du réseau de type III

Le comportement observé à basse température est analogue à celui du réseau de type I. Un mécanisme thermiquement activé unique est décrit par l'équation $\Delta G_a = \alpha kT$ jusqu'à une température $T_c(III)$ de l'ordre de 270 K .

L'extension spatiale de l'événement élémentaire critique, $V_0 = V_a \sim 200 \text{ \AA}^3$, n'est pas différenciée, dans la limite de la précision des mesures, de celle du réseau de type I. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion.

Rappelons les autres informations expérimentales pour ce matériau :

- Détermination de deux températures athermiques à 380 et 440 K
- Singularité à 310 K sur la courbe $V_0(T)$
- Fréquence d'activation des processus élémentaires de déformation de l'ordre de 3 MHz
- A cette fréquence, la cartographie $\ln(v) = f(1/T)$ de la figure (IV-VII) a montré que γ et β restent distinctes et que les positions en température de leurs maxima se situent respectivement à 285 et 455 K.

Entre 270 et 310 K, nous notons un début d'accroissement de la valeur du volume d'activation. Contrairement au cas de la résine de type I discuté précédemment, la divergence n'intervient pas dans la continuité de la courbure initiale; le volume V_0 conserve une valeur sensiblement constante entre 310 et 340 K puis croit rapidement pour diverger vers 430 K.

On constate qu'à la fréquence de 3 MHz, l'activation des mobilités moléculaires liées à la transition γ (groupements phényles du styrène) a lieu entre 270 et 310 K, mais cette fois-ci de façon déconnectée des mouvements de la transition β .

Quel rôle ce déblocage de la rotation des phényles peut-il jouer au niveau de la déformation?

Le mécanisme élémentaire de propagation implique la chaîne principale et en conséquence, le mouvement isolé d'un groupement latéral est insuffisant pour affecter de façon déterminante la composante locale de la contrainte σ^* , et cela d'autant plus que ce groupement appartient au pont de réticulation dont la RMN du solide confirme l'absence de mobilité jusqu'à T_α (position en température du maximum de la transition α).

Du fait de l'encombrement stérique important de ces groupements chimiques ainsi que de la forte densité de points de réticulation dans ce

matériau, la mise en rotation des unités phényles à ces températures procure cependant au réseau une possibilité supplémentaire d'accomoder les distorsions. Ceci se traduit essentiellement par une diminution des contraintes internes à longue portée σ_i (rappelons que celles-ci proviennent des surfaces de mauvais accolement créées lors de la nucléation des germes de plasticité).

On peut donc considérer que l'activation de la transition γ permet une réorganisation structurale de ces surfaces et ainsi provoque une diminution de σ_i .

Sur ces bases, l'interprétation que l'on peut proposer de l'évolution de la courbe $V_o(T)$ est illustrée sur la figure (IV-XII).

Note :

Le simple ajustement polynômial des points expérimentaux en dehors de la zone de températures de la singularité suggère l'existence de cette même discontinuité sur la courbe $\sigma_y(T)$ (cf figure (IV-XII)).

Vers 270 K, l'agitation thermique est déjà notable et la contribution de la contrainte au franchissement de la barrière correspond à la situation décrite au chapitre I équation I-7-bis (i.e. σ^* faible donne $\varepsilon \sim \text{sh}(\sigma^*)$ et V_o augmente).

Le déblocage de la transition γ induit la chute de σ_i schématisée sur la courbe en pointillés de la figure (IV-XII), ce qui a pour effet d'accroître momentanément σ^* . Dès lors, la loi de comportement plastique est de nouveau décrite par l'équation (I-7) $\varepsilon \sim \exp(V_a \sigma^*)$ et V_o ne diverge pas, ce qui rend compte du comportement observé entre 310 et 340 K.

A température supérieure, la divergence de V_o va survenir de façon analogue au comportement dans le réseau de type I, lorsque l'activation des mobilités moléculaires associées aux transitions β , puis α_1 intervient.

Ce type de comportement a été observé au laboratoire dans une étude antérieure sur les mélanges PP/EPR. Dans ce cas précis, la relaxation des contraintes à longue portée (chute de σ_i) résulte du passage de la transition vitreuse des nodules élastomères; le phénomène est donc indépendant du mécanisme de plasticité de la matrice polypropylène 17 ChapI.

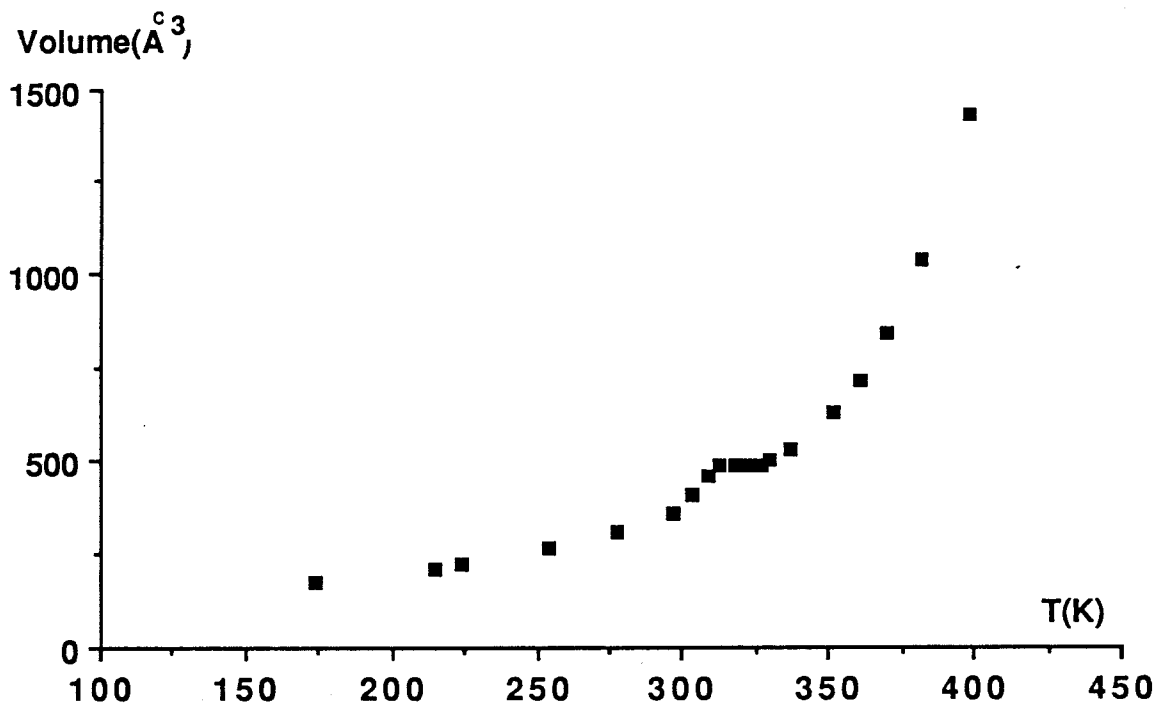
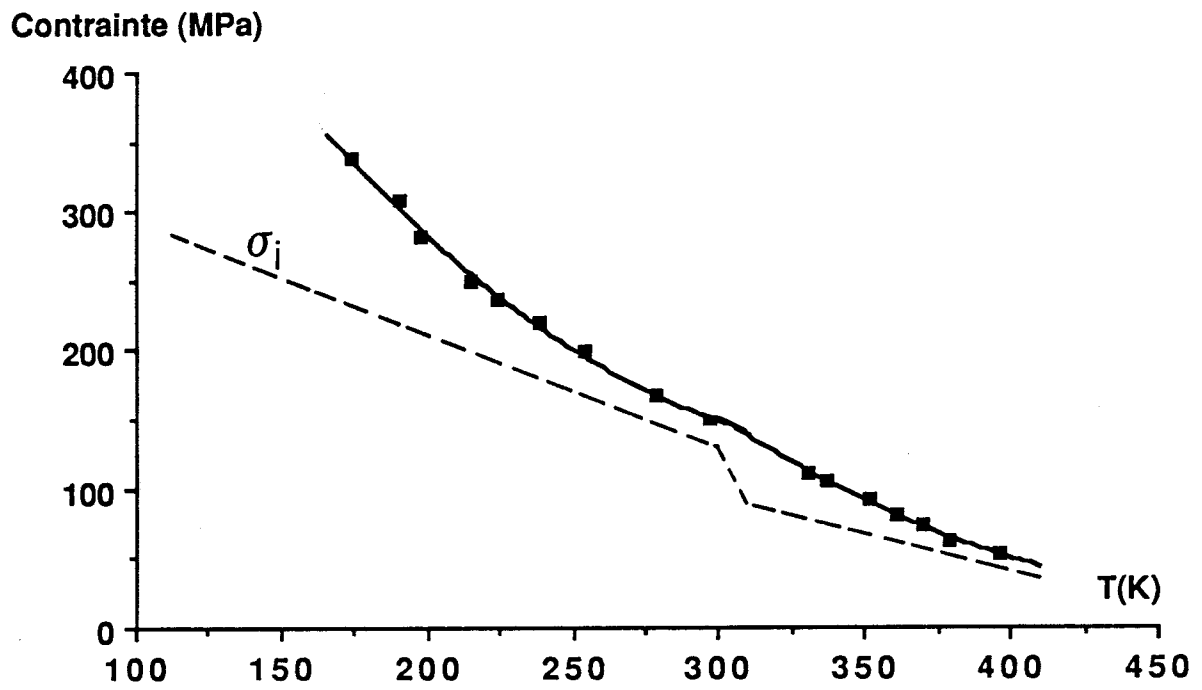


Fig. IV-XII : Illustration du mécanisme de déformation

Dans notre système, la relaxation γ est intrinsèque au réseau. La relaxation de σ_i est plus modérée, car venant d'un groupement latéral, ce qui explique sans doute que la singularité sur la courbe $V_o(T)$ ne s'accompagne pas d'une chute brutale de V_o comme dans le cas du PP/EPR.

Un dernier argument incite à écarter une éventuelle influence du mouvement γ sur σ^* : la première température athermique déterminée au paragraphe (3-2) vaut $T_{a2(III)} = 370$ K en désaccord avec $T_{\gamma(V_{def})} \sim 285$ K.

Ce résultat montre que l'hypothèse selon laquelle un mécanisme élémentaire de cisaillement deviendrait transparent par le simple fait de l'activation de la rotation des groupements phényles est à rejeter.

Pour ce qui est de la seconde température athermique $T_{a2(III)} \sim 435$ K, la concordance avec la position du maximum de la transition β $T_{\beta(V_{def})} \sim 455$ K est satisfaisante.

Note :

Il n'existe pas d'argument théorique particulier pour justifier la coïncidence de la position de T_a avec celle de la transition secondaire. D'une façon générale, la forme complexe du pic β indique clairement qu'il correspond à une distribution d'énergies d'activation ⁵; cette distribution est elle-même associée à l'hétérogénéité de répartition du volume vacant au voisinage des unités moléculaires impliquées dans la transition. Le pied basse température du pic correspond aux énergies d'activation les plus faibles, c'est à dire aux zones de plus faible encombrement ⁶ et il est logique de considérer qu'elles contribueront en priorité aux mécanismes de déformation.

3.3.3 Comportement du réseau de type II

Le comportement à basse température ne se distingue naturellement pas de celui des deux matériaux dont l'architecture moléculaire implique un seul type de diol. Au delà de 270 K, ce comportement est à l'évidence intermédiaire entre celui des deux réseaux précédents suivant l'illustration de la courbe $V_o(T)$. Au delà de cette remarque qualitative, nous ne disposons hélas pas d'informations suffisamment précises pour rendre compte des deux points suivants :

- position en température de la singularité sur la courbe $V_o(T)$
- amplitude de la divergence de V_o jusqu'à cette singularité

On peut remarquer que la transition γ se manifeste à température plus élevée dans le cas du réseau mixte (environ 10° plus haut que dans le réseau de type III, d'après le tableau (III-A) du Chapitre III).

Dans ces conditions, on peut supposer qu'avant la chute de σ_i induite par l'activation de la rotation des phényles, le front de propagation du défaut bénéficie d'un surcroît d'agitation thermique cohérente, et peut-être aussi d'un certain couplage entre les transitions γ et β étant donné l'écart de température moindre entre ces transitions. Néanmoins, puisque la courbe $V_o(T)$ présente une singularité notable avant la seconde divergence, cette influence de la transition β reste minoritaire et peut être simplement le fait d'unités DEG-MAA-DEG non réticulées. Il semble inutile de spéculer plus avant en l'absence de possibilités expérimentales pour trancher ce problème.

3.4 Discussion

Les résultats de l'analyse thermodynamique, pertinents jusqu'à $T \sim 250$, K montrent qu'au stade de la propagation des microbandes de cisaillement, on ne semble pas, à la précision des mesures, différencier l'architecture moléculaire en termes de flexibilité relative des diols de la chaîne polyester (le volume d'activation devrait être d'autant plus faible que les unités concernées sont flexibles, à l'exemple de la comparaison des résines époxydes modèles DGEBA/DDM ($V_o = 170 \text{ A}^3$) et DGEBUD/DDM ($V_o = 70 \text{ A}^3$) où, pour le dernier système, l'élément central $(\text{CH}_2)_4$ est mécaniquement actif ⁷).

En accord avec cette constatation, les courbes $\sigma_y = f(T)$ de la figure (IV-III) ont des évolutions parallèles, ce qui indique que leur différenciation provient essentiellement de leurs niveaux respectifs de contrainte interne.

Ces différents éléments conduisent à privilégier le rôle des contraintes topologiques du réseau :

- le bloc rigide MAA-(n)styrène-MAA des points de réticulation en est un élément incontournable

- même au voisinage des doubles liaisons résiduelles, la distance à ces points de réticulation reste faible (de 8 à 10 liaisons chimiques)
- les pontages sont courts ((n)styrènes où n est de l'ordre de 2) et l'encombrement stérique des groupements phényles latéraux important

Ceci justifie que les entités diols-diacides cisailées préférentiellement ne puissent être distinguées au niveau de l'évènement élémentaire de propagation.

Note :

De quelles informations complémentaires peut on disposer sur la barrière d'énergie locale qui contrôle le mouvement élémentaire de la microbande de cisaillement?

L'absence de données utilisables jusqu'à T_a dans la variation de ΔG_a avec la température ne permet pas de tirer des conclusions sur la barrière d'énergie ΔG_o définie dans l'équation (I-6) du chapitre I. On peut cependant s'intéresser à la composante enthalpique de cette barrière :

$$\Delta H_{oo} = \Delta H_o + V_a \sigma^*$$

En particulier à T_a , nous avons $\sigma^* = 0$ et donc $\Delta H_o(T_a) = \Delta H_{oo}$

L'extrapolation des valeurs expérimentales de $\Delta H_o(T)$ jusqu'à $T = T_{ai}$ est illustré sur les figures (IV-XIII et IV-XIV), selon la méthode développée par K.Porzucek ¹⁹ Chap I . Il serait déraisonnable de conclure à une différenciation des valeurs de ΔH_{oo} entre réseaux de type I et III à partir de ces courbes. L'analyse de la composante enthalpique de la barrière confirme donc la non discrimination de la nature du diol, en bon accord avec les évolutions observées à basses températures de V_o et de ΔG_a .

Enthalpie (eV)

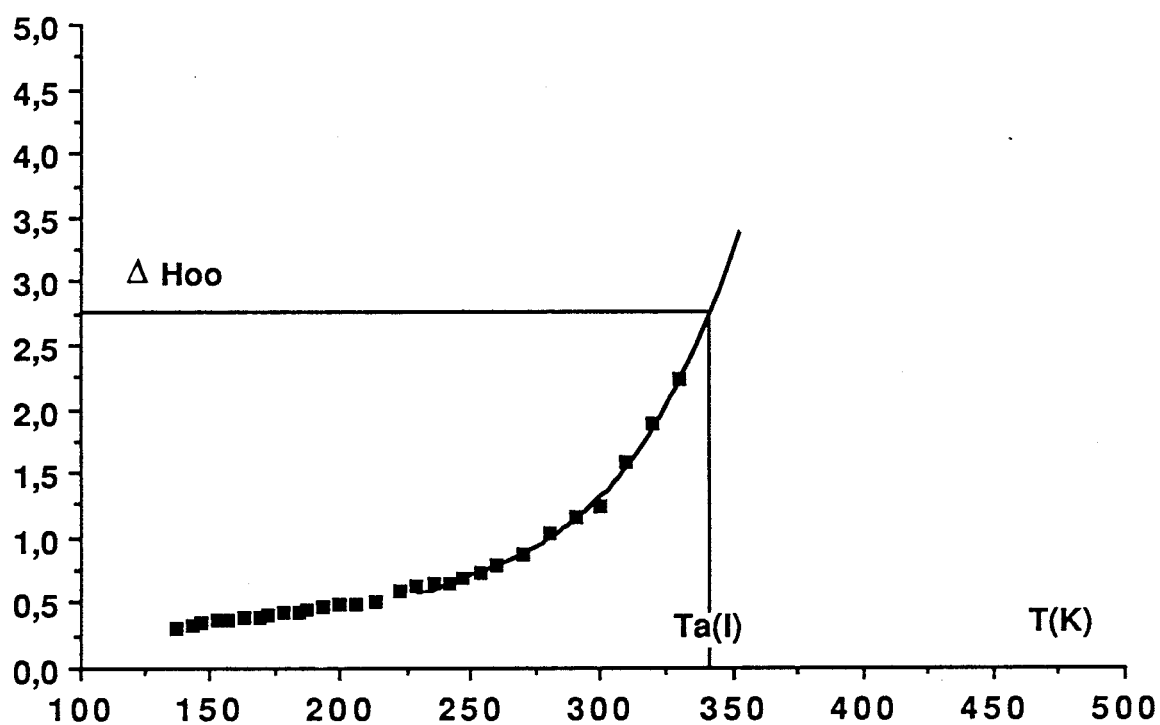


Fig. IV-XIII : Evaluation de l'énergie de barrière (Type I)

Enthalpie (eV)

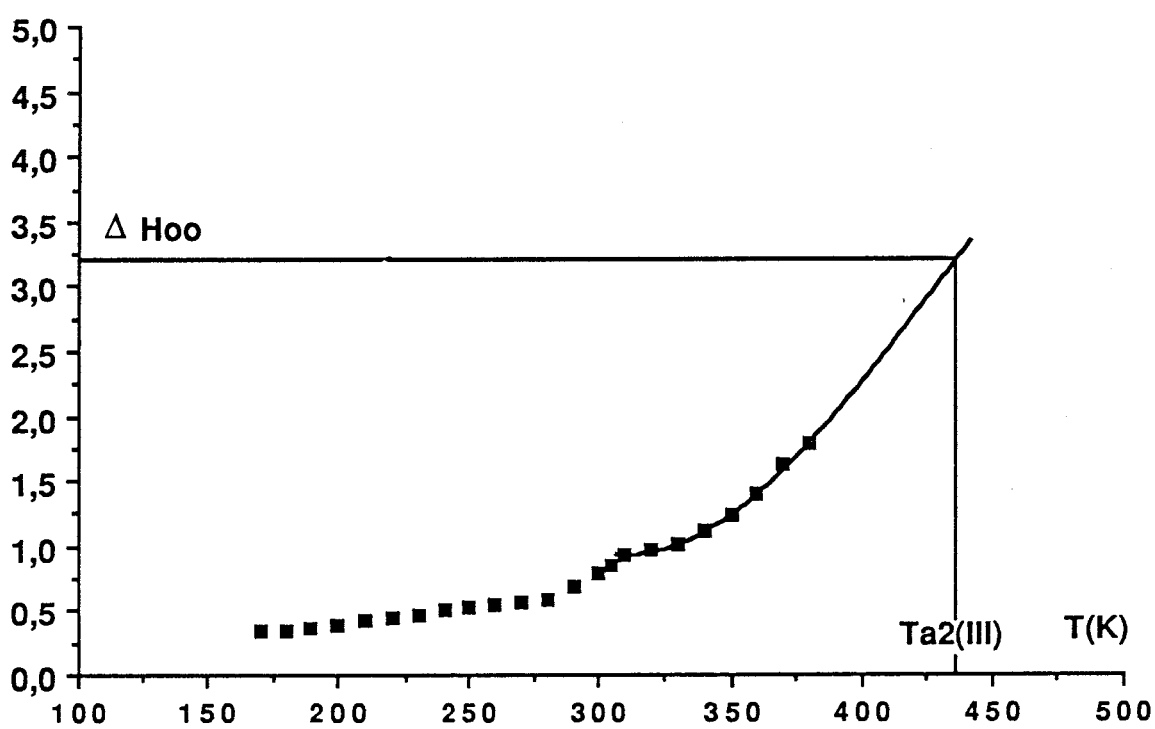


Fig. IV-XIV : Evaluation de la barrière d'énergie (type III)

4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de préciser les mécanismes régissant la déformation au seuil d'écoulement plastique de réseaux polyesters insaturés.

A basses températures et jusqu'à 250 K, le volume d'activation opérationnel (déterminé par essais de relaxation de la contrainte) est identique dans les trois réseaux. L'approche métallurgique de la déformation nous indique que dans cette gamme de températures, ce volume a la signification physique du volume élémentaire cisailé lors de l'événement de propagation du germe de cisaillement (variation linéaire de l'énergie libre d'activation avec la température). Ainsi, jusqu'à 250 K, la nature du glycol constitutif de la chaîne principale polyester des réseaux n'a pas d'influence notable sur l'événement élémentaire de propagation. La forte densité de points de réticulations, alliée à l'encombrement stérique important des groupements phényles de ces pontages styrènes contrôlent le mécanisme.

La divergence de V_0 observée dans le cas du réseau de type I à 340 K est liée à l'activation des mobilités moléculaires associées aux transitions β et α .

Dans le cas du réseau de type III, la singularité observée sur le volume d'activation à 310 K est corrélée à l'activation thermique des mobilités moléculaires de la transition γ (mouvement rotationnel des groupements phényles du polystyrène). Cela se traduit par une réorganisation de la structure des réseaux, et plus particulièrement par une diminution des contraintes internes élastiques à longues portées. La divergence observée à 440 K est associée, comme dans le cas précédent à l'activation des mobilités moléculaires liées aux transitions β et α . La déformation au seuil d'écoulement dans le réseau de type II est associé aux mêmes mécanismes.

Pour conclure, il est important de souligner ici l'excellente concordance entre des données dépendants d'une hypothèse sur les fréquences élémentaires de déformation (nature des mobilités moléculaires actives à V_{def}) et celles déduites directement de l'expérience (détermination des T_a à partir de la mesure de $V_0(T)$). Ce point conforte la validité de l'analyse thermodynamique et cinétique.

5. Bibliographie

- 1 X.CAUX-G.COULON-B.ESCAIG, Polymer, 29, (1988), 808
- 2 K.PORZUCEK-G.COULON-J.M.LEFEBVRE-B.ESCAIG, J. Mater. Sci., 24, (1989), 2533
- 3 J.L.FARVACQUE-J.CRAMPON-J.C.DOUKHAN-B.ESCAIG, Phys. Stat. Sol., 14, (1972), 623
- 4 J.HAUSSY-J.P.CAVROT-B.ESCAIG-J.M.LEFEBVRE, J. Polym. Sci., Pol. Phys. Ed., 18, (1980), 311
- 5 B.E.READ, Polymer, 22, (1981), 1580
- 6 R.F.BOYER, dans "Polymeric Materials. Relationship between structure and mechanical behaviour", American Soc. for Metals Baer and Ratcliffe Ed., (1974), 277
- 7 F.FERNAGUT-J.M.LEFEBVRE-B.ESCAIG, à paraître

CHAPITRE V

ETUDE DU COMPORTEMENT PREPLASTIQUE DES POLYESTERS INSATURES

1.	<u>Introduction</u>	88
2.	<u>Mesure directe de la consolidation dans le stade préplastique</u>	89
	<i>2.1. Principe</i>	<i>89</i>
	<i>2.2. Procédure expérimentale</i>	<i>90</i>
	<i>2.3. Méthode de dépouillement</i>	<i>91</i>
3.	<u>Analyse de l'essai de mesure directe du taux de consolidation plastique</u>	94
	<i>3.1. Comparaison entre K et K'</i>	<i>94</i>
	<i>3.2. Evolution comparée de K et K'</i>	<i>97</i>
4.	<u>Comportement préplastique des réseaux polyesters insaturés</u>	103
	<i>4.1. Comparaison des réseaux polyesters insaturés à température ambiante</i>	<i>103</i>
	<i>4.2. Influence de la température</i>	<i>105</i>
5.	<u>Comportement préplastique et rupture</u>	111
	<i>5.1. Essais de mécanique de la rupture</i>	<i>111</i>
	<i>5.2. Résultats</i>	<i>112</i>
	<i>5.3. Comportement préplastique et rupture</i>	<i>113</i>
6.	<u>Conclusion</u>	114
7.	<u>Bibliographie</u>	115

1 Introduction

Nous avons établi, dans les deux chapitres précédents, l'influence de l'architecture et des mobilités moléculaires sur le comportement au seuil de plasticité, c'est à dire lorsque les phénomènes de propagation sont majoritaires.

Les premiers stades de la déformation non élastique sont, eux, riches en informations sur la réponse de la structure des réseaux réticulés lors de la nucléation des germes de cisaillement. Nous avons déjà évoqué au chapitre II la caractérisation micromécanique de ce stade préplastique afin d'optimiser la cuisson de nos réseaux, à l'instar de travaux antérieurs au laboratoire.

Cette zone préplastique, ainsi que nous l'avons rappelé au chapitre I, se caractérise par un fort durcissement apparent, du fait de l'augmentation importante de la contrainte interne liée à cette nucléation. Plus que la contrainte interne elle-même, c'est la variation de cette dernière avec la déformation plastique qui est le paramètre important. C'est ce que nous appellerons le taux de consolidation plastique K , qui peut être défini comme suit :

$$K = \left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial \varepsilon_p} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p} = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p}$$

La nucléation d'une micro-zone cisailée contribuant pour une quantité e_o à la déformation non élastique totale, on peut écrire :

$$d\varepsilon_p = e_o dN$$

où dN traduit l'accroissement du nombre de défauts, et donc :

$$K = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p} = \frac{1}{e_o} \frac{d\sigma_i}{dN} = \frac{1}{e_o} \left(\frac{dN}{d\sigma_i} \right)^{-1}$$

L'aptitude du matériau à nucléer la déformation plastique est donc d'autant meilleure que K est faible. Le taux de consolidation plastique K permet ainsi d'établir une classification relative de matériaux eu égard à leur aptitude à la plasticité ¹³ **ChapI** ou, en liaison avec cette aptitude, de suivre l'évolution

relative de la structure ainsi que nous l'avons montré au chapitre II dans l'étude de l'influence du temps de post-cuisson et du taux de styrène.

Le formalisme original de Kubin ¹ et la procédure expérimentale associée ont été rappelés en annexe II. Cette procédure repose essentiellement sur des mesures de volumes d'activation par le biais d'essais de relaxation de la contrainte à des taux de déformation plastique donnés couplés à des essais de relaxation répétée de la contrainte qui mettent en évidence plus spécifiquement le durcissement. D'un point de vue expérimental, le fait de devoir recourir à deux échantillons différents pour obtenir une seule valeur de $K(\varepsilon_p)$ constitue un facteur négatif sur le plan de la dispersion des résultats; il est en effet difficile de s'assurer que les deux essais correspondent à des états structuraux strictement identiques et au même taux de déformation non élastique ε_p faible (en général, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$)

Bien que les étapes principales de cette méthode soient maintenant informatisées, celle-ci reste fastidieuse et nécessite le test d'un grand nombre d'échantillons. En outre, lors de la comparaison de deux matériaux, la mesure de K étant effectuée à un taux de déformation plastique déterminé, nous ne disposons pas d'informations globales sur l'évolution de K dans toute la zone préplastique moyennant un temps d'expérimentation raisonnable.

Ces constatations nous ont conduit, en collaboration avec P.François, ingénieur de recherche CNRS, à rechercher une méthodologie plus directe d'évaluation du stade préplastique.

2 Mesure directe de la consolidation dans le stade préplastique

2.1 Principe

Initialement, nous pensions réaliser un essai à vitesse de déformation plastique constante, afin de mesurer directement sur la courbe de déformation obtenue le taux de consolidation plastique. En effet, $\dot{\varepsilon}_p = \text{cste}$ dans la zone préplastique signifie, d'après la relation (I-1) du chapitre I que $\sigma^* = \text{cste}$. Le durcissement enregistré provient alors exclusivement de l'augmentation de la contrainte interne avec la déformation plastique. On a dans ce cas $d\sigma_a = d\sigma_i$ et:

$$\frac{d\sigma_a}{d\varepsilon_p} = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p} = K.$$

Cependant, compte tenu de l'ordre de grandeur des vitesses de déformation plastique (10^{-6} s^{-1}) dans cette zone et de la grande précision requise dans la mesure de K , il s'est vite avéré techniquement impossible de réaliser ce type d'essai. Nous avons alors décidé d'adopter un essai classique de déformation à vitesse de déformation totale constante en mesurant le même paramètre $\frac{d\sigma_a}{d\varepsilon_p}$ et en essayant, à posteriori, de quantifier l'erreur commise par rapport à l'essai idéal à ε_p constant ou $d\sigma_a = d\sigma_i$.

Nous allons, dans ce qui suit, tenter d'apprécier la validité de la mesure de $\frac{d\sigma_a}{d\varepsilon_p}$ comme paramètre caractéristique de la consolidation plastique. Nous disposerons alors d'une nouvelle méthode d'obtention d'informations (que nous appellerons dans la suite de ce mémoire méthode directe) quant à la relation entre structure et comportement préplastique du matériau.

2.2 Procédure expérimentale

Les essais sont conduits sur une machine de déformation de type Instron pilotée par un ordinateur grâce à une interface IEEE. Tous les paramètres de l'expérience sont déterminés en temps réel au cours de l'essai et les résultats stockés dans un fichier logique.

Des montages de déformation spéciaux ont été mis au point pour réaliser ce type d'essai. Un soin particulier a été apporté à la rigidité de ces montages pour lesquels tout comportement non linéaire des pièces de transmission des efforts a dû être évité.

L'ordinateur de pilotage reçoit de la machine de déformation trois types de données : force, déformation totale de l'échantillon et le temps écoulé depuis le début de l'essai. Le module élastique est déterminé par une régression linéaire établie entre la contrainte appliquée et la déformation totale de l'échantillon. Il est pris comme étant la valeur maximale de la pente de cette courbe. Une fois établi le module élastique au cours des premières minutes de

l'essai, la déformation plastique peut être calculée par la relation $\varepsilon_p = \varepsilon_T - \varepsilon_{el}$, ε_{el} étant obtenu à partir du module précédemment calculé.

Deux régressions linéaires respectivement entre la contrainte et le temps et la déformation plastique et le temps permettent de calculer en permanence $d\sigma_a/dt$ et $d\varepsilon_p/dt$. De ces deux valeurs, on tire un taux de consolidation plastique $K' = \frac{d\sigma_a}{dt} / \frac{d\varepsilon_p}{dt}$. Toutes les régressions sont faites sur un intervalle de temps de 30 secondes, c'est à dire sur 100 acquisitions environ.

2.3 Méthode de dépouillement

Les données brutes exploitées en temps réel par l'ordinateur lors de l'expérience présentent plusieurs inconvénients :

- Elles intègrent l'"herbe" électronique qui, dans certains cas, peut être importante.
- Le taux de consolidation plastique n'est pas représentatif de la déformation plastique à laquelle il est associé, puisqu'il nécessite d'un calcul de régression sur un temps de 30 secondes.

Pour ces raisons, tous les paramètres de l'expérience sont recalculés à partir des données brutes stockées sur disquette (cf figure (V-1)).

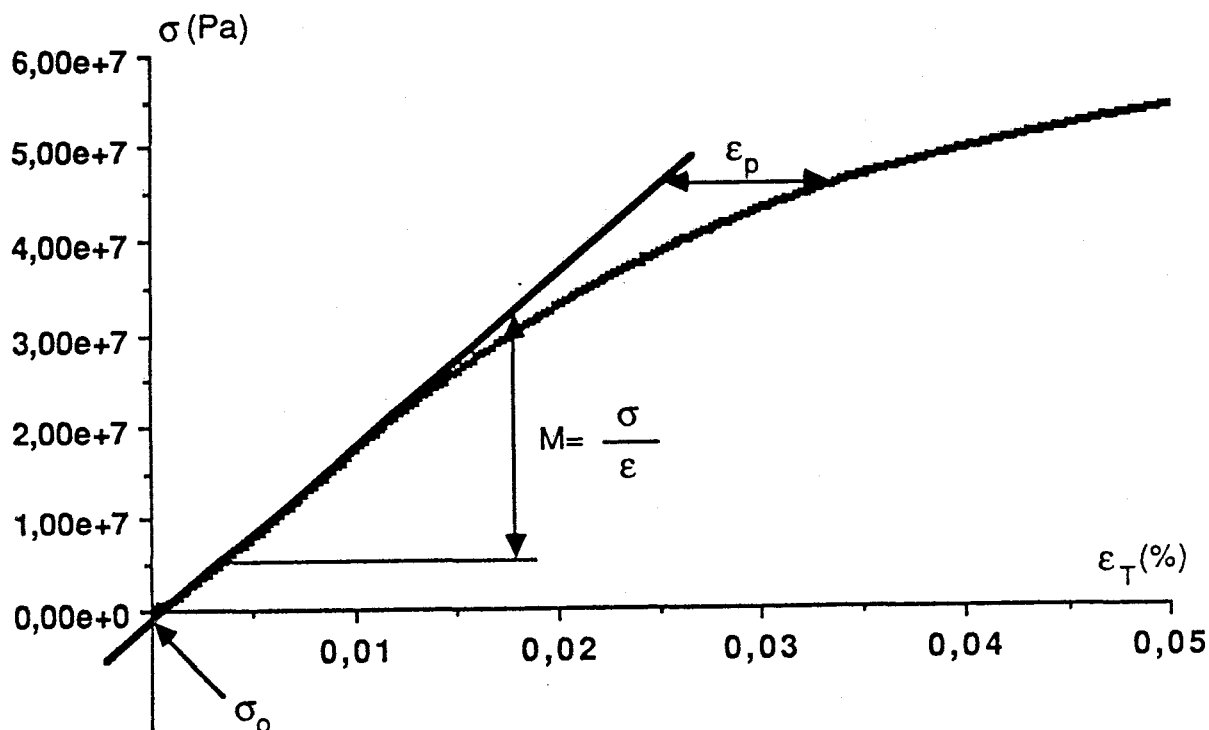


Fig. V-1 : Méthode de dépouillement des essais de déformation

-Le module élastique est déterminé comme étant la pente la plus importante de la courbe contrainte-déformation

-La déformation plastique est calculée à partir de la formule :

$$\varepsilon_p = \varepsilon_t - \frac{(\sigma_a - \sigma_0)}{M}$$

-Entre 0.05 et 1% de déformation plastique, la courbe représentant l'évolution de la contrainte appliquée en fonction du temps est ajustée par un polynôme de degré 3, dont la dérivée par rapport au temps est ensuite calculée.

-La vitesse de déformation plastique est tirée de la dérivée par rapport au temps de l'expression précédente soit :

$$\dot{\varepsilon}_p = \dot{\varepsilon}_t - \frac{\dot{\sigma}}{M}$$

-Le taux de consolidation plastique direct est déterminé comme :

$$K' = \frac{\dot{\sigma}}{\dot{\varepsilon}_p}$$

L'accord entre les données brutes du calcul en temps réel et celles recalculées par la méthode précédente est correct sauf aux très faibles déformations plastiques (jusqu'à 0.1%) où les mesures brutes sont entachées d'une plus grande imprécision pour les raisons évoquées précédemment.

Dans la suite de ce mémoire, tous les résultats présentés ont été obtenus par dépouillement à posteriori des essais. Il faut cependant souligner que pour des essais "de routine", la prise en compte des résultats obtenus en temps réel reste justifiée.

Les premiers essais ont eu pour but de tester la reproductibilité des résultats. Pour ce faire, plusieurs expériences ont été réalisées sur différents produits dans une large gamme de températures et de vitesses. Une

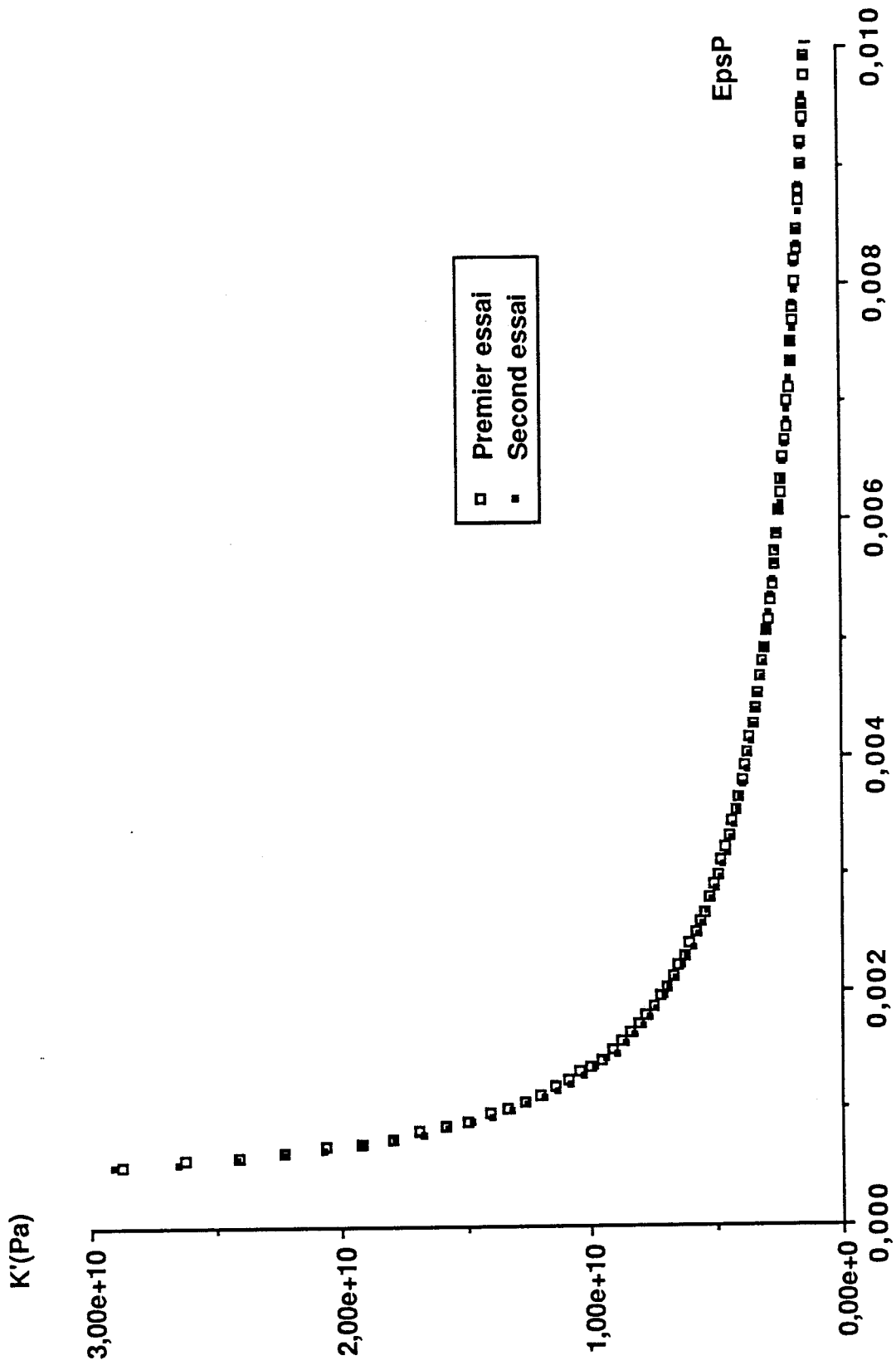


Fig. V-II : Exemple de reproductibilité des résultats (type III, 0.020 mm/mn, 20°C)

illustration des résultats obtenus est donnée sur la figure (V-II). Dans tous les cas, la reproductibilité s'est avérée excellente (dispersion < 2%).

3 Analyse de l'essai de mesure directe du taux de consolidation plastique

3.1 Comparaison entre K et K'

Nous avons vu que : $K' = \left(\frac{d\sigma_a}{d\varepsilon_p} \right)_{\dot{\varepsilon}_T}$ (V-1)

Etant donné que : $\sigma_a = \sigma_i(\varepsilon_p) + \sigma^*(T, \dot{\varepsilon}_p)$

Nous avons :

$$K' = \frac{d}{d\varepsilon_p}(\sigma_i(\varepsilon_p) + \sigma^*(T, \dot{\varepsilon}_p)) = \frac{d\sigma_i(\varepsilon_p)}{d\varepsilon_p} + \left(\frac{d\sigma^*(T, \dot{\varepsilon}_p)}{d\varepsilon_p} \right)_{\dot{\varepsilon}_T}$$

soit : $K' = K + \left(\frac{d\sigma^*(T, \dot{\varepsilon}_p)}{d\varepsilon_p} \right)_{\dot{\varepsilon}_T}$ (V-2)

Le paramètre K' intègre donc une information parasite, à savoir la variation de la contrainte effective avec la déformation plastique. Au seuil d'écoulement plastique, à ε_p constant, ce terme vaut zéro. Il n'en est pas de même dans le stade préplastique où ε_p varie en fonction du taux de déformation non élastique ε_p . L'équation (V-2) se développe alors de la façon suivante :

$$K' = K + \left(\frac{\partial \sigma^*(T, \dot{\varepsilon}_p)}{\partial \dot{\varepsilon}_p} \right)_T \left(\frac{d\dot{\varepsilon}_p}{d\varepsilon_p} \right)_{\dot{\varepsilon}_T}$$

à température constante.

Introduisant le volume d'activation opérationnel :

$$V_o = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_p}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \sigma_i}$$

l'équation précédente se réécrit sous la forme :

$$K' = K + \frac{kT}{V_o} (\dot{\epsilon}_p)^{-1} \left(\frac{d\dot{\epsilon}_p}{d\epsilon_p} \right) \dot{\epsilon}_T \quad (V-3)$$

Or, dans la zone pré-plastique, le volume d'activation accessible expérimentalement est entaché de l'effet de durcissement (cf annexe II) :

$$V_{\text{exp}} = V_o \left(1 + \frac{K}{M} \right) \quad \text{soit :} \quad V_o = \frac{V_{\text{exp}}}{\left(1 + \frac{K}{M} \right)}$$

En reportant cette valeur de V_o dans l'expression (V-3), nous obtenons :

$$K' = K + \frac{kT}{V_{\text{exp}}} \left(1 + \frac{K}{M} \right) (\dot{\epsilon}_p)^{-1} \left(\frac{d\dot{\epsilon}_p}{d\epsilon_p} \right) \dot{\epsilon}_T$$

D'où :

$$K = \frac{d\sigma_j(\epsilon_p)}{d\epsilon_p} = \frac{K' - \overset{\nearrow}{\frac{kT}{V_{\text{exp}}}} (\dot{\epsilon}_p)^{-1} \left(\frac{d\dot{\epsilon}_p}{d\epsilon_p} \right) \dot{\epsilon}_T}{1 + \frac{kT}{MV_{\text{exp}}} (\dot{\epsilon}_p)^{-1} \left(\frac{d\dot{\epsilon}_p}{d\epsilon_p} \right) \dot{\epsilon}_T} \quad (V-4)$$

Les flèches disposées au dessus des termes du facteur correctif indiquent leur sens de variation lorsque ϵ_p croît.

L'influence de la vitesse de déformation totale et donc, dans une moindre mesure, de la vitesse de déformation plastique a été examinée à partir de plusieurs essais réalisés pour des vitesses de traverse de 5, 10, 20, 50, 100 $\mu\text{m}/\text{mn}$ (soit des vitesses de déformation de respectivement : $7.6 \cdot 10^{-6}$, $1.5 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-5}$ et $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Certaines de ces courbes sont reportées sur la figure (V-III). On constate que K' est invariant dans la gamme de vitesse explorée, ce qui indique qu'en fonction de ϵ_p les évolutions des différents termes correctifs se compensent.

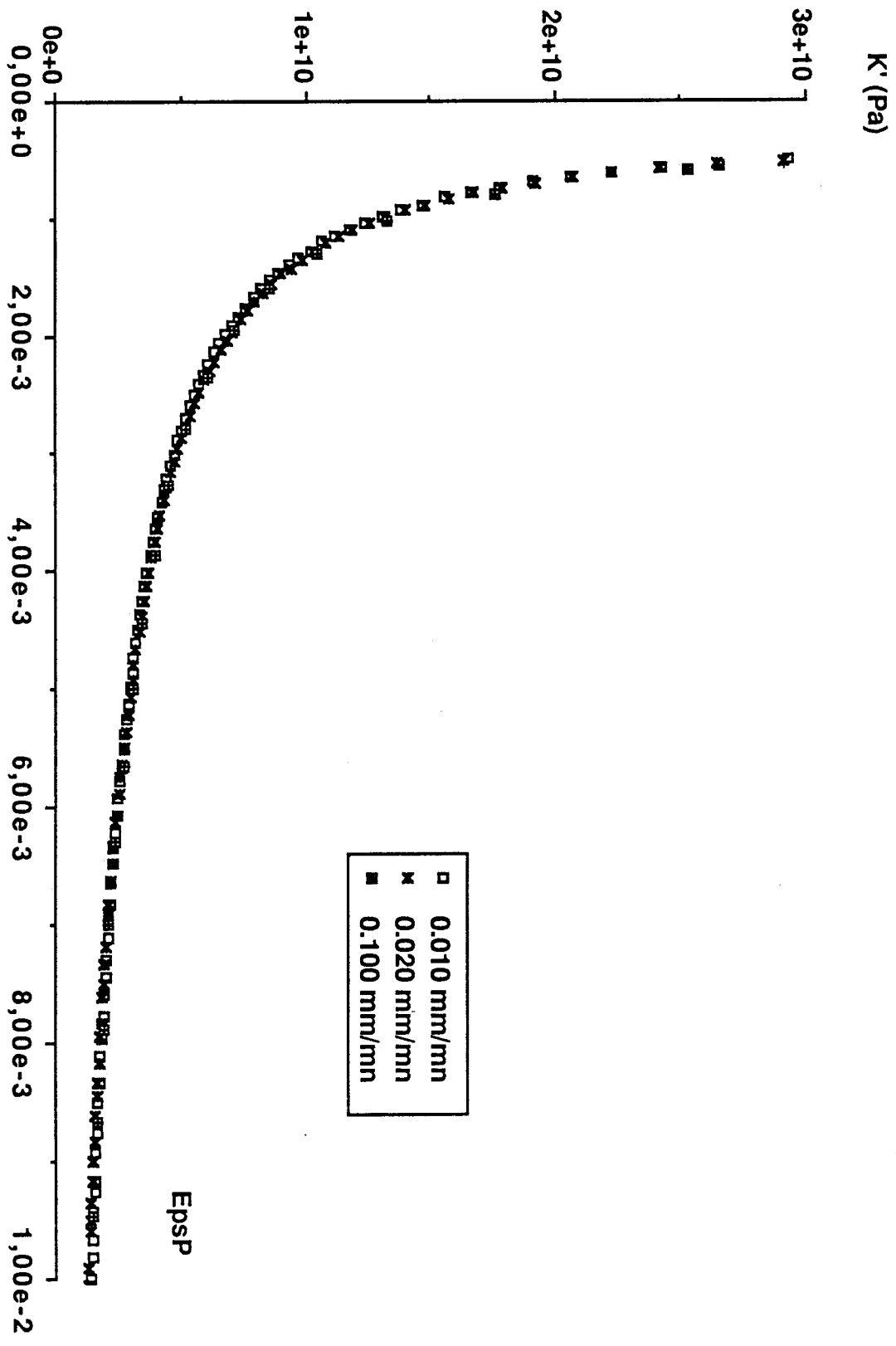


Fig. V-III : Influence de la vitesse de déformation (type III)

L'application de la correction à un essai donné est assez lourde puisqu'elle requiert l'obtention de volumes de relaxation tout le long de la courbe de déformation. Nous l'illustrerons au paragraphe suivant avec pour objectif d'évaluer la validité du nouveau paramètre.

3.2 Evolution comparée de K et K'

La détermination du facteur correctif de l'équation (V-4) a été entreprise pour les réseaux polyesters insaturés de type I et III. Les valeurs des volumes d'activation opérationnels sont déduites d'essais de relaxation de la contrainte le long de la courbe contrainte-déformation pour des taux de déformation plastique variant de 0.05 à 0.25%. Les résultats obtenus sont reportés figure.(V-IV)

Dans les deux cas, le facteur correctif varie de 50 à 30% à déformation plastique croissante et reste identique pour les deux matériaux à une déformation plastique donnée. Ainsi, le classement des matériaux suivant leurs valeurs de K' est identique à celui effectué d'après leurs valeurs de K obtenu par correction du K'. Ceci a été vérifié sur d'autres produits tels que résines époxydes et alliages PMMA-Elastomère.

La procédure expérimentale qui mène à l'obtention de K' repose sur un dépouillement particulier de la courbe contrainte-déformation. Nous obtenons donc une valeur de ce paramètre tout le long de la courbe. Il convient de fixer le domaine de validité en ϵ_p pour la mesure de K'.

Avant 0.05%, l'imprécision sur les mesures est trop importante pour pouvoir obtenir un K' fiable. La borne inférieure de validité de la mesure sera donc prise à 0.05%.

D'autre part, nous observons qu'au delà de 1%, K' ne varie pratiquement plus avec la déformation, preuve qu'à partir de cette valeur, la propagation des germes de cisaillement n'est plus négligeable vis à vis de leur nucléation (le comportement du matériau se rapproche de plus en plus d'un état d'écoulement).

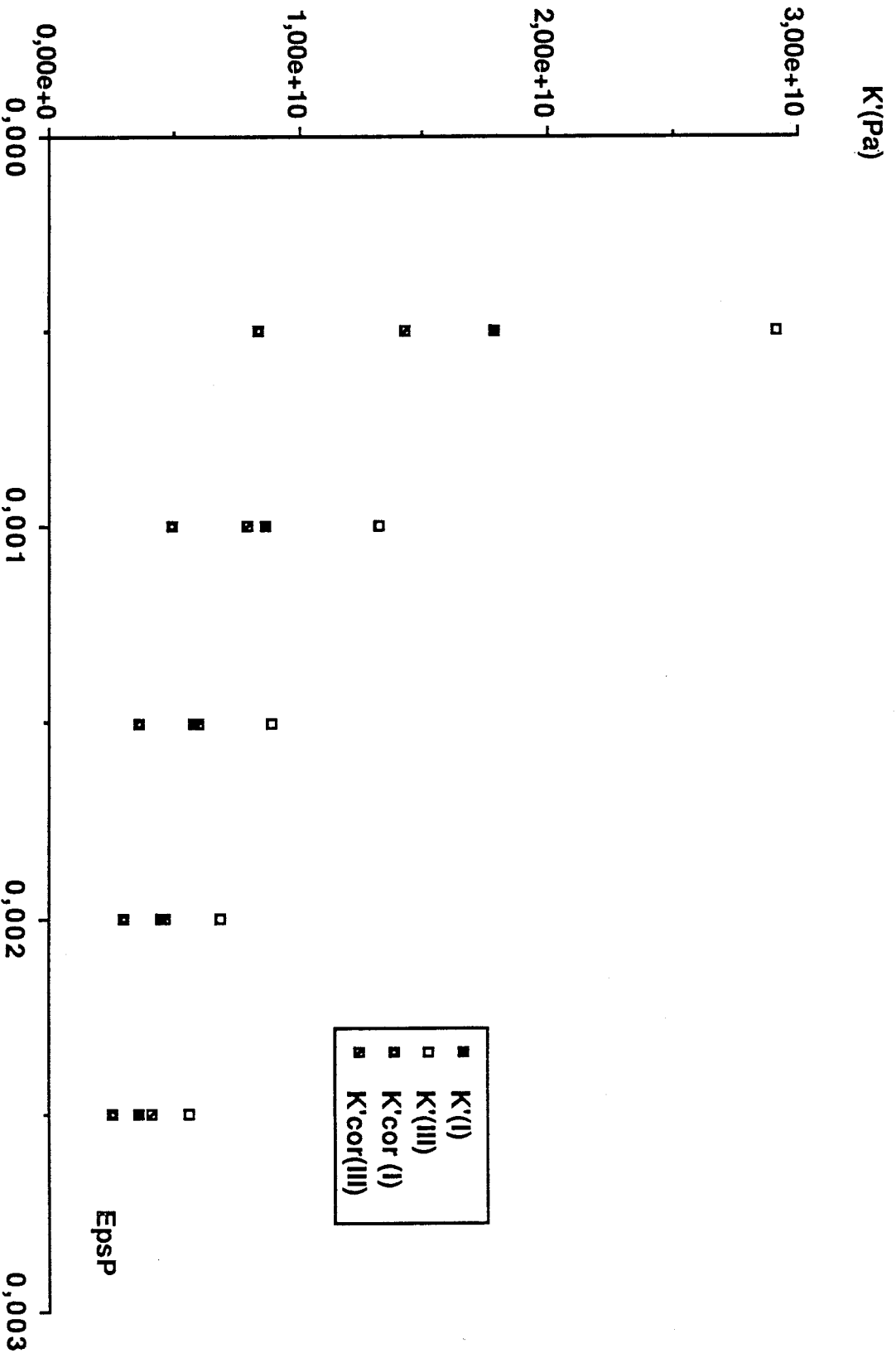


Fig. V-IV : Correction des valeurs de K'



En conséquence, nous nous intéressons à l'évolution de K' pour des déformations plastiques comprises entre 0.05 et 1%. D'autre part, des études antérieures au laboratoire ont montré que le taux de consolidation plastique K se devait de varier comme l'inverse du taux de déformation plastique ². En effet, dans la zone préplastique, la propagation est négligeable. Ainsi, tout incrément de déformation plastique entraîne la nucléation de germes de cisaillement supplémentaires qui contribuent chacun en moyenne à une déformation ϵ_0 , soit :

$$d\epsilon_p = \epsilon_0 dN \quad (V-5)$$

De plus, si l'on suppose que la loi de multiplication des défauts est exponentielle, on a :

$$dN = Nd\sigma \quad (V-6)$$

où N est le nombre de défauts déjà créés pour la contrainte σ à une vitesse de déformation plastique donnée.

Cela donne la loi de nucléation :

$$N = N_0 \exp(B\sigma) \quad (V-7)$$

où N_0 = nombre de défauts pré-existant dans le matériau et B = constante de nucléation indépendante de la contrainte

Si l'on reporte cette équation dans l'expression de K :

$$K = \frac{d\sigma_i}{d\epsilon_p} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_p} \right)_{\dot{\epsilon}_p, T} = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\partial N}{\partial \sigma} \right)^{-1} \dot{\epsilon}_p, T \quad (V-8)$$

on obtient :

$$K = \frac{1}{B\epsilon_p} \quad (V-9)$$

Ainsi, K doit varier inversement à la déformation plastique dans le stade préplastique. Le problème est maintenant de pouvoir rapporter B à des quantités

expérimentales pourvues de sens physique. A partir des équations (V-8) et (V-9), on a :

$$K = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p} = \frac{1}{B\varepsilon_p} = \frac{\sigma_B}{\varepsilon_p}$$

en posant $\frac{1}{B} = \sigma_B$ (homogène à une contrainte)

Ce qui donne :

$$d\sigma_i = \sigma_B \frac{d\varepsilon_p}{\varepsilon_p}$$

d'où, en intégrant entre deux déformations plastiques données :

$$\sigma_i(\varepsilon_{p2}) - \sigma_i(\varepsilon_{p1}) = \sigma_B \ln \left(\frac{\varepsilon_{p2}}{\varepsilon_{p1}} \right) \quad (V-10)$$

On peut ainsi énoncer que σ_B , qui représente la pente de variation de K avec $\frac{1}{\varepsilon_p}$, correspond à l'amplitude de variation de la contrainte interne avec la déformation plastique. Supposons deux matériaux notés 1 et 2 tels que $\sigma_B(1) > \sigma_B(2)$. Alors l'aptitude du matériau 2 à la plasticité est plus forte que celle du matériau 1. D'autre part, la variation de la contrainte interne dans le matériau 1 est plus importante que dans le matériau 2.

La figure (V-V) montre un exemple de représentation de K' en fonction de l'inverse de la déformation plastique. Nous voyons sans ambiguïté que cette variation est elle aussi linéaire. Au stade actuel de la mise au point de ce nouveau paramètre, nous constatons donc que :

- La classification relative des matériaux est identique à celle déduite du paramètre K obtenu par correction de K' par la formule (V-4). (des mesures effectuées sur les mêmes matériaux du K_{relax} (réalisée selon le formalisme de l'annexe II) donnent les mêmes tendances).
- K' présente également une variation en inverse de la déformation plastique, variation prévue pour le paramètre $\frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p}$.

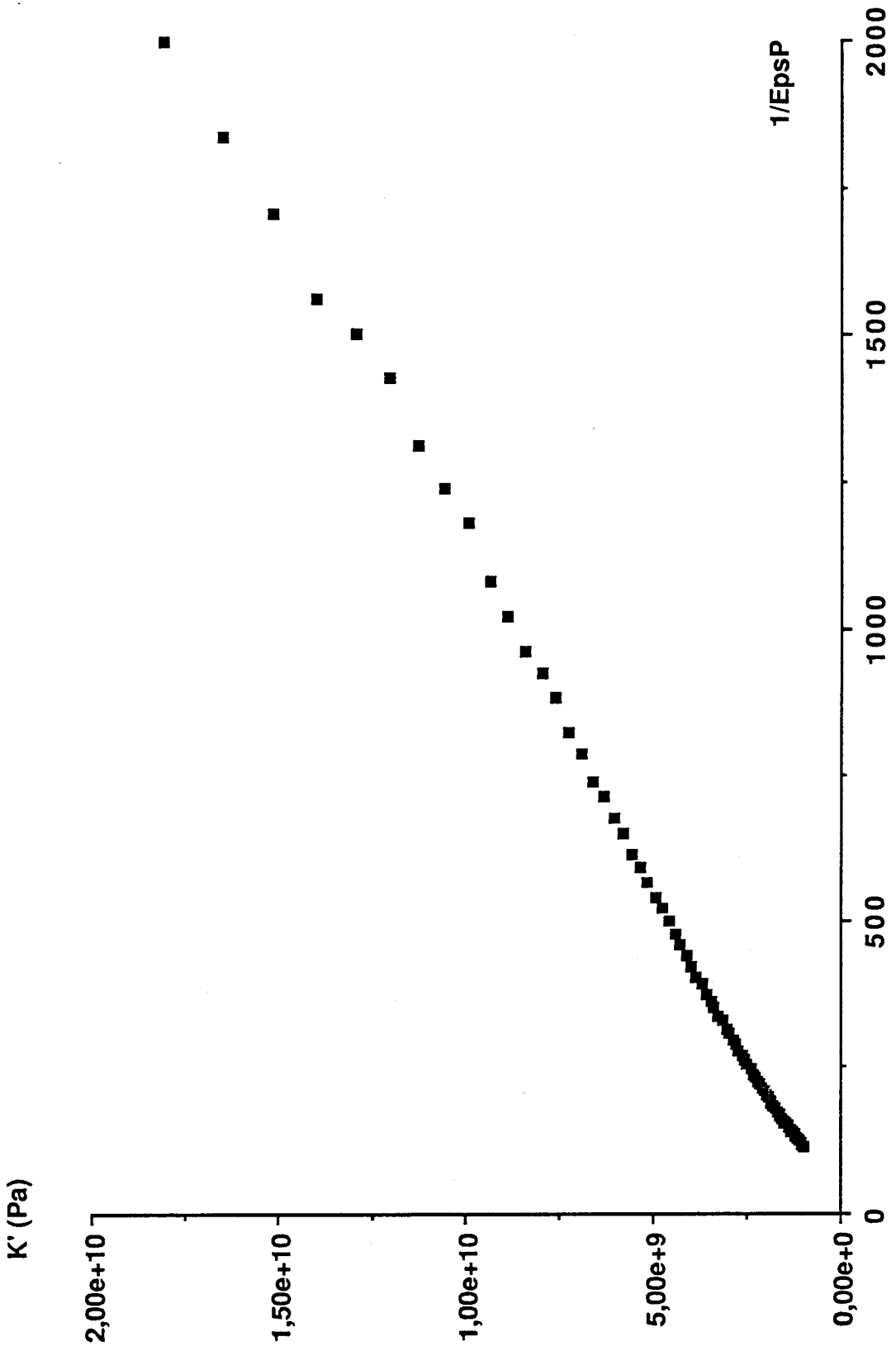


Fig. V-V : Exemple de variation de K' en 1/EpsP (type I, 0.020 mm/mn, 20°C)

En conséquence, ce paramètre K' s'avère être un instrument fiable pour la comparaison de l'aptitude à la plasticité de deux matériaux donnés et nous comparons nos réseaux polyesters par ce biais dans la suite de notre travail.

Note :

La comparaison directe entre les deux méthodes est illustrée dans le tableau (V-A) où nous présentons les valeurs de K' , K'_{cor} et K_{relax} (obtenu par essai de relaxation de la contrainte) pour $\varepsilon_p = 0.10\%$ dans les réseaux de type I et III. L'écart constaté entre les valeurs supposées de $d\sigma_i/d\varepsilon_p$ (K'_{cor} et K_{relax}) est de l'ordre de 25%. La poursuite de cette étude devrait permettre d'élucider la raison de ce désaccord. On peut déjà mentionner que la mesure réalisée par essais de relaxations successives de la contrainte est sensible à des phénomènes de recuits structuraux qui ont pour effet un relâchement de la contrainte interne pendant la durée de l'essai, contrairement au caractère plus "instantané" de l'essai direct. Cette évolution affecte principalement la détermination du terme V_0K/M (cf. équation (AII-4) de l'annexe II). Sa diminution apparente entraîne une sous estimation de K_{relax} .

	K' (Pa)	K (Pa) _{cor}	K (Pa) _{rel}
Type I	8.7e9	4.9e9	3.4e9
Type III	13.2e9	7.9e9	6.5e9

Tableau V-A : Comparaison des différentes valeurs de K
déformation plastique = 0.10%

4 Comportement préplastique des réseaux polyesters insaturés

4.1 Comparaison des réseaux polyesters insaturés à température ambiante

Les mesures de K' ont été réalisées pour les trois réseaux à température ambiante et pour une vitesse de traverse de 0.02 mm/mn. Ces résultats sont reportés sur la figure.(V-VI). Nous voyons que, pour toute la gamme de déformation étudiée, le K' du réseau de type III reste supérieur à celui du réseau de type I. Le comportement du réseau de type II est intermédiaire, mais plus proche de celui de type I.

Examinons tout d'abord le cas des réseaux de type I et III. Deux éléments jouent en faveur d'une nucléation plus aisée dans le réseau de type I :

- A l'échelle de la mésostructure, le pourcentage de doubles liaisons résiduelles est de 29% dans le type I contre 23% dans le type III, auquel cas, le facteur K' décèle l'influence du degré de réticulation (nucléation plus aisée dans le réseau le moins réticulé).
- Au niveau de la structure chimique locale, on peut suspecter que les distorsions impliquant le motif DEG plus flexible induisent une énergie de faute d'accolement γ inférieure à celle rencontrée en présence du motif PG. En outre, les mobilités $\gamma + \beta$ commencent à être actives dans le type I dans la gamme de température explorée. L'impossibilité à ce jour de réaliser des essais à basse température ne permet pas de privilégier l'un ou l'autre facteur sur cette seule comparaison.

Il est intéressant de reconsidérer le problème dans la confrontation type II-type III. Nous avons vu au chapitre II que le taux de doubles liaisons résiduelles est identique (23%) pour les deux réseaux. On ne différencie donc pas le degré de réticulation. Dès lors, quelle variation microstructurale distingue leurs réponses préplastiques?

Contrairement à la comparaison type I-type III, à la fréquence élémentaire de déformation, les deux matériaux sont dans un stade d'isomobilité moléculaire. Nous en déduisons que l'écart significatif observé

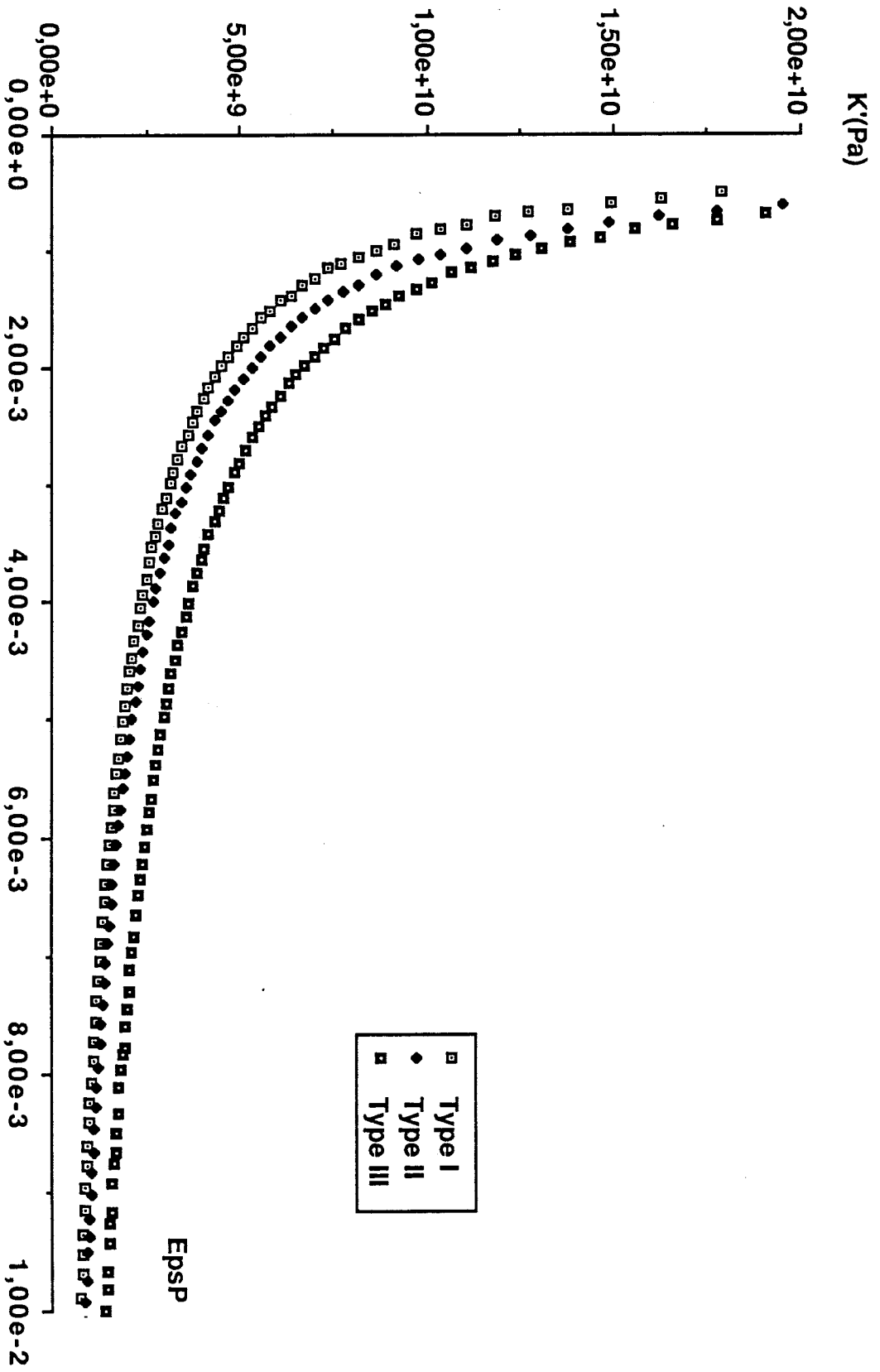


Fig. V-VI : Variation de K' pour les trois produits (20°C)

sur K' peut être associé à la différence de flexibilité des réseaux (ceci entraîne des fautes d'accolement moléculaire différentes et est confirmé par l'allure des courbes $\sigma_y = f(T)$ de la figure (IV-III) : évolution parallèle en température à niveau de contrainte interne différent).

Cette proposition, qui nécessiterait confirmation par des essais à température inférieure à 250 K implique que cette flexibilité se manifeste uniquement au stade de la nucléation de la plasticité, le phénomène de propagation étant contrôlé par la forte densité du réseau.

4.2 Influence de la température

Des essais ont été réalisés entre 290 et 400 K sur les réseaux de type I et III. Les résultats obtenus pour le facteur K' sont discutés en faisant l'hypothèse qu'ils sont bien représentatifs de l'évolution en température de $d\sigma_y/d\varepsilon_p$ dans le stade préplastique.

Les figures (V-VII) et (V-VIII) illustrent l'évolution de K' avec ε_p et T pour les deux réseaux. La discrimination du facteur K' est excellente pour ε_p compris entre 10^{-3} et $3 \cdot 10^{-3}$. La représentation $K' = f(1/\varepsilon_p)$ est présentée sur les figures (V-IX) et (V-X). Aucune déviation n'est observée par rapport au comportement linéaire dans toute la gamme de températures. La valeur des pentes de ces droites est reportée sur la figure (V-XI) en fonction de la température.

Si l'on se réfère à l'équation (V-10) du paragraphe 3-2, cette figure compare l'évolution avec la température de σ_B pour les deux réseaux. Dans toute la gamme de températures, la courbe du réseau de type I se situe en dessous de celui du réseau de type III, ce qui atteste d'une nucléation de la plasticité plus difficile dans ce dernier.

Un autre point important réside dans l'observation d'une singularité à 310 K dans la courbe du réseau de type III. Cet essai, totalement indépendant de la mesure de volumes d'activation au seuil d'écoulement, révèle également l'apparition de réorganisations structurales affectant σ_i .

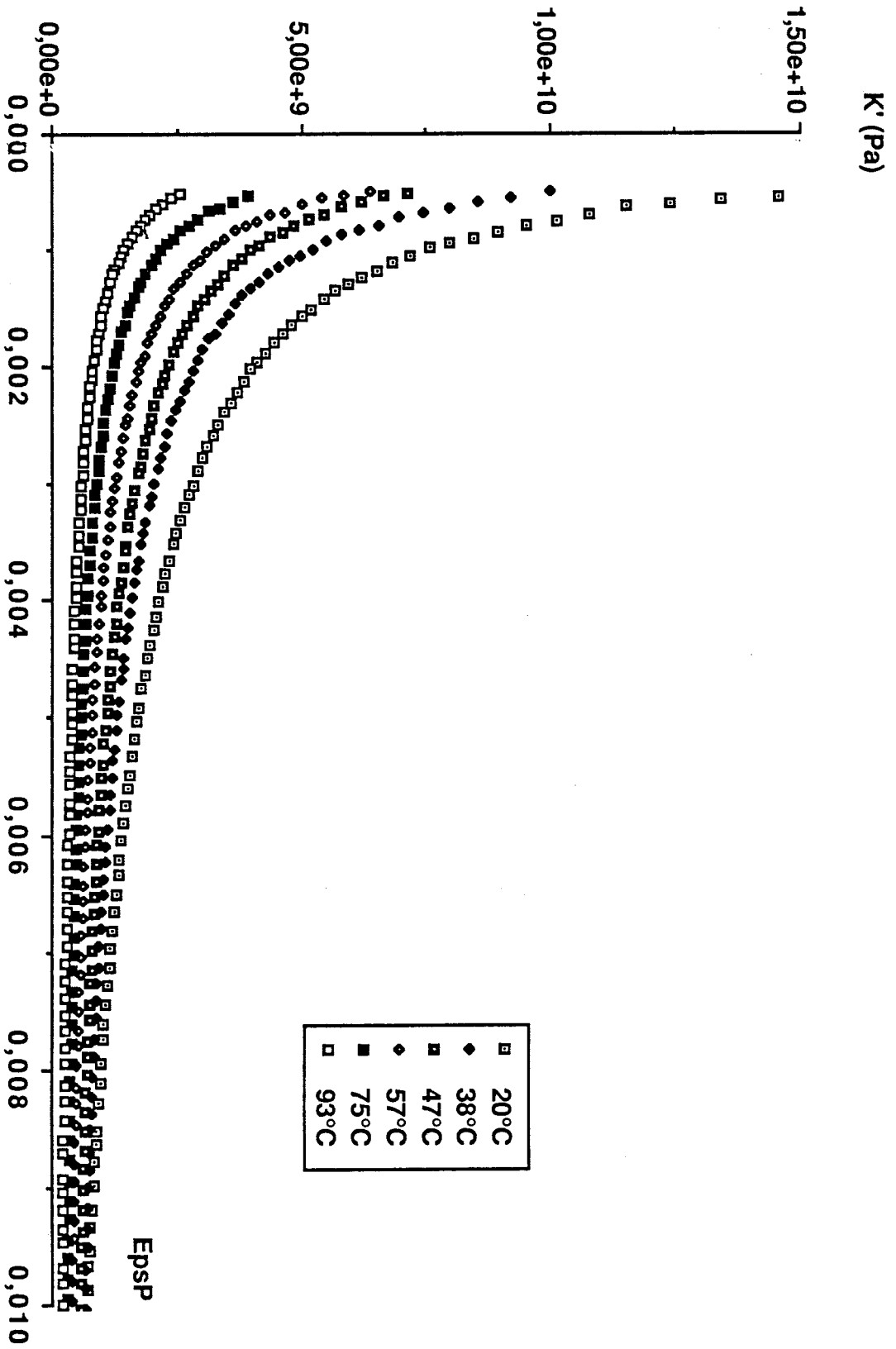


Fig. V-VII : Evolution de K' avec T (type I, 0.020 mm/mm)

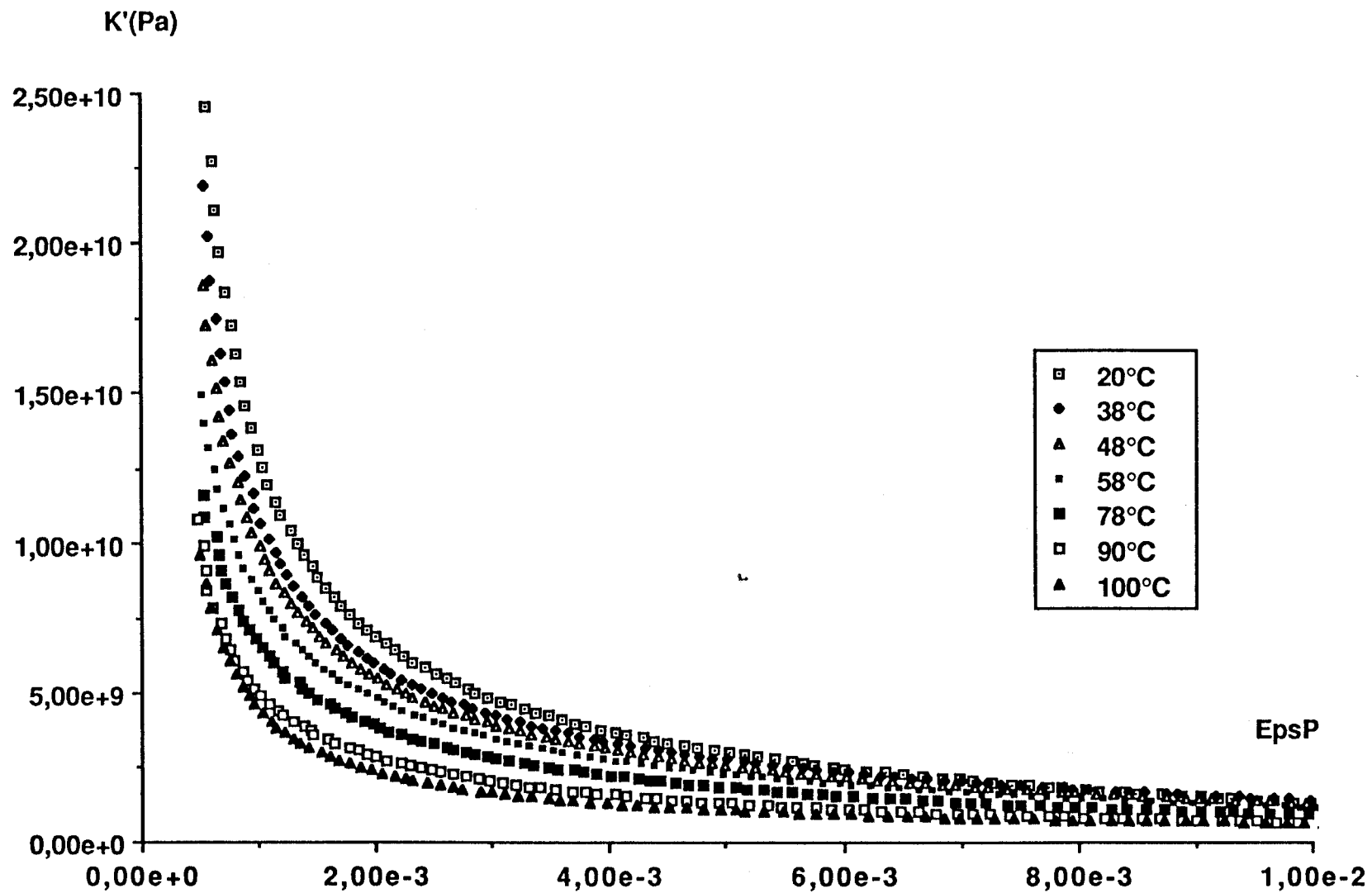


Fig. V-VIII : Variation de K' avec T (type III, 0.0020 mm/mn)

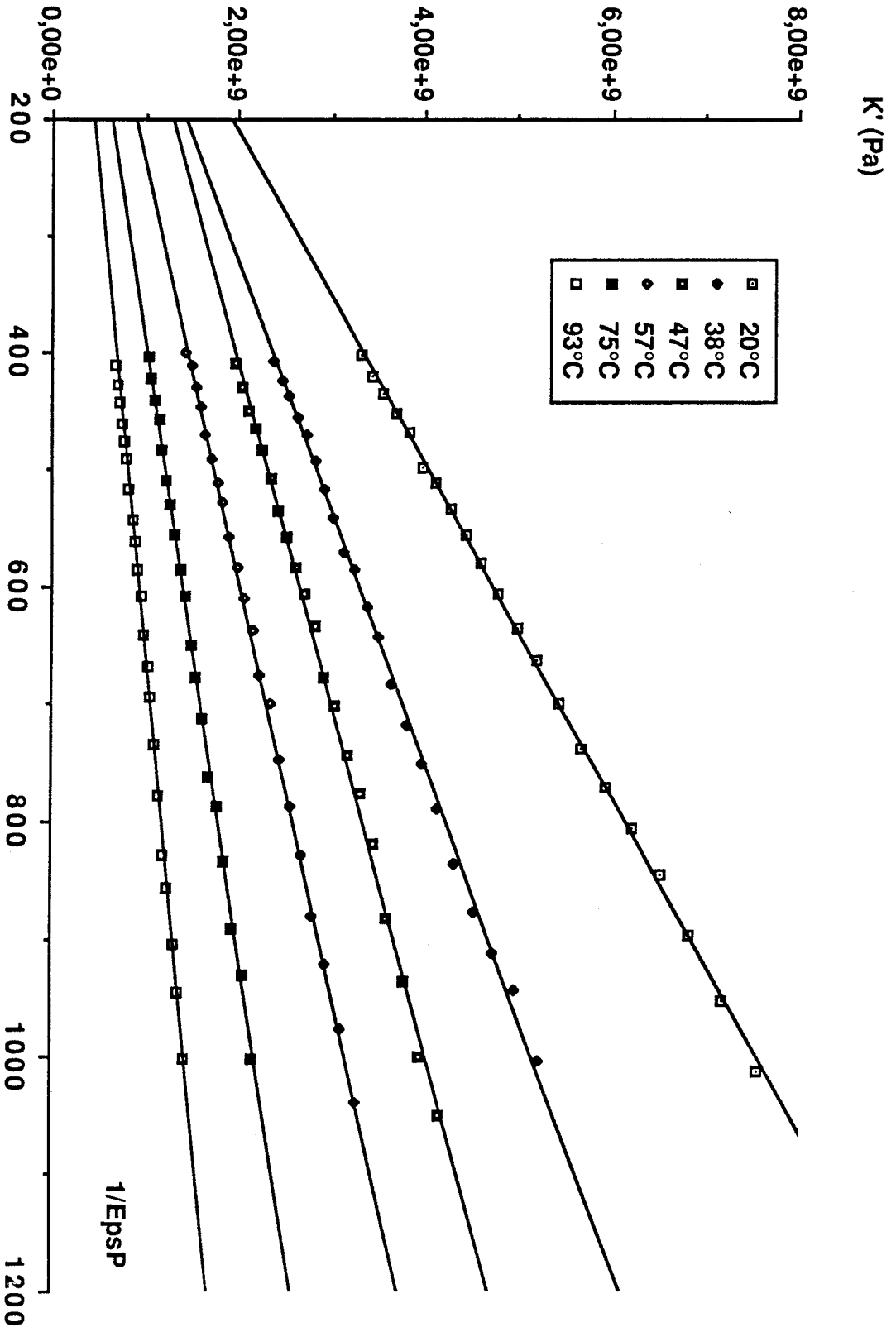


Fig. V-IX : Variation de K' en $1/E_{psP}$ avec T (type I, 0.020 mm/mm)

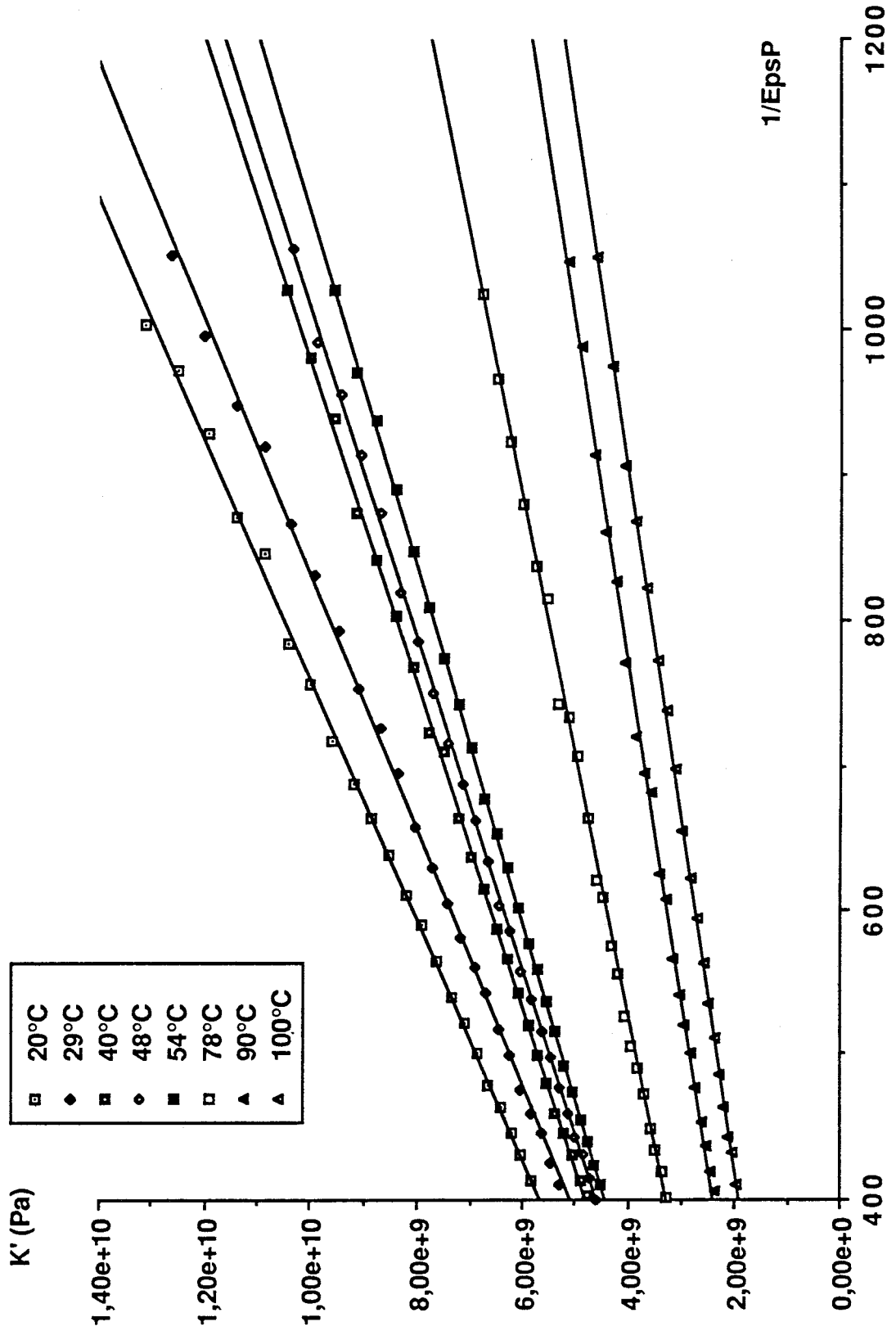


Fig. V-X : Variation de K' en fonction de $1/EpsP$ avec T (type III, 0.020 mm/mn)

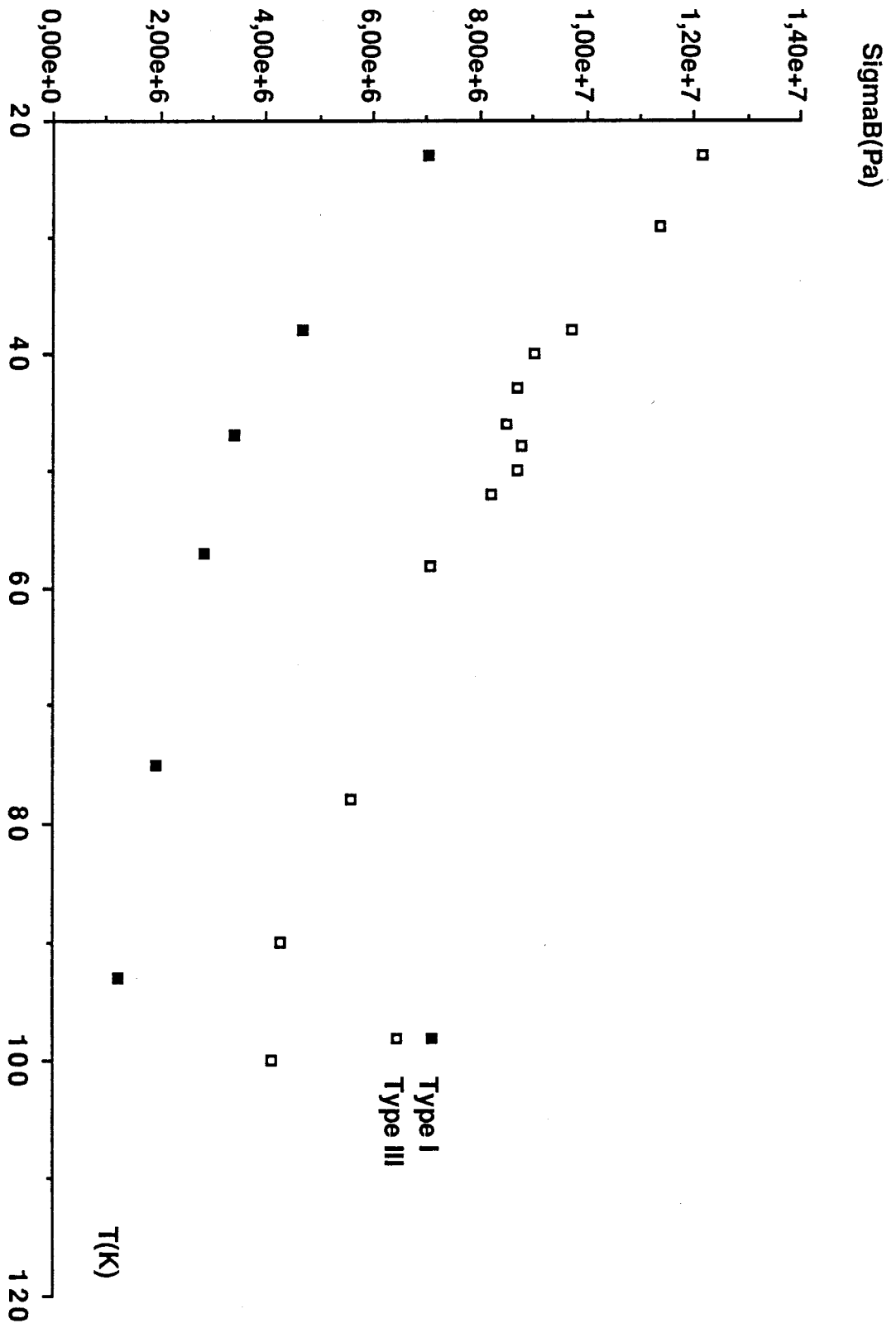


Fig. V-XI : Evolution de SigmaB avec T

Cette analyse en température du facteur K' dans le stade préplastique confirme le rôle de la transition γ dans l'évolution de σ_1 évoquée au chapitre IV.

5 Comportement préplastique et rupture

Des travaux récents au laboratoire en collaboration avec l'INSA de Lyon³ ont mis en évidence une corrélation entre évolution de l'aptitude à la plasticité et comportement à la rupture illustré par la variation du K_{1c} en fonction de la structure de systèmes époxydes chargés de billes de verre. L'observation d'une chute du facteur K (meilleure aptitude à la plasticité) a été associée à l'augmentation de K_{1c} .

Ceci nous a incité à examiner le comportement à la rupture des trois résines en collaboration avec C.WROTECKI au Centre de Recherche Nord de NORSOLOR.

5.1 Essais de mécanique de la rupture

Ces essais ont été réalisés en flexion trois points sur machine Schenk à la vitesse de déformation de 100 $\mu\text{m}/\text{mn}$. Les éprouvettes sont des barreaux parallélépipédiques de dimensions 60x10x10 mm avec une distance entre appuis de 40 mm. La profondeur d'entaille est de 3.5 mm. Les échantillons sont pré-entailés à la scie diamantée, l'entaille étant faite à la lame de rasoir sur une profondeur de l'ordre de 0.2 mm, ce qui donne un rayon de fond d'entaille de 10 à 20 μm .

La rupture intervient sans déviation apparente de la linéarité sur la courbe force-déplacement, ce qui permet de définir sans ambiguïté la contrainte critique σ_c . La rupture se fait en mode I, ce qui correspond à un mode d'ouverture.

Nous déduisons le facteur critique d'intensité de contrainte :

$$K_{1c} = \sigma_c Y \sqrt{a}$$

où Y est le facteur de forme associé à l'éprouvette de flexion et a est la profondeur d'entaille.

5.2 Résultats

La comparaison du comportement à la rupture des trois réseaux est présenté en figure (V-XII) dans la gamme de température $220 < T < 400$ K.

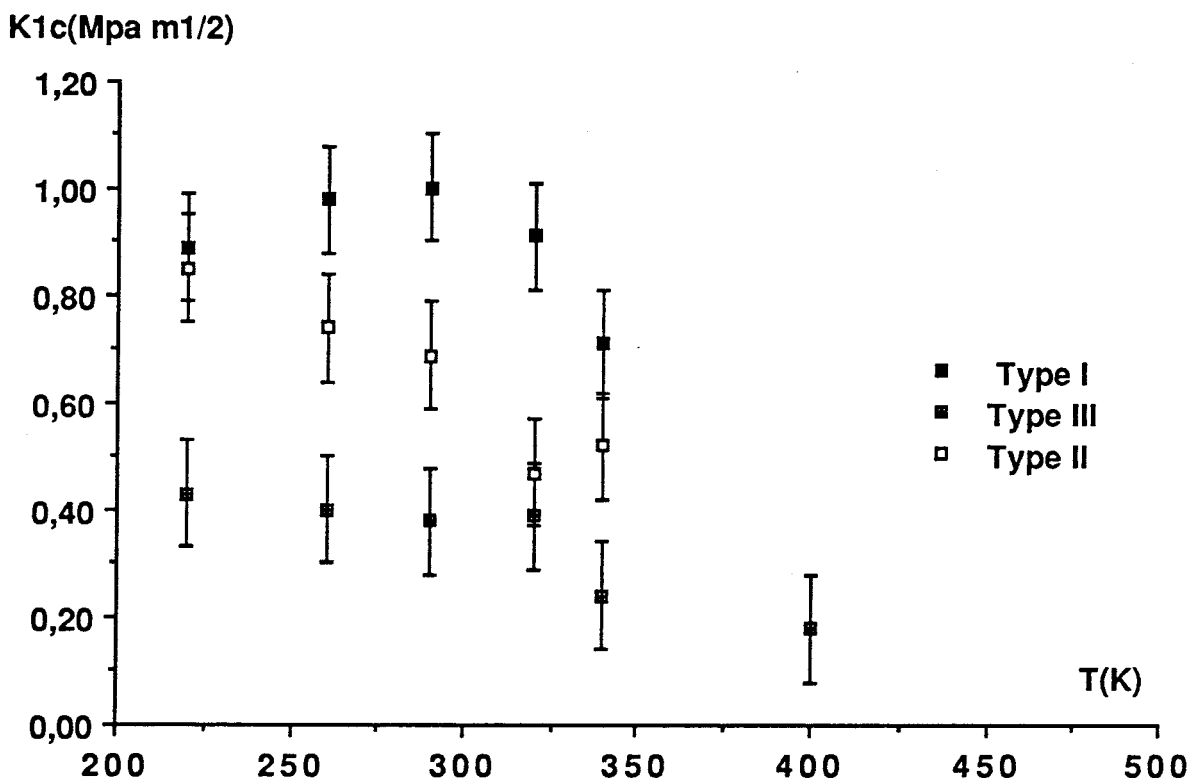


Fig. V-XII : Evolution du K_{1c} avec la température

Pour une température inférieure à l'ambiante, la valeur du K_{1c} reste sensiblement constante pour les trois matériaux.

Au delà de 310 K, l'évolution en fonction de la température se manifeste de façon sensible, le classement des ténacités respectives des trois produits n'étant cependant pas inversé.

Nous ne discuterons pas plus avant l'influence de la température sur les valeurs de K_{Ic} . L'allure des courbes est sans doute à mettre en parallèle avec l'évolution du comportement mécanique en traction de polymères fragiles où $\sigma_{rupt} \sim Cste$, sur une large gamme de températures basses⁴

5.3 Comportement pré-plastique et rupture

Les données du tableau (V-B) sont regroupées avec les valeurs de K' de la figure (V-VI) prises à $\epsilon_p = 0.15\%$. On note la corrélation inverse évoquée au début du paragraphe 5 entre valeurs de K' et valeurs de K_{Ic} associées aux mêmes réseaux.

	Type I	Type II	Type III
K' (Pa)	5.8e9	7e9	9.3e9
K_{Ic} (Mpa m ^{1/2})	1	0.69	0.38

Tableau V-B : Comparaison K' - K_{Ic} à 20°C
déformation plastique = 0.15%

La détermination des tailles de zones plastiques selon la formule d'IRWIN

:

$$r_p = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2$$

nécessite la connaissance de σ_y en traction. Etant donné le comportement particulièrement instable et fragile, cette taille de zone plastique est infime (de l'ordre de 10^{-6} en prenant les valeurs de σ_y en compression). Par contre, deux points sont intéressants à noter :

- l'aptitude à la plasticité et la ténacité donne le même classement des trois réseaux et donc à 20°C par exemple (cf Tableau (V-B)), les deux paramètres vont de pair

- les transitions observées au niveau de l'évolution de K_{Ic} se situent à des températures similaires à celles observées dans l'évolution des volumes d'activation (figure (IV-IV))

Cette approche succincte des propriétés ultimes renforce notre conviction de disposer, par la détermination du facteur K' , d'un test micromécanique très simple et très sensible de la réponse structurale des matériaux à la déformation plastique.

6 Conclusion

Nous disposons désormais d'un paramètre de caractérisation du stade préplastique d'une accessibilité expérimentale plus directe en conservant une grande sensibilité à l'évolution microstructurale .

S'il s'avère nécessaire d'approfondir la compréhension du facteur K' sur le plan théorique, ce nouveau développement n'en apporte pas moins une méthode micromécanique simple de classification relative des matériaux polymères et composites quant à leur aptitude à la plasticité.

La corrélation manifeste avec les propriétés ultimes (corrélation confirmée également pour des mélanges PMMA-élastomères) renforce son intérêt pour la caractérisation des propriétés d'usage (vieillessement, fatigue, rupture).

7. Bibliographie

- 1 L.P.KUBIN, Phil. Mag., 30, (1974), 705
- 2 G.COULON-J.M.LEFEBVRE-B.ESCAIG, J. Mater. Sci., 21, (1986), 2059
- 3 N.AMDOUNI-H.SAUTEREAU-J.F.GERARD-J.M.LEFEBVRE-
G.COULON-F.FERNAGUT, à paraitre
- 4 A.T.DiBENEDETTO-K.L.TRACHTE, J. Appl. Polym. Sci., 14, (1970),
2249

CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES

Nous avons caractérisé des réseaux polyesters insaturés, tant au plan de leur comportement dynamique qu'à celui de la réponse non élastique.

Les réseaux polyesters étudiés présentent un caractère "modèle" en ce que nous avons fait varier le degré de flexibilité moléculaire en changeant la nature du diol du prépolymère.

Le couplage des mesures élastiques dynamiques aux informations fournies par la RMN du ^{13}C à l'état solide a permis d'associer aux transitions secondaires observées dans ces réseaux des mobilités moléculaires locales bien définies et de cartographier leurs plages de temps et de température d'activation.

Le rôle de la structure des réseaux et de ces mobilités moléculaires dans la déformation non élastique a été envisagée à deux niveaux:

- dans la caractérisation de l'évènement élémentaire de propagation des microbandes de cisaillement au seuil d'écoulement plastique : la transparence de l'obstacle local à la propagation est directement liée aux mouvements caractéristiques de la transition β .
- dans l'analyse du stade de nucléation de la plasticité, pour lequel nous proposons en outre un nouveau test de l'évolution de la microstructure dans la zone préplastique.

Les travaux effectués antérieurement au laboratoire par cette approche métallurgique avaient différencié deux échelles de cette microstructure dans la réponse des matériaux:

- un stade de nucléation sensible à la mésostructure (distance entre points de réticulation, taille et distance entre particules de renfort, contraintes internes à longue portée)
- un stade de propagation sensible à la flexibilité locale des chaînes en l'absence de mobilités moléculaires actives.

Les éclairages fournis par les chapitres IV et V indiquent, dans le cas des réseaux polyesters, une situation paradoxale, si l'on se réfère aux travaux sur réseaux polyimides, époxydes ou alliages de polyoléfines.

En l'occurrence, la densité de réticulation apparaît comme le paramètre déterminant dans le comportement au seuil d'écoulement, les contraintes topologiques l'emportant sur le phénomène local thermiquement activé.

De ce point de vue, les observations corrélées de l'évolution de V_0 au seuil d'écoulement et de K' en zone préplastique traduisent bien l'évolution de σ_i induite par la relaxation moléculaire d'un groupement latéral.

L'analyse fine des mécanismes de déformation ouvre des perspectives de "design moléculaire" de matrices polyesters insaturés.

On constate que l'association de diols de la résine mixte indique de ce point de vue une voie intéressante. Dans la "palette" de propriétés mécaniques inventoriées, cette résine associée à température ambiante, un module élastique quasi identique à celui de la résine la plus rigide, tout en présentant une ténacité fortement accrue que la mesure du taux de consolidation nous permet de prédire

Il semble logique de chercher maintenant à retrouver l'influence de ces propriétés de réseaux dans les composites dont elles constituent la matrice.

A cet égard, l'analyse micromécanique du stade préplastique semble très prometteuse pour détecter les phénomènes nécessairement très locaux de plasticité dans les systèmes fortement chargés.

ANNEXE I

EXPRESSION DE L'ENERGIE LIBRE D'ACTIVATION

Cette annexe vise à rassembler les étapes principales du raisonnement conduisant à la détermination expérimentale des paramètres fondamentaux qui régissent l'évènement élémentaire de plasticité dans les polymères vitreux au seuil d'écoulement plastique, à savoir son énergie libre de Gibbs ΔG_a et son extension spatiale V_a

Le principe de l'approche métallurgique de la déformation consiste à exprimer le comportement plastique par une loi d'Arrhénius telle que celle appliquée avec succès à l'étude du franchissement thermiquement activé d'obstacles localisés par les dislocations dans les solides cristallins ² ChapI.

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_o(\sigma, T) \exp \frac{-\Delta G_a(\sigma, T)}{kT} \quad (A1-1)$$

où la contrainte σ est ici la contrainte locale au niveau du défaut : $\sigma^* = \sigma_a - \sigma_i$ (le système thermodynamique retenu est une petite région entourant l'obstacle et le défaut de plasticité).

Les grandeurs accessibles expérimentalement sont la sensibilité de la vitesse de déformation plastique à la contrainte appliquée et à la température définies sous la forme :

$$\Delta H_o = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial T} \right)_{\sigma_a, \text{Struct}}$$

$$V_o = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \text{Struct}}$$

soit, en utilisant l'équation (A1-1) :

$$\Delta H_o = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_o}{\partial T} \right)_{\sigma_a, \text{Struct}} + \Delta G_a + T \Delta S_a \quad (A1-2)$$

et

$$V_o = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_o}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \text{Struct}} + V_a \quad (A1-3)$$

$\dot{\epsilon}_0(\sigma, T)$ introduit la dépendance en contrainte et température de la densité de sites actifs et du volume des germes développés. Dans le cas où cette dépendance est faible, nous avons directement :

$$\Delta H_0 \sim \Delta H_a \quad (\text{ce qui est généralement vérifié}) \quad (\text{A1-4})$$

$$\text{et } V_0 \sim V_a \quad (\text{cet aspect est discuté au chapitre I-3}) \quad (\text{A1-5})$$

Ceci est un résultat important puisqu'il assure que l'on puisse déterminer expérimentalement les paramètres nécessaires à l'analyse thermodynamique de la déformation, en particulier l'énergie libre de Gibbs ΔG_a , liée à l'évènement élémentaire de plasticité. Celle-ci peut être déduite de l'expérience suivant deux méthodes de calcul indépendantes.

Première méthode

Nous avons :

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a \quad (\text{A1-6})$$

En supposant que la principale source de variation d'entropie provient de l'évolution du spectre de vibration avec la température (on néglige ici l'entropie liée à l'élasticité caoutchoutique³ Chap1), le terme entropique de l'équation (A1-6) s'écrit :

$$\Delta S_a = - \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \frac{\Delta H_a + \sigma_y V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}}$$

On peut alors ré-écrire (A1-6) :

$$\Delta G_a = \frac{\Delta H_a + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma_y V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}}$$

ou encore, en utilisant (A1-4) et (A1-5) :

$$\Delta G_a = \frac{\Delta H_o + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma_y V_o}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}} \quad (A1-7)$$

L'enthalpie d'activation opérationnelle ΔH_o peut s'exprimer en fonction du volume d'activation V_o :

$$d \ln \dot{\epsilon}_p = \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial T} \right)_{\sigma_a, \sigma_i} dT + \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \sigma_i} d\sigma_a$$

ce qui donne, dans le cas d'un essai à vitesse de déformation constante, et en utilisant les équations (A1-2) et (A1-3) :

$$\Delta H_o = -TV_o \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}_p, \sigma_i} \quad (A1-8)$$

La connaissance la variation de V_o et σ_y avec la température ainsi que celle du module de cisaillement μ nous permet donc d'accéder à l'enthalpie d'activation ΔH_o puis à ΔG_o .

Le volume d'activation opérationnel V_o est obtenu expérimentalement par essai de relaxation de la contrainte. Sa détermination est exposée en détail dans l'annexe II de ce mémoire.

Deuxième méthode

Celle-ci repose sur l'intégration de la courbe de V_o en fonction de σ_y puisque, dans le cas où V_o représente effectivement le vrai paramètre d'activation V_a , nous avons :

$$V_o = V_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right)_{T, \sigma_i}$$

L'intégration directe de cette courbe est impossible puisque ΔG_a est fonction de T et σ_y . Nous utilisons le formalisme de Cagnon ¹ qui propose la construction d'une fonction à une seule variable :

$$\tau(T) = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \sigma_y(T) \quad \text{où } \mu(0) \text{ représente le module à 0 Kelvin}$$

et montre que l'intégration de $V_o(\tau)$ donne directement ΔG_a :

$$\Delta G_a = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \int_{\tau}^{\tau(0)} V_o(\tau) d\tau \quad (\text{AI-9})$$

L'extrapolation de τ au zéro absolu étant imprécise et sujette à caution, nous nous en affranchissons en séparant ΔG_a en deux termes $A(T)$ et $B(T)$:

$$\Delta G_a = A(T) + B(T)$$

$$\Delta G_a = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \int_{\tau}^{\tau(m)} V_o(\tau) d\tau + \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \int_{\tau(m)}^{\tau(0)} V_o(\tau) d\tau \quad (\text{AI-10})$$

$\tau(m)$ correspond à $\tau(T_m)$, où T_m est la température la plus basse accessible expérimentalement.

- $A(T)$ s'obtient par intégration directe de la courbe $V_o(\tau)$ de τ à τ_m
- $B(T)$ s'obtient en écrivant :

$$\frac{B(T)}{\mu(T)} = \frac{B(T_m)}{\mu(T_m)} \quad \text{et} \quad B(T_m) = \Delta G_a(T_m)$$

d'où nous tirons : $B(T) = \mu(T) \frac{\Delta G_a(T_m)}{\mu(T_m)}$

$\Delta G_a(T_m)$ correspond à la valeur de ΔG_a obtenue à $T = T_m$ par la première méthode de calcul.

Commentaires

Ces deux méthodes de calcul sont indépendantes. Tant que les deux déterminations de ΔG_a coïncident (équations (AI-7) et (AI-10)), le volume d'activation opérationnel a la signification physique du volume d'activation V_a et

le terme $\dot{\epsilon}_0$ est indépendant de la contrainte. Nous pouvons alors ré-écrire la relation (A1-1) sous la forme :

$$\Delta G_a(\sigma^*, T) = kT \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}_p}\right) = \alpha kT \quad (\text{A1-11})$$

avec α constant

La mise en évidence d'une variation linéaire de ΔG_a avec la température signifie que la relation (A1-1) est vérifiée. Le seuil d'écoulement plastique est gouverné par un processus de déformation thermiquement activé unique. Le désaccord entre les deux déterminations signifie que la dépendance en contrainte de $\dot{\epsilon}_p$ n'est plus contenue de manière prépondérante dans le terme exponentiel de l'équation (A1-1).

Bibliographie

- 1 M.CAGNON, Phil. Mag., 24, (1971), 1465

ANNEXE II

MESURE DU TAUX DE CONSOLIDATION PLASTIQUE K

Il ne s'agit pas ici de revoir le détail des calculs de cette méthode, mais plutôt de développer la compréhension physique du phénomène ainsi que sa détermination expérimentale. Le lecteur pourra se reporter à l'article original de Kubin ² ChapV ou à sa transposition au cas des matériaux polymères ⁴ ChapI

1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre I de ce mémoire qu'un essai de déformation peut être analysée en trois phases nommées élastique, préplastique et plastique.

La zone préplastique, qui nous intéresse ici, est caractérisée par un fort durcissement apparent.

Le formalisme de la métallurgie interprète ce durcissement comme étant dû à une augmentation de la contrainte interne dans le matériau liée à la nucléation de germes de plasticité (création d'une interface de mauvais accolement).

Intuitivement, on peut penser que des paramètres structuraux tels que degré de réticulation, présence d'une seconde phase, vieillissement etc... vont avoir une influence sur ce durcissement.

La quantification de ce phénomène permet une caractérisation physico-chimique rapide du matériau sans pour autant nécessiter l'emploi de techniques de caractérisation sophistiquées. En fait, la corrélation de cette approche à des méthodes spectroscopiques d'évaluation structurale s'est révélée fructueuse ¹

La mesure d'un durcissement passe par l'étude de la variation de la structure d'un matériau entre deux états de déformation proches l'un de l'autre. Dans la zone préplastique, le paramètre caractéristique de la structure est la contrainte interne σ_i (cf. Chap.I). Le durcissement va donc pouvoir être caractérisé par la mesure de la variation de la contrainte interne en fonction de

la déformation plastique $\frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p}$. C'est ce que nous nommerons taux de consolidation plastique K.

Expérimentalement, c'est l'essai de relaxation de contrainte qui va nous permettre d'atteindre ce paramètre.

2. L'essai de relaxation de contrainte

Le principe de cet essai est de stopper la traverse mobile à un taux de déformation plastique donné et d'enregistrer la chute de la contrainte appliquée à l'échantillon en fonction du temps (fig.All-1). Les composantes élastique et plastique de la déformation sont découplées et on a :

$$\dot{\varepsilon}_t = 0 = \dot{\varepsilon}_{el} + \dot{\varepsilon}_p = \dot{\varepsilon}_p + \frac{\dot{\sigma}}{M} \quad (\text{All-1})$$

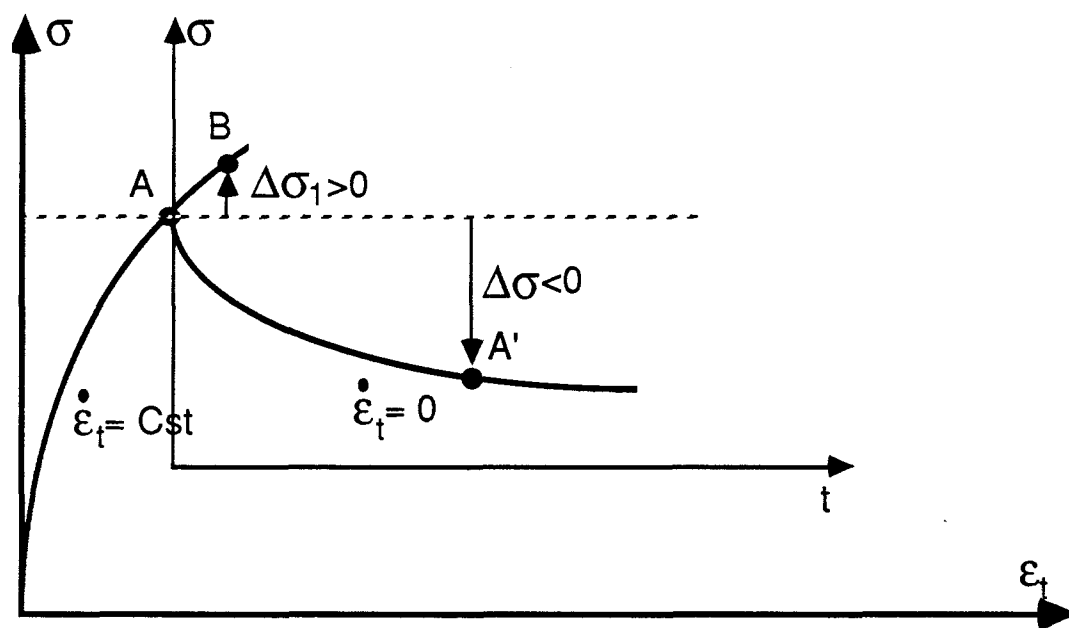


Fig.All-1 : Essai de relaxation simple de la contrainte

Cette relaxation de contrainte, qui provient de l'activation des mécanismes de déformation dans le polymère, contient aussi des informations sur la légère variation de microstructure entraînée par l'incrément de déformation plastique $\Delta\varepsilon_p$ pendant l'essai lui-même (nucléation de germes de plasticité supplémentaires). C'est ainsi que, dans le stade préplastique, la cinétique de $\Delta\sigma(t)$ est ralentie (nucléation de nouveaux germes = augmentation de la contrainte interne = durcissement) ce dont on peut tenir compte en introduisant le taux de consolidation plastique K dans les calculs.

Dans un premier temps, nous négligeons la légère variation de microstructure induite lors de la relaxation. En supposant que la vitesse de déformation plastique suit une loi de type Arrhénus, en effectuant un développement limité au premier ordre de $\dot{\varepsilon}_p(A')$, vitesse de déformation plastique en A' par rapport aux premiers instants de la relaxation en A et en introduisant cette expression dans l'équation (All-1), nous obtenons, après intégration :

$$\Delta\sigma(t) = - \frac{kT}{V_0} \ln\left(\frac{t}{c} + 1\right) \quad (\text{All-2})$$

où c est une constante homogène à un temps égale à $\frac{kT}{MV_0 \dot{\varepsilon}_p(A)}$

Tenir compte de la variation de la microstructure entre A et A' nous amène à définir un état B (fig.All-1) isostructural de A' c'est à dire tel que $N(B) = N(A')$, ou $N(x)$ est le nombre de défauts dans le matériau en x .

on a alors :

$$\Delta\sigma_1 = \sigma_B - \sigma_A = \int_A^B \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon_p}\right)_{\varepsilon_p} d\varepsilon_p = K\Delta\varepsilon_p$$

et l'équation (All-2) devient :

$$\Delta\sigma(t) = - \frac{kT}{V_0\left(1 + \frac{K}{M}\right)} \ln\left(\frac{t}{c} + 1\right) \quad (\text{All-3})$$

$$\text{avec : } c^* = \frac{kT}{MV_0(1 + \frac{K}{M})\dot{\epsilon}_p(A)}$$

Le dépouillement de cet essai de relaxation nous permet d'obtenir la valeur du volume d'activation expérimental :

$$V_{\text{exp}} = V_0 + \frac{V_0 K}{M} \quad (\text{AII-4})$$

Il est nécessaire de réaliser un second essai dans les mêmes conditions dont on puisse tirer une équation en K. Ceci nous ramènera alors à la résolution d'un système classique de deux équations à deux inconnues (V_0 et K). Cette essai est un essai de relaxation répétée de la contrainte (ou essai de relaxations successives).

Détermination expérimentale du volume d'activation à partir de l'essai de relaxation de la contrainte :

La technique utilisée est celle développée par Guiu et Pratt ² . Nous commençons par tracer l'évolution de $\Delta\sigma(t)$, contrainte relaxée pendant l'essai au temps t en fonction de $\ln(t)$. Nous ajoutons ensuite à ce temps t une constante c telle que l'évolution de $\Delta\sigma(t)$ en fonction de $(t + c)$ soit linéaire. La pente de la droite ainsi créée vaut $p = kT/V_{\text{exp}}$ ce qui permet d'accéder directement à V_{exp} .

Ces essais sont en réalité dépouillés par ordinateur. Cela nous permet d'atteindre une grande précision dans l'évaluation de ces paramètres et de connaître leur évolution en fonction du temps de dépouillement (c'est à dire de la durée de l'essai). Dans le cas des résines polyesters insaturés, le volume décroît rapidement aux temps courts pour se stabiliser à partir d'une durée de l'ordre de quatre à cinq fois la constante de temps. Nous choisissons de dépouiller tous nos essais de relaxation dans cet intervalle de temps, ce qui nous assure une bonne fiabilité des résultats obtenus.

Au seuil d'écoulement plastique σ_y , un essai de relaxation de contrainte permet l'obtention directe de V_0 puisque dans ce cas précis $K = 0$ et donc $V_{\text{exp}} = V_0$.

A un ϵ_p donné dans le stade préplastique, K permet d'établir une classification relative en fonction d'une évolution structurale.

3. L'essai de relaxations successives

Son principe est la répétition, à un taux de déformation plastique donné, d'une relaxation de la contrainte d'amplitude fixée $\Delta\sigma_0$. Les effets du durcissement sont mis en évidence par l'augmentation du temps nécessaire à chaque nouvelle relaxation (fig.All-II).

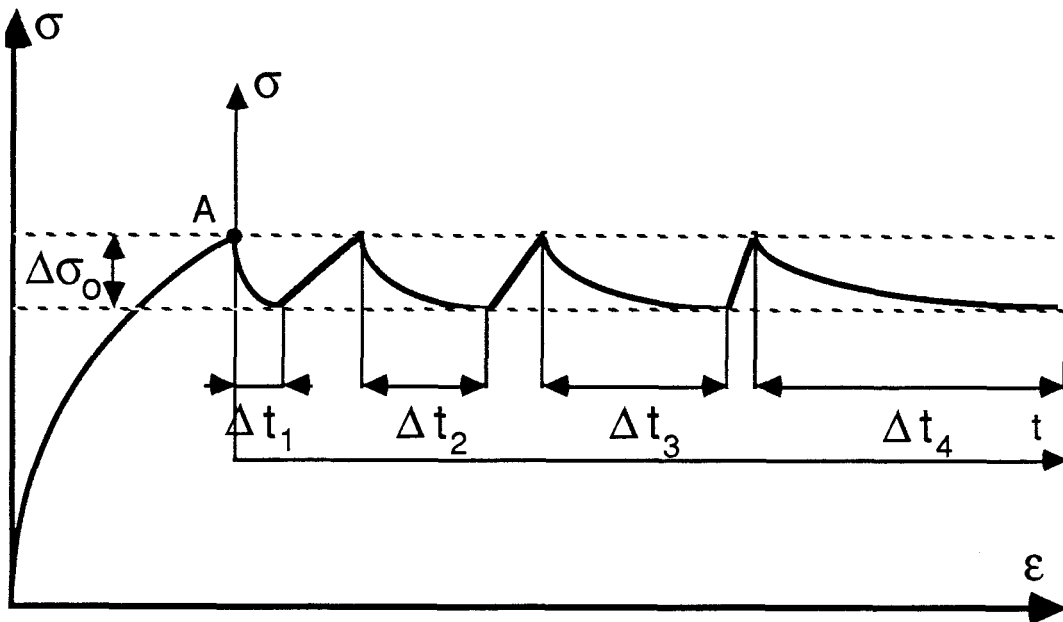


Fig. All-II : Essai de relaxations répétées de la contrainte

Kubin 2 ChapV a montré que les intervalles de temps nécessaires à chaque relaxation suivent la loi exponentielle suivante :

$$\Delta t_n = \Delta t_1 \exp \left[-(N-1) \frac{V_0 K \Delta \sigma_0}{M kT} \right] \quad (\text{All-5})$$

avec un incrément de contrainte $\Delta\sigma_0$ tel que $\Delta\sigma_0 V_0 \ll kT$

Ainsi, la pente de la droite de $\ln \left(\frac{\Delta t_n}{\Delta t_1} \right)$ en fonction de $(N-1)$ nous permet d'obtenir le terme de durcissement $V_0 K/M$.

4. Détermination du taux de consolidation plastique K

Les deux essais de relaxation simple et de relaxations successives effectués au même taux de consolidation plastique sur deux échantillons différents permettent la résolution d'un système simple de deux équations à deux inconnues V_0 et K et d'obtenir le taux de consolidation plastique K en écrivant :

$$K = M \frac{V_0 \frac{K}{M}}{V_0 \left(1 + \frac{K}{M}\right) - V_0 \frac{K}{M}} \quad (\text{All-6})$$

Remarque :

On peut noter que : $\frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\frac{dN}{d\sigma_i} \right)^{-1}$ puisque chaque incrément de contrainte interne $d\sigma_i$ produit une déformation plastique $d\varepsilon_p = \varepsilon_0 dN$, où ε_0 est la contribution en déformation de chaque défaut et dN est le nombre de défauts produit par $d\sigma_i$.

Ainsi, K varie inversement au nombre de défauts créés dans le matériau et peut être considéré comme une mesure de la résistance du matériau à la déformation plastique.

-Pour un matériau purement élastique, $K = \infty$

-Pour un matériau purement plastique, $K = 0$

Bibliographie

- 1 X.CAUX, Thèse de doctorat en Science des Matériaux, Université de Lille I, (1986)
- 2 F.GUIU-L.P.PRATT, Phys. Stat. Sol., 6, (1964), 111



RESUME

La plasticité des réseaux polyester insaturés réticulés au styrène et contenant des diols de natures différentes est étudiée en relation avec leurs mobilités moléculaires.

La caractérisation de la réponse élastique dynamique de ces réseaux aux basses fréquences (1 Hertz) nous permet d'identifier les transitions secondaires observées et de leur associer des mobilités moléculaires bien définies.

L'étude de la plasticité selon une approche "métallurgique" de nucléation puis propagation de germes de cisaillement met en lumière le rôle joué par la mise en mouvement des groupements phényles des ponts de réticulation sur la relaxation des contraintes internes dans ces matériaux et permet d'associer le mécanisme élémentaire de plasticité à la mobilité des associations diols-diacides non réticulées.

D'autre part, nous développons une nouvelle méthode de caractérisation du stade préplastique de ces réseaux, et une corrélation est établie entre préplasticité et mécanique de la rupture.

MOTS CLEFS



Polyesters insaturés - mobilités moléculaires - déformation plastique
contrainte interne - préplasticité