66 131

N° d'ordre : 775

50376

1991

156

50376 1991 156

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Science des Matériaux

par

Véronique BASSIGNY



DEFORMATION DU POLYETHERETHERCETONE AMORPHE ET SEMI CRISTALLIN : MODELISATION ET INFLUENCE DES ANTECEDENTS THERMOMECANIQUES

Soutenue le 4 octobre 1991 devant la Commission d'Examen

C. Loucheux	Professeur U.S.T. Lille	Président
B. Jasse	Directeur de Recherche au CNRS Paris	Rapporteur
J. Verdu	Professeur ENSAM Paris	Rapporteur
F. Rietsch	Professeur U.S.T. Lille	Directeur de thèse
R. Seguela	Chargé de Recherche au CNRS Lille	Examinateur

à mes parents,

à chantal et à christophe,

à ma famille,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, dirigé par Mr le Professeur Jean Louis FARVACQUE que je remercie de m'avoir acceuilli.

Je tiens, tout particulièrement, à remercier Mr le Professeur François RIETSCH qui a dirigé cette étude et grâce à qui ce travail a pu être mené à bien.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance à Mr Roland SEGUELA, chargé de recherche au CNRS, pour toute l'aide et les conseils qu'il m'a apporté pendant ces trois années.

Je remercie Mr Bruno JASSE, directeur de recherche au CNRS, sans l'aide de qui l'étude de dichroïsme infrarouge n'aurait pu être réalisée.

J'adresse également tous mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'axaminer ce travail.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	2
CHAPITRE 1 : GENERALITES	
I Quelques précisions concernant le polyétheréthercétone	4
1 synthèse	4
2 comportement thermique	5
3 structure cristalline	6
4 propriétés mécaniques	6
II Rappels théoriques	10
1 comportement mécanique	10
a)déformation homogène	10
a.1) comportement gaussien	11
a.2) comportement phénoménologique de	
MOONEY-RIVLIN	12
a.3) zone des grandes déformations	12
b) déformation plastique	13
2 orientation moléculaire	15
a) description de l'orientation	15
b) modélisation de la fonction d'orientation $$	17
b.1) modèles de déformation affine gaussien et	
non gaussien	17
b.2) modèle pseudo affine	18
b.3) modèle de PURVIS et BOWER	20
b.4) théorie de BROWN et WINDLE	21
c) caractérisation de l'orientation	23
c.1) biréfringence d'étirement	23
c.2) mesure de l'orientation par infrarouge	26

CHAPITRE 2 : DEFORMATION HOMOGENE. RESULTATS EXPERI-MENTAUX

<u>I Méthodes expérimentales</u>	30
1 déformation	30
2 mesure du taux de cristallinité	31
a) analyse enthalpique différentielle	31
b) densité	31
3 mesure de l'orientation	31
a) biréfringence	31
b) dichroïsme infrarouge	32
II Cristallisation sous étirement	32
III Orientation	40
1 biréfringence d'étirement	40
2 dichroïsme infrarouge	40
IV Force de rétraction	51
V Détermination de la contribution de la phase amorphe à	
l'orientation : influence des paramètres moléculaires	52
1 taux de cristallinité	56
2 fonction d'orientation cristalline	56
CHAPITRE 3 : CONFRONTATION DES RESULTATS AUX MODE THEORIQUES	ELES
I Comportement gaussien.Paramètres moléculaires.	61
Il Modèle affine non gaussien	67
1 variation de n avec λ	67
2 contrainte de rétraction	70
3 théorie de WARD-BONART	70

III Modèle pseudo-affine	75
IV Modèle de PURVIS et BOWER	80
V Théorie de BROWN et WINDLE	80
Conclusions	89
CHAPITRE 4 : DEFORMATION PLASTIQUE	
<u>l Caractérisation de la striction du polymère amorphe</u>	96
1 courbes dynamométriques	96
2 mesures de biréfringence et de force de rétraction	98
Il Influence de la prédéformation homogène	103
1 introduction	103
2 résultats et discussions	106
a) taux de déformation	106
b) orientation	116
c) contrainte de yield	123
CHAPITRE 5 : COMPORTEMENT DU PEEK CRISTALLISE	
1 Introduction	128
II Caractérisation du matériau étiré	130
1 cristallisation	130
2 orientation	130
III Comportement vis à vis des modèles théoriques	133

1 modèles de déformation affine	133
a) comportement gaussien	133

b) comportement non gaussien	136
2 modèle pseudo-affine	148
3 approche de BROWN et WINDLE	151
CONCLUSIONS	155
BIBLIOGRAPHIE	158
ANNEXE I : THEORIE DE BROWN ET WINDLE	163
ANNEXE II	173
ANNEXE III	179

INTRODUCTION

Les objets manufacturés étant souvent soumis à des régimes de sollicitations proches de leurs conditions ultimes d'utilisation, il est nécessaire de comprendre et d'identifier les mécanismes élémentaires mis en jeu, ceci pouvant se faire par le biais de l'étude des grandes déformations de polymères tels que les thermoplastiques amorphes ou semi-cristallins.

D'autre part ces matériaux manifestent souvent, lors de sollicitations uniaxiales à température inférieure à leur transition vitreuse, un processus d'instabilité plastique conduisant à la propagation d'une striction, jusqu'à une phase de consolidation puis rupture de l'échantillon. Cette propriété présente de un inconvénient sérieux pour les procédés de formage à froid et notamment l'emboutissage mais a trouvé un vaste secteur d'applications industrielles avec les procédés de filage. Cela a eu pour conséquence d'engendrer de multiples études sur ce sujet, en particulier sur le concept du taux naturel d'étirage induit par la striction. Il est bien connu que le comportement des matériaux polymères est étroitement lié aux antécédents thermomécaniques "mémorisés" par le matériau. Ainsi de nombreux auteurs (1,2,3,4) ont montré que le taux naturel d'étirage, lors d'une déformation en dessous de la température de transition vitreuse est directement lié physique du réseau polymère formé à la nature d'enchevêtrements dont la densité est liée à des traitements thermomécaniques préalables. Aussi est-il très important, pour la compréhension complète du comportement du matériau, de caractériser la structure moléculaire et plus particulièrement l'orientation de la phase amorphe, après divers traitements thermomécaniques.

Dans ce sens des travaux réalisés au laboratoire (5) dans le cas du polyéthylènetéréphtalate (PET) ont montré que la présence d'enchevêtrements de chaînes et de cristallites dans le polymère conduit à une véritable structure en réseau et permet au dessus de la température de transition vitreuse l'utilisation des modèles de l'elasticité caoutchoutique. Une méthode a été proposée pour mettre en valeur la réponse de la phase amorphe en utilisant la théorie non gaussienne de l'élasticité caoutchoutique. Cela a permis d'étudier l'influence de la préorientation sur la déformation plastique et de renforcer l'idée selon laquelle les enchevêtrements contrôlent la valeur du taux naturel d'étirage, l'une des hypothèses étant que, lors de la déformation en dessous de T_g , le réseau est stable et s'étire jusqu'à sa limite d'extensibilité (défini comme n^{1/2} où n est le nombre de segments statistiques entre enchevêtrements) (6).

Afin d'étendre ces connaissances aux polymères qui cristallisent à l'étirage, nous nous sommes intéressés au cas du polyétheréthercétone (PEEK) qui présente de grandes similitudes de comportement avec le PET bien que sa température de transition vitreuse (145°C) et sa température de fusion (335°C) soient beaucoup plus élevées. Nous avons d'autre part complété cette étude par une analyse systématique des différents modèles existants dans la littérature afin de mettre en évidence les caractéristiques du comportement de polymères tels que le PEEK ou le PET ainsi que les limites de chacun de ces modèles lorsqu'on les applique à ce type de matériaux. Enfin nous avons étudié le comportement du polyétheréthercétone préalablement cristallisé afin de s'affranchir du phénomène de cristallisation induite et de mieux cerner le rôle de la phase amorphe.

Après avoir présenté le polyétheréthercétone et fait quelques rappels théoriques concernant les déformations homogène et plastique des polymères, nous nous intéresserons aux résultats expérimentaux (mesure du taux de cristallinité ,biréfringence,dichroïsme,force de rétraction) obtenus lors de la déformation homogène du matériau. Nous aborderons ensuite la confrontation des modèles théoriques puis nous nous intéresserons à la déformation plastique avec et sans préorientation par déformation homogène. Enfin nous terminerons par l'étude du polymère cristallisé à partir de l'état vitreux.

3

CHAPITRE 1

GENERALITES

I QUELQUES PRECISIONS CONCERNANT LE POLYETHER-ETHERCETONE

Le polyétheréthercétone (PEEK) est un polymère aromatique linéaire de structure chimique :



figure 1 : structure chimique du PEEK

C'est un thermoplastique technique développé et commercialisé par la société ICI (Impérial Chemical Industries) sous sa forme semi-cristalline (nom commercial VICTREX) en granulés ou en poudre et sous sa forme amorphe (nom commercial STABAR) en film de faible épaisseur. ICI propose aussi ce matériau sos forme de composite renforcé fibres de carbone sous le nom d'APC.

Les principaux renseignements connus à ce jour sur ce matériau concernent les points suivants :

- la synthèse
- la structure cristalline
- les propriétés thermiques
- les propriétés mécaniques

1 la synthèse

La première synthèse d'un polyéthercétone complètement aromatique remonte à 1962 mais actuellement ATTWOOD (7) de la société ICI obtient les polyarylétheréthercétone de hauts poids moléculaires à partir de la polycondensation du polyéther dans un solvant tel que le diphénylsulfone, autorisant une température de réaction supérieure à 300°C et donc une bonne solubilisation dans le milieu réactionnel.

2 le comportement thermique

A partir de l'état amorphe le PEEK cristallise à une température d'environ 170°C (figure 2). Le taux de cristallinité maximum obtenu après un long recuit isotherme peut atteindre environ 40%.

Sa température de transition vitreuse ainsi que sa température de fusion se situent respectivement à 145 et 335°C (figure 2).

La température d'utilisation en continu du PEEK est estimée à 250°C. Le PEEK peut aussi cristalliser à partir de l'état fondu. On obtient alors un matériau ayant un taux de cristallinité voisin de 35%, légèrement plus élevé que dans le cas d'une cristallisation à partir de l'état amorphe.

La cinétique de cristallisation du PEEK a fait l'objet de nombreuses études (8,9,10,11) que ce soit en cristallisation isotherme ou en cristallisation anisotherme, révélant une croissance sphérolitique et une germination qui selon les auteurs est soit initiale (9) soit intermédiaire entre initiale et sporadique (8).

Par la suite, des travaux de VELISARIS et CEFERIS (10) et de CEBE (11) ont mis en évidence l'existence de deux régimes de cristallisation en déterminant deux coefficients d'Avrami, phénomène révélant la présence de deux processus compétitifs de germination et de croissance.

Ce type d'étude a également permis de déterminer l'évolution du temps de 1/2 cristallisation (cristallisation isotherme) avec la

5



figure 2 : thermogramme du polyétheréthercétone amorphe.

température (figure 3). On remarque une cristallisation légèrement plus rapide du PEEK par rapport au PET et un décalage en température des domaines de cristallisation de ces deux polymères.

3 la structure cristalline

DAWSON et BLUNDELL (13) puis plus tard HAY (14) ont montré que le PEEK cristallise dans une structure orthorombique.

L'axe c de la maille comprend deux motifs phényl alors que le motif répétitif en comporte trois.Ceci donne une structure désordonnée dans laquelle les groupements éther et cétone sont cristallographiquement équivalents.

Par la suite, d'autres travaux (15,16) ont établi que les dimensions de cette structure variaient avec les conditions de cristallisation : elles diminuent lorsqu'on augmente la température de cristallisation.

4 propriétés mécaniques

Le PEEK présente des propriétés remarquables dans de nombreux modes de sollicitations (flexion, traction,choc,fluage,fatigue) (tableau 1). L'apport d'un renforcement fibre de verre ou fibre de carbone lui confère une bonne rigidité jusqu'à des températures élevées.

De plus, c'est un polymère qui présente une excellente résistance aux solvants organiques puisqu'il n'est soluble à température ambiante que dans l'acide sulfurique concentré.

Cette combinaison de propriétés permet l'utilisation de ce matériau, renforcé ou non, dans de nombreux domaines tels que: les connecteurs électriques, les revêtement de fils et de câbles, les isolateurs...



figure 3 : temps de 1/2 cristallisation du PEEK et du PET.

	propriétés	
	point de fusion (°C)	340
STABAR K 200	densité (g/cm ³)	1,26
	contrainte à la rupture (23°C) (MPa)	120
	déformation à la rupture (23°C) (%)	240
	point de fusion (°C)	334
	température de transition vitreuse(°C)	143
	densité (g/cm ³)	1,32
VICTEX PEEK	contrainte à la rupture (23°C) (MPa)	92
450G	allongement à la rupture (23°C) (%)	50
	allongement à la limite élastique (%)	4,9
	module de flexion (23°C) (GPa)	3,66
	résistance en flexion (MPa)	170

tableau 1 : Propriétés mécaniques du PEEK (données ICI).

Compte tenu du coût des composites renforcés fibres de carbone, les applications de ce type de matériau sont actuellement essentiellement orientées vers les domaines de l'aéronautique.

II RAPPELS THEORIQUES

1 comportement mécanique

Selon la température à laquelle on le sollicite, le polyétheréthercétone (PEEK) présente deux modes distincts de déformation :

- à T > T_g un processus de déformation homogène apparenté à celui d'un réseau caoutchoutique.

- à T < T_g un comportement plastique caractérisé par un seuil d'écoulement plastique, initiation puis propagation d'une striction.

a) déformation homogène

Lors d'une déformation homogène, la courbe contraintedéformation fait apparaître trois zones caractéristiques (figure 4).



figure 4 : courbe de déformation homogène.

- 1 comportement gaussien
- 2 comportement phénoménologique de MOONEY-RIVLIN
- 3 zone de consolidation

a.1) comportement gaussien

Le comportement gaussien est décrit par la théorie de l'élasticité caoutchoutique. Cette théorie s'applique à un réseau tridimensionnel formé de N chaînes élastiques par unité de volume liées entre elles par des points d'enchevêtrements (noeuds physiques) et repose sur les hypothèses suivantes :

- la distance entre extrémités de chaînes au repos correspond à l'écart quadratique moyen de la chaîne.

- le comportement de chaque chaîne du réseau est décrit par la statistique de GAUSS.

- le principe des déformations est affine.

- la déformation est isovolumique et isoénergétique.

Cette théorie conduit à une relation entre la structure du milieu élastique (N) et le comportement macroscopique de l'échantillon (force-déformation). En déformation uniaxiale cela se traduit par la relation :

$$\sigma = G (\lambda^2 - \lambda^{-1}) = NkT (\lambda^2 - \lambda^{-1})$$
[1]

 σ = force par unité de surface à l'état déformé de l'échantillon.

- λ = taux de déformation λ = L/L₀
- G = module de cisaillement.

N = nombre de chaînes élastiques par unité de volume.

k = constante de BOLTZMANN

T = température en degré KELVIN

On notera que G peut aussi s'exprimer en fonction de la masse moléculaire entre points d'enchevêtrements $\widetilde{M_c}$:

$$G = \frac{\rho RT}{M_c} [2]$$

 ρ = densité du polymère

Cette relation gaussienne permet de caractériser le paramètre structural N ou bien $\overline{M_c}$.

a.2) comportement phénoménologique de MOONEY-

RIVLIN

Elle correspond à un comportement non gaussien apparaissant pour des valeurs moyennes du taux de déformation λ . Elle ne fait pas intervenir la structure macromoléculaire de l'échantillon qui est considéré comme un continuum élastique. Cette théorie permet de rendre compte du comportement élastique du polymère à l'aide de deux paramètres semi empiriques C₁ et C₂:

$$\sigma = 2 (\lambda^2 - \lambda^{-1}) (C_1 + \lambda^{-1} C_2)$$
 [3]

Le paramètre C_1 correspond au module gaussien (lorsque $C_2=0$ on retrouve la relation gaussienne avec $2C_1 = G$) tandis que C_2 rend compte des interactions intermoléculaires et de l'écart par rapport à la description gaussienne.

a.3) zone des grandes déformations

Aux grandes déformations, l'écart à la description gaussienne est très significatif : il faut donc introduire un modèle tenant compte de l'extensibilité des chaînes du pseudo réseau élastique.

L'analyse de KUHN et GRUN (17) conduit ainsi à la relation suivante :

$$f = \frac{NkT}{3} n^{1/2} [L^{-1}(\lambda n^{1/2}) - \lambda^{-3/2} L^{-1} (\lambda^{-1/2} n^{1/2})]$$
[4]

où

f = force appliquée à l'échantillon

n = nombre de segments statistiques entre points d'enchevêtrements.

 L^{-1} = inverse de la fonction de LANGEVIN

Cette relation exprime la notion d'extensibilité limite (lorsque λ tend vers n^{1/2}, f tend vers l'infini) et le fait que celle-ci dépend étroitement de la masse molaire entre noeuds physiques.

b) déformation plastique (18)

Comme de nombreux thermoplastiques déformés en dessous de leur température de transition vitreuse, le PEEK présente une instabilité plastique produisant une striction qui se propage tout le long de l'échantillon. La courbe contrainte-déformation fait alors apparaître cinq zones caractéristiques (figure 5).



figure 5 : courbe de déformation plastique.

- 1 zone de déformation élastique réversible.
- 2 seuil de plasticité ou "yield point"
- 3 instabilité plastique provoquant la striction.
- 4 propagation de la striction.
- 5 durcissement qui conduit à la rupture de l'échantillon.

A de très faibles taux d'élongation, la contrainte augmente linéairement avec la déformation qui est homogène. Comme dans le cas d'un ressort, on peut modéliser ce comportement par une loi de HOOKE:

 $\sigma = E \epsilon$ [5]

où

E = module d'YOUNG

 σ = contrainte par unité de section à l'état déformé

 ε = déformation relative de l'échantillon : (L-L₀)/L₀

Le "yield point" correspond à un processus de déformation qui cesse d'être totalement élastique: le matériau commence à se déformer plastiquement.

Le "yield point" peut être défini comme le maximum de la contrainte vraie et caractérise une grandeur intrinsèque du matériau. Il arrive cependant que certains polymères ne présentent pas de maximum sur la courbe contrainte-déformation. On définit alors le "yield" intrinsèque comme étant la limite élastique à partir de laquelle la déformation devient permanente, par opposition au "yield" extrinsèque, correspondant au maximum de la contrainte nominale, obtenu par la construction de CONSIDERE (figure 6).



figure 6 : construction de CONSIDERE.

On appelle taux naturel d'étirage ,le taux de déformation développé dans la striction. Lorsque la ductilité du matériau permet d'atteindre la phase de durcissement il peut aussi désigner le taux de déformation à la rupture.

Le taux naturel d'étirage dans le cas des polymères amorphes est très sensible au degré de préorientation c'est à dire à l'orien-tation moléculaire de l'échantillon avant étirage.

Certains auteurs (19) considèrent la déformation d'un polymère amorphe jusqu'au taux naturel d'étirage équivalente à celle d'un réseau caoutchoutique sollicité jusqu'à son extensibilité limite. Celle-ci est fonction de la structure du réseau et de la nature des segments qui le constituent.

La notion de grandes déformations est étroitement liée à cette d'orientation.

Les approches réalisées à ce sujet reposent sur le concept d'extensibilité limite d'un réseau polymère et conduisent à interpréter le durcissement d'orientation en terme de réarrangement macromoléculaire entre points de réticulation.

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

2 orientation moléculaire

a) description de l'orientation

Dans le cas général, on considère un référentiel orthogonal fixé sur une unité structurale (maille orthorhombique dans le cas du PEEK (14)) et on décrit son orientation par trois angles d'EULER représentant les rotations nécessaires pour amener les axes de ce référentiel en coïncidence avec le référentiel attaché à l'échantillon (figure 7).

On définit à partir de ces trois angles une fonction de distribution d'orientation.

.



figure 7 : description de l'orientation

X,Y,Z = référentiel de l'échantillon $X_1,X_2,X_3 = référentiel de l'unité structurale.$

Dans le cas d'une déformation uniaxiale,on admet l'isotropie dans le plan perpendiculaire à l'axe de déformation et ainsi on ne considère que l'angle φ entre l'axe de l'unité structurale et l'axe de la déformation.

La fonction de distribution est alors donnée par :

$$f(\phi) = \sum_{n=0}^{\infty} (n + 1/2) P_n (\cos \phi) \overline{P_n(\cos \phi)}$$
 [6]

avec

$$\overline{P_n(\cos\varphi)} = \int_0^{\pi} f(\varphi) P_n(\cos\varphi) \sin\varphi \, d\varphi$$
[7]

correspondant aux fonctions harmoniques d'orientation.

On n'utilise en général, pour caractériser l'orientation,que les fonctions d'ordre les plus faibles et plus particulièrement <P₂>

que l'on appelle facteur optique d'orientation ou encore fonction d'orientation d'HERMANN.

$$< P_2 > = \frac{3 \cos^2 \varphi - 1}{2}$$
 [8]

b) modèlisations de la fonction d'orientation <P₂>

b.1) modèles de déformation affine gaussien et

non gaussien

Partant de l'hypothèse selon laquelle le caoutchouc naturel est constitué d'un réseau macromoléculaire, dont la déformation des points de jonction est affine, l'élasticité (entropique) du matériau est décrite à partir de la théorie statistique de GAUSS à l'aide d'un seul paramètre moléculaire: le nombre N de chaînes macromoléculaires par unité de volume. Une amélioration de ce modèle nécessite l'introduction d'un second paramètre n, nombre de segments statistiques par chaîne et prévoit un taux d'extensibilité maximum du réseau caoutchoutique égale à n^{1/2}.

KUHN et GRUN (17), à partir de la théorie de l'élasticité caoutchoutique (équation [4]), ont déterminé la fonction d'orientation $< P_2 >$ dans le cas d'une chaîne gaussienne :

$$< P_2 > = \frac{1}{5n} (\lambda^2 - \lambda^{-1})$$
 [9]

Ces auteurs définissent une valeur maximale de la fonction d'orientation $< P_2 >_{max}$ correspondant à la limite d'extensibilité du réseau n^{1/2}, tel que $< P_2 >_{max} = 1/5$.

KUHN et GRUN étendent ce traitement à un réseau non gaussien en faisant apparaître les trois premiers termes dans le développement en série de l'équation [4] :

$$<\mathsf{P}_{2}>=\frac{1}{5n}(\lambda^{2}-\lambda^{-1})+\frac{2}{175n^{2}}(6\lambda^{4}+2\lambda-8\lambda^{-2})+\frac{1}{875n^{3}}(10\lambda^{6}+6\lambda^{3}-16\lambda^{-3}) \ [10]$$

Plus tard ,TREOLAR a modifié cette expression en assignant une valeur unique,r, pour caractériser la distance entre extrémités de chaîne du réseau, plutôt que d'utiliser une fonction de distribution P(r), introduisant ainsi des coefficients plus faibles aux différents termes du développement en série excepté le premier terme dont le coefficient reste égal à 1/5 :

$$< P_{2} = \frac{1}{5n} (\lambda^{2} - \lambda^{-1}) + \frac{1}{150n^{2}} (6\lambda^{4} + 2\lambda - 8\lambda^{-2}) + \frac{1}{350n^{3}} (10\lambda^{6} + 6\lambda^{3} - 16\lambda^{-3})$$
[11]

avec $< P_2 >_{max} = 0,268$.

Ces différentes théories peuvent être appliquées au cas de polymères thermoplastiques amorphes, déformés au dessus de leur température de transition vitreuse, en considérant que les points d'enchevêtrements (ou noeuds physiques) agissent de façon équivalente aux noeuds d'un réseau réticulé.

Dans ce contexte, les travaux sur le PET (5) ont montré que l'orientation maximale définie par < $P_2 >_{max} = 0,268$ était nettement inférieure à celle obtenue expérimentalement (0,67).L'auteur attribue cette différence au fait que la cristallisation induite consécutive au processus d'orientation des chaînes produit un mode d'orientation dans lequel toutes les chaînes actives du pseudo réseau sont étirées et alignées dans la direction de déformation. Ce nouveau concept nécessite de modifier les coefficients dans le développement en série de la relation [10] de façon à ce que la fonction d'orientation soit proche de l'unité aux taux d'extensibilité limite du réseau :

$$< P_2 >= \frac{1}{5n} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) + \frac{1}{10n^2} (6\lambda^4 + 2\lambda - 8\lambda^{-2}) + \frac{1}{50n^3} (10\lambda^6 + 6\lambda^3 - 16\lambda^{-3})$$
[12]

avec < P₂ >_{max} = 1 pour λ tendant vers n^{1/2} (figure 8a).

Dans cette relation le premier terme rend compte du comportement gaussien du pseudo réseau caoutchoutique aux faibles valeurs de λ : $\lambda << n^{1/2}$.



figure 8 : représentation schématique des différents modèles a modèle affine non gaussien (n = 10) b modèle pseudo-affine

c modèle de PURVIS et BOWER (n =4)

b.2) modèle pseudo-affine

Le mode de déformation affine de l'élasticité caoutchoutique ne peut pas être utilisé dans le cas des polymères ductiles ou semi-cristallins à matrice caoutchoutique.

En utilisant l'approche de KUHN et GRUN (17), CRAWFORD et KOLSKY (22) proposent un mode de déformation dans lequel les axes principaux des unités structurales subissent, lors d'une déformation uniaxiale, le même changement de direction qu'une ligne joignant deux points quelconques du solide.Ce modèle considère uniquement les effets d'orientation des unités structurales induits par la déformation de l'échantillon mais néglige tout changement de longueur entre noeuds physiques du réseau.

Le modèle pseudo-affine, proposé par KRATKY (23) (figure 8b) a permis de calculer dans le cas d'un comportement ductile tel que celui de polymères semi-cristallins à matrice caoutchoutique la fonction d'orientation à l'aide d'un seul paramètre, k, lié au taux de déformation par la relation $k = \lambda^{-3/2}$, tel que :

$$< P_2 >= \frac{1}{2} \left(\frac{2+k^2}{1-k^2} - \frac{3k\cos^{-1}k}{(1-k^2)^{3/2}} \right)$$
 [13]

b.3) modèle de PURVIS et BOWER

Dans le but d'obtenir une approximation simple du modèle caoutchoutique qui puisse être utilisé sur toute la gamme de déformation, PURVIS et BOWER (24,25) ont extrapolé les calculs relatifs au mode de déformation affine à des valeurs de λ supérieures à $n^{1/2}$ en supposant :

- d'une part, que chaque chaîne du réseau totalement étirée pivote de façon similaire à un bâtonnet rigide tel que cela est décrit par le mode pseudo-affine de déformation.

- d'autre part, que les vecteurs entre extrémités de chaîne des chaînes non totalement déformées continuent à s'orienter selon le modèle affine. La première relation liant $< P_2 >$ au taux de déformation lorsque celui-ci est inférieur à n^{1/2} correspond au développement en série de la relation de TREOLAR (21), soit :

$$=\frac{1}{5n}(\lambda^2-\lambda^{-1})+\frac{1}{150n^2}(6\lambda^4+2\lambda-8\lambda^{-2})+\frac{1}{350n^3}(10\lambda^6+6\lambda^3-16\lambda^{-3})$$
 [14]

Le second processus correspondant à $\lambda > n1/2$ est décrit par la relation :

$$< P_2 > = 1 - \frac{128}{175 x^{1/2}}$$
 [15]

avec $x^2 = \lambda^2/n$

Cette fonction tend vers une limite < $P_2 >_{max} = 1$ pour λ tendant vers l'infini (figure 8c).

b.4) modèle de BROWN et WINDLE

Plus récemment, BROWN et WINDLE (26) avancèrent l'idée selon laquelle il est nécessaire d'adopter une base moins restrictive que l'unique relation déformation-orientation implicite dans les modèles affine et pseudo-affine. Ils proposent d'adopter une approche dans laquelle la déformation à l'état caoutchoutique ou à l'état vitreux est décomposée en une composante d'orientation (associée à l'alignement des unités moléculaires) et une composante d'étirement (associée au dépliement de la chaîne macromoléculaire) :

$$\lambda = \lambda_0 \times \lambda_e \qquad [16]$$

avec

 λ : taux de déformation

- λ_0 : composante d'orientation
- λ_e : composante d'étirement

Cette approche de la déformation des polymères non cristallins est employée comme base d'un modèle de déformation

simple appliquable à l'état caoutchoutique (27). L'analyse est faite à partir d'un assemblage d'unités de forme ellipsoïdale libres de se mouvoir en rotation ou en extension mais soumises à des contraintes résultantes d'interactions, à la fois intramoléculaires et intermoléculaires.

BROWN et WINDLE (27) caractérisent ces deux concepts par l'intermédiaire de deux paramètres :

- un paramètre de forme (aspect ratio) a.r lié à la géométrie de l'unité structurale (figure 9).



figure 9 : unité structurale de forme ellipsoïdale

 $a.r = \frac{1}{a}$ [17]

- le paramètre K représentant le degré moyen de non liberté obtenu en divisant le nombre d'unités en deux catégories :

N* unités immobiles

N₀-N^{*} unités totalement libres (N₀ : nombre total d'utés)

$$1/K = N^*/N_0$$
 [18]

A partir de ces données, les auteurs (27) calculent les composantes d'orientation et d'étirement ainsi que la fonction d'orientation $< P_2 >$.Les détails de ces calculs, la méthode de détermination des paramètres à partir des données expérimentales et les principales équations mises en jeu sont rassemblés en annexe I.

c) caractérisation de l'orientation

La simple étude d'une relation entre contrainte et déformation ne suffit pas à décrire totalement le comportement en déformation des polymères. IL est en effet nécessaire de caractériser l'alignement des segments moléculaires résultant de cette déformation par l'intermédiaire des fonctions d'orientation.

Diverses méthodes expérimentales permettent de préciser l'orientation moléculaire, à savoir :

- la spectroscopie RAMAN utilisée par PURVIS et BOWER (25) permet d'accéder aux fonctions d'orientation d'ordre 2 et 4 ($< P_2 > et < P_4 >$).

- la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) utilisée pour connaître l'orientation de la phase cristalline comme l'ont fait BHATT et BELL pour le PET (29) a été étendue récemment à la caractérisation de l'orientation des polymères amorphes (PC) ou de la phase amorphe de polymères semi cristallins (PET) (30).

- la biréfringence d'étirement qui repose sur la différence de polarisabilité des segments moléculaires dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de déformation.

- le dichroïsme infrarouge qui représente le rapport d'absorption des radiations infrarouge par les segments moléculaires selon les directions parallèle ou perpendiculaire à la déformation.

- la polarisation de fluorescence

- la résonance magnétique nucléaire

- les mesures mécaniques : module sonique, module d'YOUNG ou retrait thermique. Ces mesures ne fournissent cependant pas de mesure précise de l'orientation. Dans le cadre de cette étude nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux mesures de biréfringence et de dichroïsme infra rouge.

c.1) biréfringence d'étirement

Les matériaux amorphes (verres, polymères) dont la structure est essentiellement désordonnée, possèdent des propriétés optiques isotropes. Mais après déformation uniaxiale, ils deviennent anisotropes et présentent les mêmes propriétés qu'un cristal biréfringent.

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

$$P_{//} = \frac{1}{3} \operatorname{Nn} (P_1 + P_2 + P_3) + \frac{1}{3} \operatorname{Nn} (2P_3 - P_1 - P_2) < P_2(\phi) >$$
[19]
$$P_{\perp} = \frac{1}{3} \operatorname{Nn} (P_1 + P_2 + P_3) - \frac{1}{6} \operatorname{Nn} (2P_3 - P_1 - P_2) < P_2(\phi) >$$

 P_3 : polarisabilité d'une unité structurale dans la direction de l'axe de chaîne.

 P_1, P_2 : polarisabilité d'une unité stucturale dans les directions perpendiculaires à l'axe de la chaîne.

 $P_2(\varphi)$: second ordre du polynôme de LEGENDRE

N : nombre de chaînes macromoléculaires par unité de volume.

n : nombre de segments statistiques par chaînes.

La relation de LORENZ-LORENTZ relie la polarisabilité du milieu P à l'indice de réfraction :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} x \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi P \mathcal{N}$$
 [20]

M :masse molaire de l'unité monomère

 ρ : densité du polymère \mathcal{N} : nombre d'AVOGADRO

Ce qui permet en utilisant les approximations $n_{//+}n_{\perp} = 2\overline{n}$ et $(n_{//2}+2) (n_{\perp}^2+2) = (\overline{n}^2+2)^2$ d'exprimer la biréfringence d'étirement :

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = \frac{2\pi}{9} \frac{(\overline{n}^2 + 2)^2}{\overline{n}} (P_3 - \frac{1}{2}(P_1 + P_2)) < P_2(\phi) > [21]$$

n : indice moyen de réfraction de l'unité structurale

ou encore

$$\Delta n = \frac{2\pi}{9} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} Nn \ (\alpha_1 - \alpha_2) < P_2(\phi) >$$
[22]

 $(\alpha_1 - \alpha_2)$: différence de polarisabilité correspondant à l'anisotropie optique d'un segment statistique (en supposant qu'une unité structurale est représentée par un segment statistique).

Selon la théorie gaussienne de l'élasticité caoutchoutique, on peut écrire :

$$<\mathsf{P}_2(\varphi)>=\frac{1}{5n}\,(\lambda^2{-}\lambda^{-1})$$

ce qui fournit l'expression suivante de la biréfringence d'étirement

$$\Delta n = \frac{2\pi}{45} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} N (\alpha_1 - \alpha_2) (\lambda^2 - \lambda^{-1})$$
[23]

on définit alors un coefficient optique c par la relation :

$$\Delta n = c \sigma$$

 σ : contrainte vraie appliquée à l'échantillon

D'où

$$c = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(\overline{n}^2 + 2)^2}{\overline{n}} (\alpha_1 - \alpha_2) \qquad [24]$$

C'est un paramètre indépendant de la structure du polymère (N) et de l'état de déformation du réseau gaussien (λ).

Dans le cas des polymères semi-cristallins, la biréfringence totale s'exprime en fonction de la contribution de chacune des phases amorphe et cristalline :

$$\Delta n = \Delta a + \Delta c = \Delta^{\circ} a f_{a} (1 - X_{c}) + \Delta^{\circ} c f_{c} X_{c} + \Delta f$$
[25]

 $\Delta^{\circ}a$, $\Delta^{\circ}c$: biréfringences intrinsèques des phases amorphe et cristalline. CAKMAK (31) a déterminé les valeurs suivantes :

 $\Delta^{\circ}a = 0,281$ et $\Delta^{\circ}c = 0,31$

X_c : taux de cristallinité en volume

 f_a, f_c : fonctions d'orientation des phases amorphe et cristalline Δf : biréfringence de forme qui dépend des différents indices de réfraction entre les deux phases, de la dimension des cristallites et du taux de cristallinité Xc. Cette contribution peut généralement être négligée ce qui donne :

$$\Delta n = \Delta^{\circ} a f_{a} (1 - X_{c}) + \Delta^{\circ} c f_{c} X_{c}$$
[26]

c.2) mesure de l'orientation par infra rouge

Dans le cas des polymères ,l'absorption de radiations en infrarouge par les molécules s'exprime en terme d'absorbance A définie par la relation :

$$A = Ln(\frac{l_0}{l} (\vec{M}.\vec{E})^2)$$
 [27]

 I_0,I : intensités respectivement incidente et transmise à la fréquence d'absorption.

 \vec{M} : moment dipolaire du mode normal de vibration à la fréquence d'absorption.

 \vec{E} : vecteur champ électrique du rayon incident à la fréquence d'absorption.

Une fois défini un référentiel orthogonal (X,Y,Z) attaché à l'échantillon observé, on peut diviser l'absorbance en trois absorbances partielles A_x, A_y, A_z (28) suivant les trois directions de ce référentiel avec :

$$A = \frac{1}{3} (A_x + A_y + A_z)$$
 [28]

Il est alors possible de déterminer les rapports dichroïques reflétant les différences d'absorbances dans les différentes directions :

$$R_{xy} = A_x/A_y$$

$$R_{xz} = A_x/A_z$$
 [29]

$$R_{yz} = A_y/A_z$$

En déformation uniaxiale (suivant l'axe Z par exemple) on a un seul rapport dichroïque :

$$R = R_{zx} = A_z/A_x = A_{//} / A_{\perp}$$
 [30]

 $A_{//} = Az$: absorbance mesurée lorsque le champ électrique est polarisé parallélement à la direction d'étirement. $A_{\perp} = A_x$: absorbance mesurée lorsque le champ électrique est

 $A_{\perp} = A_x$: absorbance mesuree lorsque le champ electrique est polarisé perpendiculairement à la direction d'étirement.

En supposant que le plan XY perpendiculaire à la direction de déformation soit isotrope c'est à dire : $A_x = A_y$, l'absorbance totale s'écrit :

$$A = \frac{1}{3} (2A_{\perp} + A_{//})$$
 [31]

Dans le cas idéal d'une orientation totale, l'axe de chaîne est confondu avec la direction d'étirement (figure 10), le rapport dichroïque s'écrit alors :

$$R_0 = 2 \cot g \ 2\alpha \quad [32]$$

 α : angle entre le moment dipolaire du mode normal de vibration et la direction de l'axe de chaîne.

En général, l'orientation moléculaire dans les polymères est partielle et la direction d'étirement fait un angle θ avec l'axe de chaîne (figure 10). Le rapport dichroïque s'écrit alors :

$$R = (2\cos^{2}\alpha + s)/(\sin^{2}\alpha + s)$$
 [33]

s : paramètre d'orientation qui dépend de la fonction d'orientation $f(\theta)$.



figure 10 : position du moment dipolaire et de l'axe de chaîne par rapport à la direction d'étirement.

a- orientation totaleb- orientation partielle
En cherchant alors à décrire cette fonction d'orientation on a pu déterminer la fraction de chaînes f faisant un angle θ avec la direction d'étirement.

$$f = \frac{R_0 + 2}{R_0 - 1} \times \frac{R - 1}{R + 2} \qquad [34]$$

L'absorption en infrarouge nous permet donc d'accèder à la fonction de distribution d'orientation $f(\theta)$ qui est une mesure indirecte du second harmonique P₂ (cos θ) :

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2\theta - 1) = \frac{R_0 + 2}{R_0 - 1} \times \frac{R - 1}{R + 2}$$

CHAPTIRE 2

DEFORMATION HOMOGENE:RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux résultats expérimentaux obtenus lors de la déformation homogène (cristallisation, orientation, force de retraction) qui permettront par la suite une confrontation aux modèles théoriques.

METHODES EXPERIMENTALES

1 <u>déformation</u>

Les éprouvettes de traction ont été réalisées à partir de films de PEEK amorphe (STABAR K 200), d'épaisseur 50 microns fournis par la société ICI (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES). Elles ont été découpées à l'aide d'un emporte pièce en forme d'haltère (figure 11).



figure 11 : shéma d'une éprouvette de traction

On a tracé sur la surface des échantillons des traits distants de 1,5 mm (figure 11) à l'aide d'un tampon encreur ce qui permet de mesurer avec précision le taux de déformation.

Les essais de déformation ont été réalisés sur une machine de table INSTRON modèle 1026 offrant une gamme de vitesse de 0.5 à 800 mm/mn et équipée d'une enceinte thermostatée régulée à ±1 °C. La vitesse de déformation adoptée pour l'ensemble des essais a été fixée à 5 mm/mn de facon à obtenir une gamme de déformation suffisamment importante. La déformation homogène est effectuée à 160 °C de telle façon que l'on se situe au dessus de la température de transition vitreuse (145°C) mais en dessous de la température de cristallisation (170°C).

Pour la déformation plastique nous nous sommes placés à 100°C, dans des conditions analogues au cas du PET pour lequel les études de déformation plastique (4,5,6) ont été effectuées à température ambiante, c' est à dire environ 60 °C en dessous de la température de déformation homogène(80 °C).

2 mesure du taux de cristallinité.

a) analyse enthalpique différentielle

Les mesures de taux de cristallinité à partir de l'analyse enthalpique différentielle ont été réalisées sur une DSC 7 PERKIN ELMER série DELTA.

La vitesse de chauffe utilisée pour toutes les mesures a été fixée à 20 °C/mn.

b) densité

Les mesures de densité ont été réalisées à l'aide d' un densimètre permettant de mesurer des densitées comprises entre 1,200 et 1,300 g/cm³. Elles s' effectuent dans de l'eau salée par du nitrate de calcium. La densité de l'échantillon est évaluée en considérant la densité du liquide pour lequel l'échantillon se trouve entre deux eaux, c'est à dire ni au fond ni en surface de l'éprouvette de mesure.

3 mesure de l'orientation

a) biréfringence

Les mesures de biréfringence ont été effectuées à l'aide d'un microscope polarisant LEITZ équipé d'un compensateur EHRINGHAUSS à lame de spath.

b) dichroïsme infra rouge

La caractérisation de l'orientation moléculaire par absorption infrarouge a été faite à l'aide d'un NICOLET 205. Ces mesures ont été effectuées à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de PARIS (ESPCI) dans le laboratoire de physicochimie structurale et moléculaire dirigé par le Professeur MONNERIE avec l'aimable concours de Mr JASSE.

4 force de rétraction

Nous avons adopté une mesure de force de rétraction à longueur constante qui permet de mettre en évidence la déformation réelle des chaînes actives du réseau.

L'appareillage prévu à cette effet comporte trois parties (figure 12):

- une machine de traction

- un système de chauffe assuré par un jet d'air chauffé à 160°C (au dessus de la température de transition vitreuse du PEEK (145°C) mais en dessous de sa température de cristallisation (170°C). La zone de l'échantillon à chauffer est placée dans le flux d'air chaud à l'aide d'une tuyère à la hauteur de la sonde de régulation et du thermocouple de mesure.

- un système de mesure de la force de rétraction formé d'une cellule INSTRON de 5 kgf.

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

II CRISTALLISATION SOUS ETIREMENT

La cristallisation des polymères induite par leur déformation est un phénomène communément observé et qui a fait l'objet de nombreuses recherches. Les principales circonstances pouvant provoquer cette cristallisation sont les suivantes:



figure 12 : machine de rétraction

- étirage d'un polymère amorphe à l'état vitreux (comportement ductile)

- étirage d' un polymère réticulé à l'état caoutchoutique.

- cisaillement des polymères linéaires à l'état fondu .

En général, la cinétique de cristallisation et la texture cristalline formée sont différentes de celles obtenues lors d'une cristallisation thermique.

Une cristallisation induite par déformation a déjà été observée sur le PEEK et évoquée par des travaux sur le cisaillement du polymère à l'état fondu (32). Ils ont montré que :

- le temps d'initiation de la cristallisation diminue de façon significative par application d'une déformation pendant la cristallisation isotherme.

- la morphologie de l'échantillon cisaillé est un mélange de phases amorphe et cristalline où les cristallites sont étirés puis alignés dans la direction de cisaillement.

- l'énergie d'activation de la cristallisation est beaucoup plus faible dans le cas de la cristallisation induite par rapport à une cristallisation isotherme.

Dans cette étude, la cristallisation induite s'apparente à celle qui se produit lors de la déformation d'un polymère réticulé, à l'état caoutchoutique. Nous avons en effet un matériau amorphe pour lequel la présence d'enchevêtrements correspond à un réseau polymère déformé au dessus de la température de transition vitreuse.

La cristallisation induite a été observée par l'intermédiaire de mesures du taux de cristallinité par analyse enthalpique différentielle (AED).

Le thermogramme du polyétheréthercétone amorphe (figure 2 chapitre 1) fait apparaître :

- un saut de capacité calorifique correspondant à la température de transition vitreuse, à Tg=145°C.

- un exotherme de cristallisation à Tc=170°C.

- un endotherme de fusion à Tf=335°C.

34

Lorsqu'on mesure les surfaces sous le pic de cristallisation et sous le pic de fusion, on s'aperçoit que l'énergie correspondant au pic de cristallisation ne représente environ que 71% du pic de fusion. Or ces deux surfaces devraient être égales, puisque l'échantillon isotrope est amorphe et qu'aucune réaction chimique n' a eu lieu en cours d'analyse. Selon certains auteurs (33,34) qui ont observé des phénomènes semblables dans le cas du PET, il y aurait au cours de la montée en température entre les pics de cristallisation et de fusion une cristallisation thermique liée à un perfectionnement des cristallites, par un processus continu de fusion-recristallisation.

Par ailleurs, des cas similaires ont été observés pour le polyétheréthercétone où la cristallisation isotherme induit un dédoublement du pic de fusion faisant l'objet de deux hypothèses:

- le matériau possède plusieurs morphologies cristallines différentes (35).

- lors de la montée en température, il se produit un phénomène de fusion-recristallisation (36,37,38,39,40).

D'autre part, CHENG et al (41) ont analysé le phénomène de dédou-blement du pic de fusion en considérant une interférence des deux hypothèses précédentes.

Lors du processus de fusion-recristallisation, à température donnée, les cristaux seraient formés par un amalgame de cristallites proches de leur température de fusion, et instables à des températures immédiatement supérieures, et des cristallites à limites de stabilité plus élevées (jusqu'à la fusion du polymère par exemple). Les cristallites imparfaits fondraient à cette température critique inférieure à la température de fusion du matériau, pour former ensuite des cristallites de meilleure stabilité thermique, à plus haute température.

Ce phénomène de fusion-recristallisation pendant la montée en température peut permettre d'expliquer le taux de cristallinité non nul de l'échantillon isotrope lorsqu'il est mesuré par AED.

Aussi afin de vérifier la structure amorphe du polymère à l'état isotrope, nous avons effectué des mesures de densité .

Dans le cas du polyétheréthercétone, on connaît bien la densité de la phase amorphe : $d_a=1,264$ g/cm³(14,36).Par contre, il

existe des divergences de résultats en ce qui concerne la densité de la phase cristalline. Par extrapolation au polymère 100% cristallin de la courbe Xc=f(d) (Xc étant déterminé par WAXS), BLUNDELL et OSBORN (4) trouve une densité égale à 1,400 g/cm³, alors que HAY et al (36), par une méthode similaire, proposent $d_c=1,378$ g/cm³. D'autres auteurs (15,16) suggèrent que la densité de la phase cristalline doit varier entre 1,367 et $1,410 \text{ g/cm}^3$ selon la température de cristallisation du polymère. Cette variation provient d'une modification du volume de la maille cristalline avec la température de cristallisation. Plus la température de cristallisation est faible, plus la densité de la phase cristalline est faible. Ici la cristallisation s'effectuant à la température de déformation, c'est à dire à 160°C, qui est une température de cristallisation très faible, nous prendrons $d_c = 1,367 \text{ g/cm}^3$.

Les mesures de densité effectuées sur les films non étirés en provenance de ICI révèlent bien l'état amorphe du polymère puisque celle-ci est en effet inférieure à 1,264 g/cm³, ICI proposant pour sa part une valeur de 1,26 g/cm³.

Le calcul du taux de cristallinité à partir de mesures d'analyse enthalpique différentielle, s'effectue à l'aide des enthalpies de transition :

 $Xc = \frac{\Delta Hf - \Delta Hc}{\Delta H^{\circ}f}$ [35]

avec:

 Δ Hf : enthalpie de fusion du polymère (en J/g)

 Δ Hc : enthalpie de cristallisation du polymère (en J/g)

 Δ H°f : enthalpie de fusion du polymère supposé être à l'état totalement cristallin (Δ H°f (PEEK) = 130 J/g (36)).

On accède ainsi à la fraction massique de cristal transformée en fonction du temps; par la suite nous aurons besoin d'un taux de cristallinité en volume qui s'écrit:

$$X'c = \frac{Xc \times \frac{d_{a}}{d_{c}}}{1 - (1 - \frac{d_{a}}{d_{c}} \times Xc)}$$
[36]

avec:

 d_a : densité de la phase amorphe ($d_a=1,264 \text{ g/cm}^3$) d_c : densité de la phase cristalline ($d_c=1,367 \text{ g/cm}^3$)

L'allure de la variation du taux de cristallinité en volume en fonction du taux de déformation λ est représentée figure 13a. Quelque soit le taux de déformation, le taux de cristallinité calculé par mesure de densité selon la relation:

$$Xc = \frac{d - d_a}{d_c - d_a}$$
[37]

reste inférieur à celui déterminé par AED (figure 13b). Ces résultats, conformes à ceux publiés par d'autres auteurs (42) accréditent l'hypothèse qu'un phénomène de fusion-recristallisation se produit lors de la montée en température de l'échantillon.

Cependant l'observation des spectres infrarouge réalisés sur des films amorphes puis sur des films cristallisés à 170°C montre que certaines bandes caractéristiques de la phase cristalline (figure 14) sont présentes sur le spectre du polymère amorphe (figure 15). Par exemple, la bande à 968 cm⁻¹ que NGUYEN et ISCHIDA (43,44) n'observent pas pour le polymère amorphe et qu'ils voient apparaître pour le polymère cristallisé est présente sur le spectre du polymère d'origine (figure 15).

En conclusion, si on ne peut pas nier que le taux de cristallinité mesuré par analyse enthalpique différentielle soit surévalué à cause d'un éventuel phénomène de fusionrecristallisation, on ne peut pas non plus affirmer que le polymère non étiré soit totalement amorphe comme semblent le montrer les mesures de densité.

Nous verrons par la suite que l'utilisation de l'une ou l'autre méthode n'a pas une influence primordiale dans la détermination des paramètres qui nous intéressent pour la poursuite de cette étude et que nous avons donc choisi d'utiliser le calcul du taux de cristallinité par AED.



figure 13 : variations du taux de cristallinité avec le taux de déformation

a mesuré par AED b mesure de densité



figure 15 : spectre infrarouge du polymère amorphe

III ORIENTATION

1 biréfringence d'étirement

La biréfringence optique ,directement proportionnelle au second ordre du polynôme de LEGENDRE < P_2 >, est la méthode la plus connue de détermination de l'orientation; le principal inconvénient de cette méthode résulte de la nécessité d'attribuer au matériau la biréfringence intrinsèque correspondant aux chaînes totalement orientées dont l'évaluation est souvent difficile, particulièrement dans le cas de la phase amorphe. Elle permet cependant d'établir une corrélation entre l'orientation à l'échelle moléculaire et le caractère macroscopique de la déformation.

Les mesures sont effectuées sur des éprouvettes refroidies très rapidement sous tension, jusqu'à la température ambiante, pour limiter les effets de désorientation moléculaire.

La figure 16 représente les variations de la biréfringence d'étirement du PEEK en fonction du taux de déformation λ . On remarque que l'augmentation rapide de la biréfringence en tout début de déformation (λ <1;1) est suivie d'une stabilisation de l'orientation (pour 1,1< λ <1,6) due,on le verra par la suite, à un désenchevêtrement des chaînes amorphes. Cette stabilisation est suivie d'une augmentation de la biréfringence (pour λ >1,6) caractéristique d'une cristallisation induite par orientation des chaînes.

2 dichroïsme infrarouge

Nous avons exploré une région spectrale comprise entre 550 et 1100 cm-1 correspondant au domaine de vibration des liaisons aromatiques C-H. Les raies caractéristiques utilisées dans cette étude sont marquées sur la figure 17. Certaines sont attribuées de façon spécifique à la phase cristalline (965 cm⁻¹ (43, 44), 625 cm⁻¹ (45) et 956 cm⁻¹ (45)) tandis que d'autres traduisent l'orientation à la fois des zones amorphes et cristallines (1012 cm⁻¹ (43, 44), 680 cm⁻¹ (45), 950 cm⁻¹ (45)).



figure 16 : variation de la biréfringence avec le taux de déformation



figure 17 : spectre du polyétheréthercétone amorphe étiré à 160°C (λ =2,27)

Pour chaque échantillon deux spectres ont été enregistrés (le champ électrique E étant soit parallèle soit perpendiculaire à l'axe de déformation) permettant le calcul des absorbances A// et A1 et ainsi du rapport dichroïque $R=A_{1/2}/A_{\perp}$.

La variation de R avec le taux de déformation pour les différentes raies est représentée sur les figures rassemblées en annexe II.

Pour toutes les bandes précisées sauf celle à 680 cm^{-1,} on note une variation très nette du rapport dichroïque, R, qui confirme la variation d'orientation observée par biréfringence. En effet, com-me dans le cas de la biréfringence d'étirement, le rapport dichroï-que R reste sensiblement constant pour les faibles taux de défor-mation (λ <1,7) puis subit une augmentation rapide lors de la cristallisation induite.

La bande à 680 cm⁻¹ présente un comportement plus singulier puisque le rapport dichroïque R ne subit aucune variation notable avec λ , ce qui signifie que cette raie correspond à des liaisons se situant à un angle mort (54°) par rapport à l'axe de chaîne.

Le calcul des fonctions d'orientation amorphe, fa cristalline , fc. ou globale, < P2 >,nécessite de connaître le paramètre intrinsèque du polymère, R_0 , lié à l'angle entre le moment de transition et l'axe de chaîne. Cela passe nécessairement par la détermination de l'axe de chaîne. Par analogie avec le polyphénylèneoxyde (PPO), JASSE (45) a déterminé un axe de chaîne (figure 18) faisant un angle de 30° avec le moment de transition, impliquant une valeur Ro=6.



figure 18 : axe de chaîne du PEEK

Cela nous a permis d'utiliser les raies à 1012 et 950 cm⁻¹ traduisant l'orientation des phases amorphe et cristalline et les raies à 965, 625 et 956 cm⁻¹ caractéristiques de l'orientation de la phase cristalline pour déterminer la fonction d'orientation globale $< P_2 >$ et la fonction d'orientation cristalline f_c. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 2 et 3. Les différentes raies donnent des résultats tout à fait comparables.

Les fonctions d'orientation globale $< P_2 >$ obtenues par dichroïsme ont été comparées à celles que l'on peut déduire à partir de la biréfringence, Δn , selon la relation:

$$\Delta n = \Delta n_{max} < P_2 > [38]$$

avec

 Δn_{max} : birefringence intrinsèque correspondant à des chaînes totalement étirées.

$$\Delta n_{max} (\dot{a} \lambda donn\acute{e}) = Xc(\lambda) \Delta^{\circ}c + (1-Xc(\lambda)) \Delta^{\circ}a$$
$$(\Delta^{\circ}c = 0.31, \Delta^{\circ}a = 0.281 \quad (31))$$

La comparaison entre les mesures de birefringence et d'infra rouge, en accord très satisfaisant, atteste du bon choix de l'axe de chaîne.

Lorsqu'on cristallise sous étirement un réseau polymère amorphe, l'axe c des cristallites tend à s'orienter dans le sens de l'étirement. Cette orientation devient de plus en plus parfaite lorsqu'on augmente la déformation.GAYLORD (46) a expliqué cette orientation cristalline en considérant que la force thermodynamique conduisant un polymère semi cristallin à minimiser son énergie libre de cristallisation est un facteur dominant de la determination de l'orientation des cristaux formés par cristallisation induite sous étirement. Il a pu estimer ainsi la fonction d'orientation cristalline en fonction du taux de déformation λ , à savoir :

$$f_{c} = \frac{1}{2} \left(\frac{3\lambda^{3}}{2+\lambda^{3}} - 1 \right)$$
 [39]

λ	< P ₂ > (950)	< P ₂ > (1012)	< P ₂ >
			biréfringence
1,21	0,06	0,06	0,05
1,37	0,10	0,05	0,08
1,63	0,16	0,17	0,13
1,72	0,09	0,07	0,07
1,85	0,22	0,19	0,27
2,07	0,46	0,43	0,37
2,27	0,48	0,42	0,38
2,81	0,59	0,57	0,47
3,43	0,67	0,63	0,53

tableau 2 : variation de l'orientation globale avec le taux de déformation.

λ	f _c (625)	f _c (956)	f _c (965)
1,21	0,08	0,10	0,16
1,37	0,09	0,12	0,19
1,63	0,18	0,25	0,25
1,72	0,12	0,10	0,17
1,85	0,18	0,41	0,44
2,07	0,32	0,62	0.65
2,27	0,38	0,68	0,66
2,81	0,62	0,65	0,66
3,43	0,74	0,66	0,69

tableau 3 : variation de l'orientation cristalline avec le taux de déformation. Mesure de dichroïsme.

Nous avons porté sur les figures 19a et19b les variations de la fonction d'orientation cristalline obtenues respectivement, expérimentalement par mesures de dichroïsme et à partir de la relation de GAYLORD. Dans le cas du PEEK, la fonction d'orientation cristalline est plus faible que ce que prévoit la théorie de GAYLORD, quelque soit le taux de déformation.

En fait, l'orientation cristalline peut ne pas être effective dès le début de la déformation. Aussi avons nous tracé la fonction de GAYLORD en prenant l'origine au début de la cristallisation induite ($\lambda = 1,6$) (figure 19c). On obtient alors une fonction d'orientation cristalline trop faible en début de déformation, ce qui laisse à penser que l'orientation cristalline débute pour un taux de déformation intermédiaire entre 1 et 1,6. On peut déterminer ce début d'orientation en traçant la fonction de GAYLORD passant par le point singulier : $\lambda = 1.6$ f_c = 0.3. Ce point correspond au début de la cristallisation induite, l'orientation cristalline étant à cet instant égale à 0,3 d'après les mesures de dichroïsme. Cette fonction de GAYLORD a alors pour origine $\lambda = 1,28$ (figure 19d) et simule bien le comportement de la phase cristalline en début de déformation. Cependant, quelquesoit la fonction de GAYLORD utilisée, l'orientation cristalline du PEEK s'écarte des valeurs théoriques et atteint un maximum situé à 0,7 pour λ >2 (figure 19a). D'autres auteurs (47) ont également observé cet effet de saturation de la fonction d'orientation cristalline, mesurée par rayons X dans le cas de films amorphes et d'échantillons semi-cristallins étirés respectivement à 154 et 310°C. Ils attribuent cette faible valeur de f_c à la présence d'une contribution amorphe dans le calcul de l'orientation due au fait que les plans (110) et (200) utilisés pour cette détermination se situent dans le domaine du halo amorphe du polymère.

Afin de vérifier cet effet de saturation de la fonction d'orientation cristalline pour $\lambda > 2$, nous avons effectué des mesures de diffractions RX (WAXS) sur des éprouvettes étirées à des taux de déformation $\lambda = 2$ et $\lambda = 3,7$. Les clichés des figures 20 et 21 présentent dans les deux cas des taches de tailles équivalentes prouvant que les fonctions cristallines ont des valeurs voisines pour ces deux taux de déformation. Ainsi l'orientation des domaines



figure 19 : variations de la fonction d'orientation cristalline avec le taux de déformation

a GAYLORD

- b mesures de dichroïsme
- c GAYLORD translaté en début de cristallisation
- d GAYLORD intermédiaire



figure 20 : cliché de diffraction du PEEK étiré à 160°C (λ = 2).



figure 21: cliché de diffraction du PEEK étiré à 160°C (λ = 3,7).

cristallins reste sensiblement constante pour des valeurs de λ supérieures à 2.

Les déterminations de la fonction d'orientation cristalline f_c et de la fonction d'orientation globale $< P_2 >$ permettent d'accéder à la fonction d'orientation de la phase amorphe selon la relation :

$$< P_2 > = X_c f_c + (1 - X_c) f_a$$
 [40]

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

λ	< P ₂ >	X _c (AED)	fc	fa
1,21	0,064	0,068	0,123	0,063
1,37	0,076	0,072	0,132	0,072
1,63	0,165	0,081	0,228	0,159
1,72	0,079	0,090	0,165	0,070
1,85	0,211	0,142	0,424	0,176
2,07	0,442	0,265	0,626	0,376
2,27	0,442	0,300	0,673	0,343
2,81	0,578	0,335	0,643	0,545
3,43	0,646	0,345	0,695	0,620

tableau 4 : fonction d'orientation amorphe déterminée par dichroïsme.

On peut également coupler les mesures d'orientation cristalline par infrarouge avec les mesures de biréfringence de l'échantillon pour accéder à l'orientation de la phase amorphe. En effet, on sait dans le cas des polymères semi cristallins exprimer la biréfringence totale en fonction de la contribution de chacune des phases amorphe et cristalline (formule [25] chapitre 1). Ce qui permet de calculer la fonction d'orientation de la phase amorphe :

$$f_a = \frac{\Delta n - \Delta^{\circ} c f_c X_c}{\Delta^{\circ} a (1 - X_c)}$$
 [41]

λ	Δn	∆a/1-X _c	fa	fa
			∆°a=0,281	∆°a = 0,356
1,21	0,022	0,021	0,075	0,059
1,37	0,027	0,026	0,093	0,073
1,63	0,039	0,O36	0,128	0,101
1,72	0,056	0,056	0,199	0,157
1,85	0,077	0,068	0,242	0,191
2,07	0,124	0,099	0,352	0,278
2,27	0,147	0,121	0,431	0,340
2,81	0,193	0,190	0,676	0,534
3,43	0,244	0,259	0,922	0,728

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.

tableau 5 : détermination de la fonction d'orientation amorphe à partir de la biréfringence de l'échantillon.

Dans ce cas, on obtient des valeurs de la fonction d'orientation de la phase amorphe étonnamment élevées, particulièrement en fin de déformation où elles deviennent supérieures aux fonctions d'orientation cristalline. Cela peut provenir de la valeur attribuée à la biréfringence intrinsèque de la phase amorphe.

CAKMAK (31) a déterminé expérimentalement la valeur de la biréfringence intrinsèque de la phase cristalline $\Delta^{\circ}c=0,31$ mais s'est contenté de calculer la biréfringence intrinsèque de la phase amorphe à partir de cette donnée expérimentale par la relation :

$$\Delta^{\circ}a = \frac{\rho_a}{\rho_c} \Delta^{\circ}c \qquad [42]$$

avec

 ρ_a : densité de la phase amorphe ($\rho_a = 1,264 \text{ g/cm}^3$)

 ρ_c : densité de la phase cristalline ($\rho_c = 1,392 \text{ g/cm}^3$) ce qui lui a permis d'obtenir $\Delta^{\circ}a = 0,281$.

On peut penser que cette valeur est faible étant donné que pour certains polymères tels que le PET, on attribue à la phase amorphe une biréfringence intrinsèque supérieure à celle de la phase cristalline (Δ °a = 0,275 et Δ °c = 0,22 pour le PET). La

détermination de la fonction d'orientation amorphe à partir des mesures de dichroïsme permet d'estimer la valeur $\Delta^{\circ}a$ qui serait en accord avec les données expérimentales de biréfringence, à savoir $\Delta^{\circ}a = 0,356$, valeur légèrement supérieure à $\Delta^{\circ}c = 0,310$ (31). On obtient en utilisant cette valeur un accord acceptable entre mesures de dichroïsme et mesures de birefringence (tableaux 4 et 5).

Nous verrons dans le paragraphe V le choix suivi pour les fonctions d'orientation et les raisons qui ont motivé ce choix.

IV FORCE DE RETRACTION

La force de rétraction se développe lorsqu'un échantillon étiré subit un programme de chauffe rapide à partir de l'état vitreux, ce qui a pour effet de libérer au voisinage de la transition vitreuse toutes les contraintes accumulées dans l'échantillon lors de ses divers traitements thermomécaniques.

L'échantillon est porté à une température supérieure à 150°C en quelques secondes (figure 22) ce qui a pour conséquence de limiter sensiblement les effets de relaxation de chaînes.

Les courbes relaxation-temps présentent en général trois zones caractéristiques (figure 23) :

- la première correspond à une force de compression développée par la dilatation de l'échantillon.

- la seconde est celle qui fait apparaître un pic de retraction dont l'amplitude dépend du taux de déformation ainsi que de la section avant rétraction de l'échantillon.

- la troisième traduit les variations des forces intermoléculaires entre chaînes du réseau qui se développent après passage de la transition vitreuse (relaxation, cristallisation sous étirement).

On retrouve dans le cas du PEEK ces trois zones caractéristiques excepté dans le cas de films très étirés où la première partie n'existe plus (figure 23). On peut expliquer ce phénomène par certaines observations de LEE (47) ou de CHOY (42) qui ont mesuré un coefficient de dilatation négatif pour des échantillons de PEEK amorphes et semi cristallins ayant un taux de déformation élevé. Ce phénomène est généralement observé dans le cas de polymères très cristallins pour lesquels, à taux de déformation λ suffisamment élevé, les lamelles cristallines se séparent en blocs cristallins alignés suivant la direction de déformation et reliés par des ponts intercristallins. Ceux-ci ayant un module axial élevé empêchent les régions amorphes adjacentes de se dilater .Lorsque λ augmente, la proportion de ces ponts augmente ce qui donne lieu à des contraintes plus sévères sur les régions amorphes. La valeur du coefficient de dilatation approche alors celle du polymère totalement cristallin, généralement négative. Dans notre cas où le polymère est peu cristallin, ce sont les chaînes amorphes très étirées qui jouent le rôle de ponts cristallins.

La figure 24 représente les variations de la contrainte de rétraction avec le taux de déformation. Pour $\lambda < 1,6$ la contrainte de rétraction, σ , varie très faiblement autour de 1 MPA; ce résultat est en accord avec l'invariance de l'orientation moléculaire déjà observée dans cette zone de déformation. Cette zone est suivie d'une forte augmentation de σ , liée à la cristallisation du polymère sous étirement.

V DETERMINATION DE LA CONTRIBUTION DE LA PHASE AMORPHE A L'ORIENTATION : INFLUENCE DES PARAMETRES MOLECULAIRES

La suite de cette étude est consacrée à une comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles théoriques exprimant la variation du second ordre du polynôme de LEGENDRE $< P_2 >$ en fonction du taux de déformation, dans le cas de polymères amorphes. Ces résultats expérimentaux donnent accès à la biréfringence totale due aux contributions des phases amorphes et cristallines du polymère. Il faut donc calculer la contribution de la phase amorphe à l'orientation.

On a vu que la biréfringence totale, Δn , s'exprime en fonction de chacune des phases amorphe (Δa) et cristalline (Δc) en présence par la relation:

 $\Delta n = \Delta a + \Delta c = \Delta^{\circ} a f_a (1-X_c) + \Delta^{\circ} c f_c X_c$ d'où la contribution de la phase amorphe à l'orientation:



figure 22 : diagramme de mise en température de l'échantillon



figure 23 : évolution des courbes de rétraction avec le taux de déformation.



figure 24 : variation de la contrainte de rétraction avec le taux de déformation.

$$\Delta a/(1-X_c) = \frac{\Delta n - \Delta^{\circ} c f_c X_c}{1-X_c} = \Delta^{\circ} a f_a \qquad [43]$$

Divers paramètres peuvent intervenir dans cette détermination.

<u>1 taux de cristallinité</u>

Précédemment (chapitre 2 II) nous avons mentionné le problème d'une certaine incertitude quant à la détermination du taux de cristallinité, selon la méthode expérimentale retenue, à savoir l'analyse enthalpique différentielle ou les mesures de densité (figure 13). Par souci de comparaison, nous avons calculé le rapport, $\Delta a/(1-X_c)$, dans les deux cas (AED ou densité) (figure 25), ce qui nous a permis de constater le peu d'influence du choix de la méthode de mesure sur la caractérisation de la contribution de la phase amorphe à l'orientation.

Dans ce contexte, nous avons retenu les mesures effectuées par AED pour la détermination du taux de cristallinité.

2 fonction d'orientation cristalline

Les valeurs de la fonction d'orientation cristalline diffèrent selon que l'on utilise le modèle de GAYLORD ou les mesures de dichroïsme infrarouge. Nous avons vu (chapitre 2,111.2) qu'en prenant pour origine $\lambda = 1,28$ pour la fonction de GAYLORD,celle-ci simulait bien le comportement de la phase cristalline en début de déformation.

Nous avons tracé sur la figure 26 le rapport $\Delta a/(1-X_c)$ en fonction de λ dans les deux cas, à savoir f_c selon GAYLORD en prenant pour origine $\lambda = 1,28$ et f_c mesurée par dichroïsme. On observe une dispersion des résultats plus importante que dans le cas des mesures de taux de cristallinité notamment pour des taux de déformation élevés où la contribution de la phase amorphe à l'orientation, $\Delta a/(1-X_c)$, calculée à partir des mesures de dichroïsme infrarouge est plus élevée que dans le cas de la fonction de GAYLORD. Cependant, étant donné la fiabilité des résultats de dichroïsme infra rouge concernant l'effet de saturation de la fonction d'orientation cristalline pour $\lambda > 2$ (cf chapitre 2, III.2), nous avons utilisé les mesures expérimentales plutôt que le modèle de GAYLORD qui, bien que vérifié par de nombreux polymères, n'en est pas moins un modèle théorique.

La détermination de la contribution de la phase amorphe à l'orientation s'est donc faite en utilisant le taux de cristallinité mesuré par AED et la fonction d'orientation cristalline déterminée par dichroïsme (tableau 6).

λ	X _c (exp)	∆n x 10 ³	f _c (exp)	∆c x 10 ³	∆ax10 ³ /1-X _c
		(exp)		(calculé)	(calculé)
1,08	0,064	14	0,04	1	14
1,15	0,066	20	0,08	2	20
1,24	0,068	23	0,12	3	22
1,34	0,072	27	0,17	4	25
1,43	0,074	30	0,22	5	27
1,55	0,078	34	0,27	7	30
1,63	0,080	39	0,31	8	34
1,76	0,098	64	0,37	11	58
1,85	0,144	77	0,40	18	69
1,94	0,196	104	0,43	26	97
2,04	0,252	121	0,47	37	113
2,26	0,292	144	0,52	47	137
2,30	0,296	156	0,53	49	153
2,45	0,310	164	0,57	55	158
2,63	0,323	179	0,60	60	176
2,74	0,328	185	0,62	63	181
2,83	0,330	195	0,64	65	193
2,95	0,331	203	0,65	67	204
3,06	0,332	202	0,66	68	201
3,12	0,334	216	0,67	69	.220
3,24	0,336	225	0,68	71	232
3,35	0,338	220	0,69	72	223
3,40	0,339	242	0,69	73	256
3,56	0,341	255	0,70	74	275
3,60	0,342	236	0,71	75	244
3,72	0,344	250	0,71	76	266
3,93	0,346	259	0,71	76	280

tableau 6 : détermination de la contribution de la phase amorphe à l'orientation.



figure 25 :contribution de la phase amorphe à l'orientation déterminée à partir du taux de cristallinité mesuré par AED ou par densité (fonction d'orientation cristalline déterminée par dichroïsme)



figure 26 : contribution de la phase amorphe à l'orientation déterminée avec fc mesurée par dichroïsme ou fc selon GAYLORD (taux de cristallinité déterminé par AED).

Par ailleurs, nous opterons, dans toute la suite de cette étude, pour une valeur de la biréfringence intrinsèque de la phase amorphe égale à $\Delta^{\circ}a = 0,356$.

CHAPITRE 3

CONFRONTATION DES RESULTATS AUX MODELES THEORIQUES

I COMPORTEMENT GAUSSIEN. PARAMETRES MOLECU-LAIRES

La théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique (chapitre l équation [1]) et le modèle développé par KUHN et GRUN (chapitre l équation [19]) prévoient une variation linéaire de la contrainte σ et de la biréfringence Δn (ou $\Delta a/(1-X_c)$ pour les semicristallins) en fonction du paramètre gaussien ($\lambda^2 - \lambda^{-1}$).

Dans le cas présent, la représentation gaussienne de σ et $\Delta a/1-X_c$ en fonction de $(\lambda^2-\lambda^{-1})$ (figure 27) révèle un écart à la linéarité que l'on peut expliquer par une augmentation progressive de la masse molaire, $\overline{M_c}$, des chaînes du réseau. En d'autres termes, lorsque le taux de déformation, λ , augmente, le nombre de segments statistiques, n, entre noeuds physiques adjacents augmente jusqu'à la rupture de l'échantillon.

Dans le cadre de cette étude, la variation de σ avec $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ n'existe que sur une très petite zone de déformation. Cependant, malgré la difficulté à tracer la pente de la courbe à l'origine,on a pu déterminer un module gaussien, G, permettant d'évaluer les paramètres moléculaires tels que le nombre de chaînes élastiques par unité de volume, N, la masse molaire entre points d'enchevêtrements, $\overline{M_c}$, liée au nombre d'unités monomères N₁.

En effet, la détermination du module gaussien, G, permet de caractériser N par l'intermédiaire de la relation :

G = NkT [44]

avec

k : constante de BOLTZMAN

T : température en KELVIN

Mais le module gaussien peut aussi s'exprimer en fonction de $\overline{M_c}$ (chapitre l relation [2]). Ce qui permet d'exprimer $\overline{M_c}$ en fonction de N :

$$\overline{M_{c}} = \frac{\rho \mathcal{N}}{N}$$
 [45]

avec

 ρ : densité du polymère ($\rho{=}1{,}264~g/cm^3(11{,}30)$ pour le PEEK) ${\cal N}{:}$ nombre d'AVOGADRO



figure 27 : représentation gaussienne du comportement du PEEK
Connaissant M_c on accède à N_1 par l'intermédiaire de la masse molaire d'une unité monomère M = 288 g/mol. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

 paramètres moléculaires	
G (MPa) = 0,817	
N (M ⁻³) = 1,37 10 ²⁶	
<u>M</u> c (g/mol) = 5557	
 N ₁ = 19,3	

tableau 7 : paramètres moléculaires du PEEK

Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que dans le cas du PET pour lequel, pour des échantillons de masse molaire $M_n = 25000$ g/mol,on a déterminé un nombre de chaînes par unité de volume N = 1,95 10^{26} m⁻³ et une masse entre enchevêtrements voisine de 4000 g/mol (5).

Contrairement aux prévisions théoriques, la variation de $\Delta a/1-X_c$ en fonction de $(\lambda^2-\lambda^{-1})$ ne permet pas de faire apparaître une variation linéaire car le désenchevêtrement des chaînes qui s'initie dès le début de la déformation a pour effet de stabiliser l'orientation. On observe un comportement similaire dans le cas du PET pour des masses molaires moyennes M_n faibles (M_n<18000 g/mol) (48). En effet, une faible masse molaire réduit le nombre de chaînes actives du réseau augmentant ainsi la masse molaire apparente entre points d'enchevêtrements.

La contribution de la phase amorphe à l'orientation, $\Delta a/1-X_c$, est liée à la contrainte, σ , par l'intermédiaire du coefficient optique, c, tel que :

$$\Delta a/(1-X_{c}) = c \sigma \qquad [46]$$

On observe une variation linéaire de la contrainte de rétraction avec $\Delta a/(1-X_c)$ (figure 26) sur pratiquement tout le domaine de dé-



figure 28 :Variation de la biréfringence avec la contrainte de rétraction. Détermination du coefficient optique.

formation, excepté pour de faibles taux de déformation. En début de déformation on assiste, en effet, à une augmentation de l'orientation sans pour autant enregistrer de variation notable de la contrainte de rétraction. Cela a pour conséquence une variation linéaire de $\Delta a/(1-X_c)$ qui ne passe pas par l'origine.

On peut attribuer ce phénomène aux extrémités de chaînes qui s'orientent les premières mais n'ont pas d'effet mécanique. Nous avons en effet évalué la masse entre enchevêtrements du PEEK à 5500 g/mol environ et on sait d'autre part que sa masse molaire moyenne Mn est de l'ordre de 10000 à 15000 g/mol, ce qui conduit à un petit nombre d'enchevêtrements par chaîne (2 à 3) d'où dans de telles conditions, l'importance des extrémités de chaînes.

Nous avons ainsi évalué le coefficient optique c :

$$c = 4,4 \ 10^{-3} \ (MPa)^{-1}$$

coefficient du même ordre de grandeur que dans le cas du PET pour lequel on observe cependant une variation linéaire passant par l'origine et un écart par rapport à cette linéarité pour des taux de déformations élevés ($\lambda > 2,5$) (48).

Cette détermination nous permet d'accèder à l'anisotropie optique d'un segment statistique par l'intermédiaire de la relation [24] du chapitre I, à condition de connaître l'indice moyen de réfraction du PEEK.

Une étude effectuée par KUMAR ANDERSON et ADAMS (49) fournit une mesure de la polarisabilité de la chaîne suivant trois directions (a,b,c) (figure 29) $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$:

$$\alpha_a = 3,38 \ 10^{-23} \ cm^3$$

 $\alpha_b = 2,31 \ 10^{-23} \ cm^3$
 $\alpha_c = 4,02 \ 10^{-23} \ cm^3$

Ceci permet d'accèder à la polarisabilité moyenne α de la chaîne et par la relation de LORENTZ-LORENZ (relation [16] chapitre I) à l'indice moyen de réfraction :

$$\overline{\alpha} = \frac{\alpha_{a} + \alpha_{b} + \alpha_{c}}{3} = 3,24 \ 10^{-23} \ \text{cm}^{3}$$

ce qui donne $\overline{n} = 1,637$.



figure 29 : Définition des axes a, b, c utilisé par KUMAR et ANDERSON (49).

d'où l'anisotropie optique d'un segment statistique :

•

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = 1,408 \ 10^{-23} \ \mathrm{cm}^3$$

L'anisitropie optique d'une unité monomère peut être déduite des calculs des polarisabilités de la chaîne $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$:

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_0 = \alpha_c - \frac{\alpha_a + \alpha_b}{2} = 1,175 \ 10^{-23} \ cm^3$$

ce qui nous donne le nombre d'unités monomères par segment statistique N_2 :

$$N_2 = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{(\alpha_1 - \alpha_2)_0} = 1,2$$

Cette valeur semble faible par rapport au cas du PET pour lequel on avait 3,9 unités monomères par segment statistique (5) mais que l'on peut expliquer en considérant qu'une unité structurale ne représente pas une unité monomère mais plutôt un groupement phényl. Ce qui fait que le nombre d'unités structurales par segment stastistique N'₂ est trois fois plus grand :

$$\sqrt{2} = 3,6$$

et ainsi du même ordre de grandeur que pour le PET.

II MODELE AFFINE NON GAUSSIEN

Inspiré de l'analyse de KUHN et GRUN (17) reposant sur l'hypothèse de déformation affine,ce modèle permet de prendre en compte l'extensibilité limite des chaînes du réseau λ_{max} supposée être égale à la racine carrée du nombre, n, de segments statistiques entre points d'enchevêtrements.

Nous avons utilisé ici l'expression de la fonction d'orientation déterminée par RIETSCH (équation [11] chapitre 1) (5) en adoptant pour le PEEK une valeur $\Delta^{\circ}a = 0,356$.

<u>1</u> variations de n avec λ

La variation de la contribution de la phase amorphe à l'orientation, $\Delta a/(1-X_c) = \Delta^{\circ}a$ fa, en fonction du taux de déformation, λ , intercepte les courbes théoriques à différentes valeurs de n (figure 30). Ce mode de détermination permet de caractériser la variation de n en fonction de λ (tableau 8).

On observe en début de déformation un désenchevêtrement progressif des chaînes se traduisant par une augmentation sensible de n (de 4 à 8) suivie d'une stabilisation induite par la cristallisation. Celle-ci permet de consolider la topologie du pseudo-réseau par l'apparition de nouvelles zones d'ancrage. Dans cette zone la déformation se poursuit à valeur de n quasiment constante. Cependant les enchevêtrements de chaînes fournissent des liaisons intermoléculaires peu solides qui permettent facilement aux chaînes, lorsqu'on augmente le degré d'étirement, de glisser les unes sur les autres augmentant ainsi la longueur de



figure 30 : Modèle affine non gaussien. Mesures optiques.

λ	n	n	
	(ontique)	(mécanique)	
1.00		2.7	
1,08	3,8	2,7	
1,15	4,6	3	
1,24	5,9	4,9	
1,34	7	8,8	
1,43	8	11,8	
1,55	9,1	8	
1,63	9,5	7	
1,76	8,1	6,8	
1,85	8,2	6,9	
1,94	7,4	8,2	
2,04	7,6	5,9	
2,26	8,4	7,1	
2,30	8,2	6,1	
2,45	9,1	5	
2,63	10	7	
2,74	10,6	7,5	
2,83	11	8,2	
2,95	11,6	8,8	
3.06	12,6	8,8	
3.12	12,5	9,8	
3.24	13.1 10.3		
3.35	14.3	11,3	
3.40	13.7	11,6	
3 56	14.5	12.7	
3.60			
3 72			
3 93	17.5 15.3		
0,30	.,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		

tableau 8 : variations du nombre de segments statistiques entre enchevêtrements. chaque chaîne du réseau. Bien que la cristallisation serve de système semi permanent d'enchevêtrements, le pseudo-réseau de chaînes élastiques continue à se désenchevêtrer jusqu'à la limite d'extensibilité du réseau $\lambda_{max} = 3.9 \# \sqrt{17.5} = n^{1/2}$.

2 contrainte de rétraction

De la même manière, la figure 31 représente la variation de la contrainte théorique du modèle non gaussien pour différentes valeurs de n (relation [4] chapitre 1). Le nombre de segments statistiques entre enchevêtrements obtenu par l'intermédiaire des mesures de force de rétraction est en bon accord avec les mesures optiques (tableau 8). Celles-ci sont cependant légèrement plus élevées. On a déjà observé ce phénomène dans le cas du PET(5, 6). Ceci peut s'expliquer par une contribution résiduelle de concentration de contrainte interne qui induit une valeur plus élevée de la contrainte de rétraction et donc une valeur plus faible de n.

<u>3 théorie de WARD-BONART</u>

Les variations du nombre de segments statistiques entre points d'enchevêtrements avec le taux de déformation ont déjà été observées dans le cas du PET (5,6,29) mais aussi pour le PMMA et le polycarbonate.

En effet des travaux de RAHA et BOWDEN (50), de WARD (51) ainsi que de ZANKER et BONART (52) ont montré que la déformation du PMMA peut être traitée sur la base d'un modèle de réseau en supposant que n augmente avec λ selon la relation semi-empirique :

$$n(\lambda) = n_0 \exp(k (\lambda - 1))$$
 [47]

où

n₀ : nombre de segments statistiques entre points d'enchevêtrements du polymère non étiré.

k : constante.

Sur la base de ces travaux, DETTENMAIER et KAUSH (53) ont établi, dans le cas du polycarbonate, que le nombre d'enchevêtre-



figure 31 : Modèle affine non gaussien. Mesures mécaniques.

ments instables pendant la déformation n'est pas seulement fonction de la température mais aussi du taux d'étirage et du temps de déformation.

Le tracé de la courbe Ln(n) en fonction de $(\lambda-1)$ présente pour le PEEK comme pour le PET une variation linéaire avec une rupture de pente qui se situe dans la zone de cristallisation du polymère(figure 32 et 33).

Le désenchevêtrement des chaînes, caractérisé par la variation de n du modèle non gaussien, s'effectue donc bien selon la loi préconisée par WARD-BONART dans le cas du PMMA mais on observe un changement des paramètres de cette équation lors de la cristallisation induite. La consolidation du réseau qui accompagne cette cristallisation a pour effet de ralentir le désenchevêtrement des chaînes amorphes et entraîne donc une modification des paramètres n₀ et k (tableau 9).

	1er régime	2ème régime
n _o	3,6	4,9
k	1,67	0,44

tableau 9 : coefficients de la relation de WARD-BONART du PEEK déterminés à partir de la courbe $Ln(n) = f(\lambda-1)$.

Dans le cadre de l'approximation gaussienne, on peut relier la biréfringence à la déformation par la relation :

$$\Delta n = \frac{\Delta n_{max}}{5n} \left(\lambda^2 - \lambda^{-1}\right)$$
 [48]

Soit dans le cas de la contribution de la phase amorphe à l'orientation associé à la loi de WARD-BONART :

$$\frac{\Delta a}{1-X_c} = \frac{\Delta^{\circ} a}{5n_0} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) e^{-k(\lambda - 1)}$$
 [49]

On peut donc déterminer les paramètres n_0 et k de manière différente en traçant les variations de Ln($\Delta a/[(1-X_c) (\lambda^2 - \lambda^{-1})])$ avec (λ -1).



figure 32 : variation de Ln(n) avec (λ -1), théorie de WARD-BONAR, cas du PEEK.



figure 33 : variation de Ln(n) avec (λ -1); thèorie de WARD-BONART, cas du PET (M_n = 28600).

De cette façon, on peut accèder à la variation de $n = n_0 \exp(\lambda-1)$ avec λ et comparer aux résultats obtenus par le modèle non gaussien.

On retrouve (figure 34) l'existence de deux comportements différents avant et après cristallisation. La détermination des paramètres n_0 et k (tableau 10) a permis de comparer dans chaque cas le nombre de segments théoriques (figures 35 a et c) prévu par la loi de WARD-BONART à la valeur expérimentale du modèle non gaussien (figure 35 b). Ces dernières valeurs sont beaucoup plus élevées, ceci s'expliquant par le fait que l'orientation du PEEK ne s'effectue pas selon la loi gaussienne (variation non linéaire de $\Delta a/(1-X_c)$ avec ($\lambda^2-\lambda^{-1}$) (figure 25)) comme le suppose l'étude de WARD-BONART.

	1er régime	2ème régime
n ₀	1,5	1,7
k	1,69	0,27

tableau 10 : paramètres de la relation de WARD-BONART déterminé à partir de la variation de Ln[$\Delta a/((1-X_c) (\lambda^2 - \lambda^{-1}))$] avec (λ -1).

III MODELE PSEUDO-AFFINE

Bien que ce modèle s'applique plutôt aux polymères à l'état vitreux ou aux polymères cristallins, nous l'avons confronté aux résultats expérimentaux de la déformation homogène du PEEKet du PET. Cela nous a permis de montrer que la partie de la courbe $\Delta a/(1-X_c) = f(\lambda)$ succédant à la phase de désenchevêtrement de début de déformation s'apparente au mode pseudo-affine de déformation (figures 36 et 37).

En effet une translation du modèle de façon à placer l'origine au début de la cristallisation induite par étirement fournit une bonne modélisation de cette partie de la variation de l'orientation du PEEK avec le taux de déformation.



figure 34 : variation de la biréfringence selon la théorie de WARD-BONART.



figure 35 : Théorie de WARD-BONART. Comparaison nthéorique-n expérimental.

a- $n_0 = 1,5 \exp(1,69(\lambda-1))$ b- $n_0 = 4,9 \exp(0,44(\lambda-1))$ c- $n_0 = 1,7 \exp(0,28(\lambda-1))$



figure 36 : modèle pseudo affine appliqué au PEEK.



figure 37 : modèle pseudo affine appliqué au PET (M_{n} = 28600).

IV MODELE DE PURVIS ET BOWER

Ce modèle consiste à utiliser le mode pseudo-affine de déformation afin d'étendre les calculs du mode affine de déformation au dessus de $\lambda = n^{1/2}$.

Les courbes théoriques pour différentes valeurs de n sont représentées figure 38.

Ce modèle permet comme le modèle affine d'accèder à la variation du nombre de segments statistiques avec le taux de déformation (tableau 11). Sur toute la gamme de déformation, le modèle de PURVIS et BOWER donne un nombre de segments statistiques entre enchevêtrements nettement inférieur à celui obtenu par l'intermédiaire du modèle non gaussien. Cependant l'évolution de n pour les faibles et moyennes valeurs de λ reste la même à savoir une en début de déformation correspondant augmentation au désenchevêtrement des chaînes puis une stabilisation pendant la cristallisation correspondant à la formation d'un réseau semipermanent. Le passage d'un mode de déformation affine à un mode s'effectue aux environs de $\lambda = 2$ de déformation pseudo-affine comme dans le cas du modèle non gaussien (n = constante).

A déformation élevée, on s'écarte du modèle : on assiste à la chute du paramètre n qui devient très faible (de l'ordre de 1).

Sur l'ensemble de la déformation, ce modèle est donc peu adapté à la variation de l'orientation de la phase amorphe dans le cas du PEEK.

V THEORIE DE BROWN ET WINDLE

Cette approche a pour originalité de séparer le taux de déformation en deux composantes: une composante d'orientation, λ_0 , et une composante d'étirement, λ_e .

Pour appliquer cette théorie au cas du PEEK et du PET nous avons déterminé les paramètres a.r (paramètre de forme) et K (symbolisant la réalité du solide où les segments moléculaires sont entravés dans leur mouvement par la présence de leurs voisins) se-



figure 38 : modèle de PURVIS et BOWER appliqué au PEEK.

λ	n
1,08	1,8
1,15	2,2
1,24	3
1,34	3,6
1,43	4,3
1,55	5
1,63	5,1
1,76	4
1,85	4
1,94	3,5
2,04	3,6
2,26	2,8
2,45	3,2
2,63	3,5
2,74	3,3
2,83	3,1
2,95	3
3,06	3,3
3,12	2,6
3,24	2,4
3,35	2,9
3,40	1,7
3,56	1,2
3,60	1,4
3,72	1,6
3,93	1,3

tableau 11 : variation du nombre de segments statistiques entre enchevêtrements avec le taux de déformation. Hypothèses de PURVIS et BOWER. lon la méthode de BROWN et WINDLE (27) (résumée en annexe l) en utilisant la pente initiale de la courbe expérimentale $\langle P_2 \rangle = f(\lambda)$ (figures 39 et 40). Les résultats figurent dans le tableau 12.

	SNOCP	К	SCOC	a.r	λ _{omax}	λ _{emax}
PEEK	0,201	2,4	0,151	3,1	1,66	3,98
PET ∆°a=0,2	0,096	4,3	0,102	2,1	1,47	6,24
PET ∆°a=0,275	0,072	4,7	0,080	1,7	1,35	6,35

tableau 12 : détermination des paramètres de BROWN et WINDLE (selon la méthode décrite en annexe I).

Les figures 39 et 40 font apparaître que le choix du paramètre K correspondant à la valeur expérimentale du taux de déformation maximal (3,9 pour le PEEK;6,3 pour le PET) donne une courbe théorique qui s'éloigne fortement des données expérimentales.

Il apparaît donc que le paramètre K ne peut rester constant tout au long de la déformation. Ce phénomène est comparable à la variation du paramètre n de la théorie affine en fonction du taux de déformation λ et reflète ainsi le désenchevêtrement progressif des chaînes lors de la déformation.

Cependant on obtient une assez bonne modélisation du début de la courbe $\langle P_2 \rangle = f(\lambda)$ pour certaines valeurs de K :

- K = 1,8 dans le cas du PEEK

- K = 3,5 dans le cas du PET

Dès que la cristallisation sous étirement se termine, on s'écarte sensiblement du modèle de BROWN et WINDLE et on augmente ainsi le taux de déformation maximal prévu par cette théorie (à savoir $\lambda_{max} = 2,8$ pour le PEEK ou $\lambda_{max} = 5$ pour le PET). La fin de la cristallisation permet une nouvelle mobilité moléculaire des chaînes qui n'existait plus pendant la phase de cristallisation pendant laquelle on crée des noeuds dans le réseau. Par rapport à la phase de cristallisation on observera donc une diminution du nom-



figure 39 : Modèle de BROWN et WINDLE appliqué au PEEK. Mesures optiques.



figure 40 : Modèle de BROWN et WINDLE appliqué au PET. Mesures optiques.

a -
$$\Delta^{\circ}a = 0,275$$
 b - $\Delta^{\circ}a = 0,2$

85

bre d'unités immobiles et donc une augmentation du paramètre K.

BROWN et WINDLE ont, comme nous, observé ce comportement dans le cas du PET (27), qui comme le PEEK cristallise sous étirement. Pour un paramètre de forme voisin de 3 et un paramètre K pris égal à 3, ils ont pu obtenir une courbe théorique $\langle P_2 \rangle = f(\lambda)$ s'accordant relativement bien avec les données expérimentales (figure 41). Cependant à déformation élevée les données expérimentales s'écartent de cette courbe. Par contre dans le cas du PMMA qui ne présente aucune cristallisation, ils ont pu obtenir une courbe théorique s'accordant avec la courbe expérimentale sur tout le domaine de déformation (figure 42).

Nous nous sommes alors intéressés à la détermination de la variation du paramètre K avec λ . A partir de la courbe expérimentale $\langle P_2 \rangle = f(\lambda)$ nous avons déterminé les composantes d'orientation et d'étirement et nous avons pu ainsi accéder au paramètre K pour chaque taux de déformation (tableau 13). La variation de K avec λ peut être associée à la variation du n de la théorie affine non gaussienne. En effet BROWN et WINDLE (27) ont montré que la densité d'enchevêtrements est proportionnelle à K^{3/2}, la constante de proportionnalité étant directement liée à la géométrie de l'unité structurale. On notera d'ailleurs, le même type de variations pour le paramètre K que pour n à savoir :

- une augmentation en début de déformation correspondant au désenchevêtrement des chaînes.

- une stabilisation induite par la cristallisation

- une nouvelle augmentation après la phase de cristallisation marquant un nouveau désenchevêtrement du pseudo réseau.

Dans le cas du PET on observe également une évolution de ce paramètre (figure 40 a et b) (entre 3 et 4,5 environ). Ce phénomène a déjà été observé par BROWN et WINDLE (27), qui à partir des mesures d'orientation par spectroscopie RAMAN de PURVIS et BOWER (28), détermine une variation de K entre 3 et 4,3. Cependant ces mesures expérimentales conduisent à un paramètre de forme plus élevé (a.r = 3) que dans le cas des mesures de biréfringence.

Cette étude a également permis de cerner l'évolution de chacune des composantes λ_0 et λ_e au cours de la déformation







figure 42 : théorie de BROWN et WINDLE appliqué au PMMA (27) (a.r = 1,5)

PEEK		PET		
λ	К	λ	К	К
			Δ°a = 0,275	∆°a = 0,2
1,08	1,26	1,2	6,86	4,78
1,15	1,44	1,45	3,42	3,15
1,24	1,88	1,63	3,34	3,15
1,34	2,42	1,9	3,64	3,41
1,43	3,01	2,1	3,96	3,63
1,55	5,86	2,4	4,69	4,34
1,63	3,79	2,62	5,22	4,82
1,76	2,22	2,82	5,5	4,06
1,85	2,1	2,86	5,4	4,97
1,94	1,81	3,17	4,81	4,48
2,04	1,78	3,4	4,13	3,79
2,26	1,85	3,64	3,7	3,35
2,3	1,78	3,77	3,61	3,26
2,45	1,87	4,02	3,63	3,24
2,63	1,92	4,23	3,69	3,27
2,74	1,99	4,47	3,81	3,35
2,83	2,02	4,66	3,92	3,44
2,95	2,08	5	4,14	3,61
3,06	2,17	5,5	4,48	3,88
3,12	2,15	6	4,85	4,18
3,24	2,2			
3,35	2,3			
3,4	2,27			
3,56	2,30			
3,6	2,41			
3,72	2,43			
3,93	2,53			

tableau 13 : Variations de K avec le taux de déformation. Mesures optiques.

(figures 43 et 44) : jusqu'à ce que débutent l'orientation et la cristallisation, λ_0 reste pratiquement constante alors que λ_e augmente rapidement et de façon linéaire avec λ . On retrouve ici la stabilisation de l'orientation en début de déformation due au désenchevêtrement des chaînes ainsi qu'un changement dans le régime du désenchevêtrement lors de la cristallisation (rupture de pente dans la variation de λ_e) que l'on avait déjà observé par la variation des constantes de la loi de WARD-BONARD.

La théorie de BROWN et WINDLE peut aussi nous permettre d'accèder à la courbe théorique contrainte nominale, déformation. Cette détermination nécessite la connaissance du volume d'une unité structurale. BROWN et WINDLE (27) ont évalué dans le cas du PET le volume de l'ellipsoïde de révolution pour un paramètre de forme égale à 3 (v = 0,929 nm³). Cela nous a permis de déterminer ce volume pour le PET dans les deux cas qui nous intéresse à savoir

> a.r = 2,1 $v = 0,639 \text{ nm}^3$ a.r = 1,7 $v = 0,518 \text{ nm}^3$

En ce qui concerne le polyétheréthercétone, en supposant la largeur de l'ellipsoïde égale à celle du PET, on arrive à un volume v = 0,945 nm³ pour un paramètre de forme a.r = 3.

Nous avons effectué une comparaison entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales donnant la variation de la contrainte de rétraction avec le taux de déformation (figures 45 et 46 a et b). Cela fait apparaître une variation du paramètre K avec le taux de déformation, ces variations étant en accord satisfaisant avec celles déterminées par mesures optiques (figures 45 et 46).

CONCLUSIONS

Les travaux sur le PET (4) réalisés au laboratoire ont montré que, pour des viscosités élevées (Mn = 24600 g/mol, Mn = 25800 g/mol), la biréfringence, Δn , varie de façon sensiblement linéaire avec le paramètre gaussien ($\lambda^2 - \lambda^{-1}$) dont le processus s'apparente au comportement d'un réseau physique défini par des points d'enchevêtrements permanents.



figure 43 : variations des composantes d'orientation et d'étirement du PEEK avec le taux de déformation.



figure 44 : variations des composantes d'orientation et d'étirement du PET ($M_n = 25800 \text{ g/mol}$) avec le taux de déformation.



figure 45 : Théorie de BROWN et WINDLE appliquée au PEEK. Mesures mécaniques.



figure 46 : Théorie de BROWN et WINDLE appliquée au PET (Mn = 25800 g/mol). Mesures mécaniques.

$$a - \Delta^{\circ} a = 0,275$$
 $b - \Delta^{\circ} a = 0,2$

Par contre, dans le cas d'une faible masse molaire ($M_n = 18000 \text{ g/mol}$) il n'est pas possible de concevoir un réseau stable puisque l'on observe un désenchevêtrement progressif des chaînes. C'est aussi le cas du polyétheréthercétone dont la masse molaire en nombre Mn est située entre 6800 et 17000 g/mol (54) selon les différents grades de produits actuellement commercialisés. Dans le cas où le désenchevêtrement commence dès le début de la déformation il est très difficile de définir une zone gaussienne à proprement parler et délicat d'accèder aux paramètres moléculaires du polymère (nombre de chaînes par unité de volume,masse molaire entre enchevêtrements...).

Le désenchevêtrement a pu être défini de manière quantitative par la détermination, pour chaque taux de déformation, du nombre de segments statistiques, n, entre enchevêtrements à partir de la théorie non gaussienne. Ainsi on a pu montrer que le désenchevêtrement s'effectue pour ces deux polymères selon une loi de variation de n telle que :

 $n = n_0 e^{k(\lambda-1)}$

déjà vérifiée pour le PMMA (50,51,52) et le polycarbonate.

Cependant les constantes no et k subissent une variation dans une région se situant dans la zone de cristallisation induite et correspondant au début de l'orientation moléculaire (augmentation caractéristique de Δn).

Cette augmentation de l'orientation moléculaire s'accompagne d'un passage d'un mode de déformation affine à un mode dit pseudo-affine. On remarque alors plus particulièrement dans le cas du PEEK une diminution suivie d'une stabilisation du nombre de segments statistiques entre enchevêtrements. En fin de déformation lorsqu'on s'approche du taux maximum de cristallisation induite, le pseudo-réseau de chaînes élastiques continue à se désenchevêtrer jusqu'au taux d'extensibilité limite du réseau.

La théorie developpée par BROWN et WINDLE (27) et permettant de séparer les modes d'étirement et d'orientation de la déformation a permis de confirmer un certain nombre de ces résultats, à savoir : - le désenchevêtrement des chaînes se traduisant par la variation du paramètre K directement relié à la densité d'enchevêtrements (27). Ce paramètre varie avec le taux de déformation de la même manière que le nombre de segments statistiques entre enchevêtrements.

- un changement dans le processus de désenchevêtrement (rupture de la pente de la variation de λ_e) pendant la phase de cristallisation lors de l'augmentation de l'orientation.

Nous avons enfin pu constater que le modèle proposé par PURVIS et BOWER est peu adapté à la déformation de polymères tels que le PEEK ou le PET.

CHAPITRE 4

•

DEFORMATION PLASTIQUE

.

I CARACTERISATION DE LA STRICTION DU POLYMERE AMORPHE

1 courbes dynamométriques

La courbe dynamomètrique de la déformation plastique du PEEK (figure 47) permet de déterminer certains paramètres mécaniques caractéristiques (tableau 14) tels que la contrainte de "yield" par rapport à la section initiale de l'échantillon, les contraintes de propagation et de rupture évaluées par rapport à la section active de l'échantillon.

	PEEK	PET	
	-	Mn=19200	Mn=25800
contrainte de "yield" (MPa)	36	49	55
contrainte de propagation de striction (MPa)	58	130	154
contrainte de rupture (MPa)	109	136	233

tableau 14 : paramètres caractéristiques de la déformation plastique du PEEK d'après les conditions expérimentales précisées chapitre 2 I.1.

On remarque, par rapport au PET que la propagation de striction du PEEK se fait à contrainte plus faible et que la phase de consolidation du matériau est beaucoup plus importante notamment par rapport au PET de faibles masses pour lequel la rupture s'effectue pratiquement dès la fin de la propagation de la striction.



figure 47 : courbe dynamométrique de la déformation plastique du PEEK à 100°C.
2 mesures de biréfringence et de force de rétraction

Les mesures d'orientation lors du processus de déformation plastique ont été effectuées par mesures de biréfringence Δn . Nous avons porté sur les figures 48 et 49 les variations de Δn en fonction du taux de déformation λ , et de la longueur de striction L. Δn augmente rapidement dans la zone d'initiation de la striction (L<15 mm) puis se stabilise lors de la propagation de la striction (15 mm < L < 40 mm) pour augmenter à nouveau lors de la phase de durcissement (L>40 mm) (figure 49). En fait, l'initiation de la striction provoque une déformation instantannée importante (instabilité plastique) ($\lambda = 1,3$ et $\Delta n = 0,080$) puis λ et Δn croissent en même temps vers une valeur d'équilibre (figure 49) ($\lambda = 1,6$ et Δn = 0,14). Enfin, la phase de durcissement s'accompagne d'une nouvelle augmentation de l'orientation moléculaire et par conséquent de An. En fonction du taux de déformation, la valeur de la biréfringence croît continuellement selon une courbe dont l'allure s'apparente à un modèle pseudo-affine (figure 50) :

$$\Delta n = \frac{0.356}{2} \left(\frac{2+k^2}{1-k^2} - \frac{3 \ k \ \cos^{-1}k}{(1-k^2)^{3/2}} \right)$$

avec k = $\lambda^{-3/2}$

Par ailleurs, la variation de la contrainte de rétraction, σ , en fonction du taux de déformation, λ , fait apparaître une augmentation régulière comparable aux variations de biréfringence en fonction de λ .

Cette similitude de comportement explique la variation linéaire de Δn avec la force de rétraction (figure 51) comme cela a été observé précédemment dans le cas de la déformation homogène. La pente de cette droite est environ 7,86 10⁻³ (MPa)⁻¹, valeur comparable à celle obtenue en déformation homogène bien que pour le mode de déformation plastique on ne pas puisse à priori appliquer le modèle gaussien. Ce phénomène a déjà été observé pour le PET de masse molaire faible (Mn = 18800 g/mol⁻¹) (48).

Nous avons noté les propriétés intrinsèques du matériau à la rupture (tableau 15) :



figure 48 : variations de la biréfringence avec le taux de déformation plastique. Comparaison au modèle pseudo-affine.







figure 50 : variations de la contrainte de rétraction avec le taux de déformation plastique.



figure 51 : variations de la biréfringence avec la contrainte de rétraction.

λ rupture	biréfringence	contrainte de	
		rétraction (MPa)	
2,9	0,248	23	

tableau 15 : propriétés ultimes du PEEK en déformation plastique.

L'orientation en fin de déformation plastique est équivalente à celle obtenue en fin de déformation homogène et représente environ 70% de la biréfringence maximale $\Delta n = 0,356$.

II INFLUENCE DE LA PREDEFORMATION HOMOGENE

1 introduction

Dans le cas des polymères amorphes, l'étirage en dessous de la transition vitreuse s'associe à des réarrangements moléculaires entre enchevêtrements. La déformation du polymère jusqu'à son taux naturel d'étirage est alors equivalente à celle d'un réseau jusqu'à son extensibilité limite.

De nombreuses études ont déjà été réalisée pour décrire l'influence de divers paramètres sur le taux naturel d'étirage du polyéthylène téréphtalate. MARSCHALL et THOMSON (3) ainsi que ALLISON et WARD (55) ont observé que le taux naturel d'étirage du PET est constant à des vitesses de déformation comprises entre 0,5 10⁻³ s⁻¹ et 0,5 10⁻¹ s⁻¹ mais augmente pour des vitesses plus élevées.

FOOT et WARD (56) montrent que le taux naturel d'étirage du PET diminue lorsque la température de déformation diminue (variation de la température entre - 60 et + 60 °C). Plus tard, RIETSCH, DUCKETT et WARD (2) établirent qu'en dessous de 60 °C, l'étirage du PET ne dépend ni de la température ni de la vitesse de déformation. Les travaux de FOOT et WARD (56) abordent également le problème de l'influence de la masse molaire en montrant que λ_N diminue lorsque M_n augmente. Ces auteurs montrent alors que l'effet de ces deux paramètres (température et masse molaire) est réduit lorsqu'on augmente le degré de préorientation du polymère.

On sait en effet que le taux naturel d'étirage des polymères amorphes est très sensible au degré d'orientation moléculaire imposé au matériau avant la déformation plastique. Cela a été démontré par MARSCHALL et THOMSON (3) ainsi que par ENGELAERE (4) pour le PET et par WHITNEY et ANDREWS (57) pour le PMMA. WARD (58) a établi que quelque soit le taux de prédéformation, le taux total d'étirage du PET reste sensiblement constant et égal à 4, montrant ainsi que la déformation plastique, à T<T_g, contribue à la formation d'un pseudo-réseau macromoléculaire. Celui-ci serait formé d'enchevêtrements de chaînes dont l'extensibilité limite serait indépendante du taux de déformation initial de l'échantillon. Cependant des travaux réalisés au laboratoire (4,5,59) montrent que pour des masses plus faibles (M_n<20000 g/mol), la formation d'un réseau stable n'est pas manifeste et que le taux d'extension total augmente linéairement avec le taux de prédéformation.

Afin de compléter ces résultats et d'expliquer plus précisément l'origine moléculaire de ces comportements, nous nous intéresserons au travers de cette étude à l'influence de la prédéformation sur la déformation plastique du PEEK,qui,par rapport au PET, possède la particularité de présenter une phase de consolidation succédant à la propagation de la striction.Lorsqu'on atteint cette phase de durcissement, on parlera de "postétirage" du matériau.

Par la suite nous adopterons les notations suivantes (figure 52) :

- λ_p = taux de prédéformation (déformation homogène)

 $-\lambda_s$ = taux de déformation dans la striction (déformation homogène + propagation d'une striction sans postétirage du matériau).

- λ_t = taux de déformation totale après postétirage du matériau.

- λ_N : taux de déformation plastique après propagation d'une striction sans postétirage du matériau.



figure 52 : déformation en deux étapes du polyétheréthercétone.

- λ_{NP} : taux de déformation plastique après postétirage du matériau.

 $-\Delta n_p$: biréfringence obtenue par déformation homogène.

- Δn_s : biréfringence dans la stiction (déformation homogène + propagation d'une striction sans postétirage du matériau).

- Δn_t : biréfringence totale après postétirage du matériau.

 $-\Delta n_N$: biréfringence d'origine plastique obtenue par propagation d'une striction sans postétirage du matériau.

- Δn_{NP} : biréfringence d'origine plastique obtenue par postétirage du matériau.

avec

$\lambda_{s} = \lambda_{N} \lambda_{p}$	[50]
$\lambda_t = \lambda_{NP} \lambda_p$	[51]
$\Delta n_s = \Delta n_N + \Delta n_p$	[52]
$\Delta n_t = \Delta n_{NP} + \Delta n_p$	[53]

2 résultats et discussions

Des échantillons de différents taux de prédéformation ont été déformés à 100 °C (soit à T_g - 50). Après cette seconde étape, le matériau est caractérisé par son taux d'étirage dans la striction, λ_s , lorsqu'il n'y a pas postétirage, ou son taux de d'étirage total, λ_t , lorsqu'il y a postétirage et par sa biréfringence Δn_s ou Δn_t .

a) taux de déformation

Nos résultats concernant le taux de déformation total (figure 53) renforcent l'idée selon laquelle pour les polymères à faibles masses molaires le réseau formé lors de la déformation homogène présente un taux de déformation dans la striction qui dépend du taux de prédéformation initial de l'échantillon. On retrouve comme dans le cas du PET (4, 6, 59) une variation linéaire de ce taux en fonction du taux de prédéformation (figure 53) :

$$\lambda_{\rm S} = 0.82 \ \lambda_{\rm p} + 0.68$$
 [54]



figure 53 : variations du taux de déformation dans la striction en fonction du taux de prédéformation.

ce qui donne pour le taux de déformation plastique dans la striction

$$\lambda_{\rm N} = 0.82 + \frac{0.68}{\lambda_{\rm p}}$$
 [55]

Cette relation simule relativement bien les données expérimentales comme le montre la figure 54.

On peut étudier l'influence de la structure de la phase amorphe induite par prédéformation sur la déformation plastique en adoptant l'hypothèse selon laquelle, en dessous de la température de transition vitreuse, le réseau est étiré jusqu'à son maximum d'extensibilité sans désenchevêtrement. La méthode est représentée schématiquement figure 55 : pour un taux de prédéformation λ_p donné, la courbe expérimentale de la biréfringence de la phase amorphe intercepte une courbe théorique du modèle affine non gaussien correspondant à la déformation d'un réseau stable caractérisé par une valeur donnée du nombre, n, de segments statistiques entre enchevêtrements. En supposant qu'après la striction le taux de déformation total, λ_s , correspond au maximum d'extensibilité du réseau, c'est à dire à n^{1/2}, une méthode simple permet de relier λ_p à λ_s et donc à $\lambda_N = \lambda_s/\lambda_p$.

On peut ainsi comparer les valeurs expérimentales de λ s et de λ_N aux valeurs théoriques à savoir $\lambda_s = n^{1/2}$ et $\lambda_N = n^{1/2} / \lambda_p$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 16.

Si pour le PET on obtenait un bon accord entre résultats expérimentaux et théoriques (6), dans le cas du PEEK les données expérimentales sont inférieures aux prédictions théoriques. Cela tend à montrer que l'origine du postétirage réside dans le fait qu' on n'atteint pas dans la striction la limite d'extensibilité du réseau formé en déformation homogène. Il est donc nécessaire de "postrétirer" le matériau pour atteindre cette limite. C'est pourquoi nous avons déformé des échantillons prédéformés jusqu'à amorce de rupture.

Le matériau est alors caractérisé par son taux de déformation total λ_t et sa biréfringence totale Δn_t .



figure 54 : variations du taux de déformation plastique dans la striction avec le taux de prédéformation.



figure 55 : représentation schématique de la méthode utilisée pour relier le taux de déformation total λ_t au taux de prédéformation λ_p .

λp	λ _s (exp)	λ _N (exp)	λ_s (théorie)	λ_N (théorie)
1	1,5	1,5	1,9	1,9
1,15	1,61	1,4	2,14	1,86
1,27	1,9	1,5	2,49	1,96
1,36	1,63	1,2	2,68	1,97
1,44	1,94	1,35	2,85	1,98
1,59	2,13	1,34	3,05	1,92
1,64	2,07	1,26	3,06	1,87
1,75	2,21	1,26	2,86	1,63
1,89	2,07	1,1	2,8	1,48
1,92	2,28	1,08	2,75	1,43
2,02	2,47	1,13	2,75	1,36
2,25	2,6	1,1	2,89	1,28
2,3	2,58	1,13	2,86	1,24
2,42	2,75	1,07	2,99	1,24
2,62	3,02	1,05	3,15	1,2
2,87	3,07	1,05	3,35	1,17
3,04	3,4	1,01	3,52	1,16
3,33	3,57	1,02	3,75	1,13
3,6		1	3,96	1,1

tableau 16 : comparaisons des valeurs expérimentales de λ_N et λ_t avec les valeurs théoriques (propagation de striction sans postétirage).

Comme dans le cas précédent, le taux de déformation plastique varie avec le taux de prédéformation selon une loi du type (figure 56):

$$\lambda_{\rm NP} = a + \frac{b}{\lambda_{\rm p}}$$
 [56]

où

a = 0,29 et b = 2,69

Ce qui ,étant donnée la définition de λ_t ($\lambda_t = \lambda_{NP} \lambda_p$),entraîne une variation linéaire de λt avec λp à savoir :

$$\lambda_{t} = 0,29 \lambda_{p} + 2,69$$
 [57]

Les points expérimentaux sont cependant assez éloignés de cette droite (figure 56).

Nous avons alors, selon la même méthode que précédemment, comparé les valeurs expérimentales de λ_t et λ_{NP} aux valeurs théoriques $\lambda_t = n^{1/2}$ et $\lambda_{NP} = n^{1/2}/\lambda_p$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 17. Cette fois les résultats expérimentaux sont beaucoup plus élevés que ce que prévoit la théorie, excepté pour les échantillons dont le taux de prédéformation est suffisamment élevé.

Dans le cas du PEEK ,aux petites déformations, la distance entre enchevêtrements est faible: en effet, on a en moyenne, pour $1<\lambda<1,25$, 7 segments statistiques entre enchevêtrements (sachant que chaque segment statistique comporte 1,2 unités monomères (chapitre 2 I) cela nous donne environ 8 unités monomères entre enchevêtrements) alors que pour le PET (5), dans le même domaine de déformation, on a en moyenne 14 segments statistiques entre enchevêtrements (soient environ 56 unités monomères entre enchevêtrements). Cela a pour conséquence de favoriser dans le cas du PEEK le glissement des chaînes les unes sur les autres et donc de provoquer un désenchevêtrement supplémentaire des chaînes lors du processus de postétirage. Or nous comparons ici les valeurs expérimentales du taux de déformation total $\lambda t \ge n^{1/2}$, n étant le nombre de segments statistiques entre enchevêtrements induit par



figure 56 : variations du taux d'étirage total avec le taux de prédéformation (cas du postétirage).



figure 57 : variations du taux de déformation plastique avec le taux de prédéformation (cas du postétirage).

λρ	λ _t (exp)	λ_{NP} (théorie)	λt (théorie)	λ _{NP} (exp)
1,16	2,67	2,3	2,18	1,88
1,25	2,90	2,32	2,45	1,96
1,37	3,19	2,33	2,71	1,98
1,46	3,09	2,12	2,88	1,97
1,64	3,15	1,92	3,06	1,87
1,72	3,63	2,11	2,92	1,7
1,83	3,43	1,87	2,86	1,56
2,05	3,43	1,67	2,76	1,35
2,16	2,45	1,6	2,83	1,31
2,35	3,61	1,54	2,92	1,24
2,69	3,31	1,23	3,21	1,19
2,98	3,51	1,18	3,45	1,16
3,07	3,37	1,10	3,55	1,16
3,20	3,32	1,04	3,59	1,12
3,46	3,47	1,00	3,74	1,08
3,62	3,67	1,01	3,97	1,10

tableau 17 : comparaisons des valeurs expérimentales de λ_{NP} et de λ_t avec les valeurs théoriques après postétirage du matériau.

la déformation homogène, sans tenir compte de ce désenchevêtrement supplémentaire lors du postérirage. Nous avons donc un λt théorique trop faible puisque ne correspondant pas à la bonne valeur de n (figure 58). D'autre part, ce phénomène aura tendance à s'estomper lorsqu'on augmente le degré de prédéformation car la présence des cristallites, formés par cristallisation induite par déformation homogène, consolide le réseau, évitant ainsi le désenchevêtrement lors du postétirage. On retrouve alors un λ_t voisin de la valeur de n^{1/2} prévu par le modèle non gaussien.

b) orientation

La variation de la biréfringence totale avec le taux de déformation diffère selon que le matériau a ou n'a pas été postétiré(figure 59). Dans le cas d'une striction sans postétirage, l'orientation est beaucoup plus faible en début de déformation et le réseau n'a vraisemblablement pas atteint sa limite théorique d'extensibilité ($\lambda_s < n^{1/2}$). Ensuite, lorsque le taux de prédéformation augmente, λ_s approche l'extensibilité limite du réseau et par conséquent Δn_s de la valeur Δn_t induite par postétirage.

La variation des rapports dichroïques des bandes caractéristiques du PEEK (annexe III) et la courbe de la variation de la biréfringence totale, Δn_t , avec le taux de prédéformation λ_p (figure 59) montrent que l'orientation totale après postétirage est peu influencée par l'orientation initiale du polymère. Par contre, c'est la prédéformation qui régit le niveau d'orientation apporté par la déformation plastique de façon à obtenir une orientation totale Δn_t pratiquement constante. Cet effet apparaît nettement lorsqu'on choisit Δn_p comme paramètre représentant l'orientation moléculaire et qu'on rend compte de la variation des taux de déformation plastique λ_N,λ_{NP} et des biréfringences $\Delta n_N,\Delta n_{NP}$ (figures 60, 61, 62, 63). En effet on observe une diminution régulière de Δn_N et de λ_N en fonction de λ_p (dans les deux cas de déformation: avec ou sans postétirage).



figure 58 : représentation schématique permettant de visualiser le désenchevêtrement se produisant lors du postétirage.



figure 59 : variations des biréfringences totales Δn_s et Δn_t avec le taux de prédéformation.

118



figure 60 : variations du taux de déformation plastique dans la striction avec la préorientation Δn_p .



figure 61 : variations du taux de déformation plastique après postétirage avec la préorientation Δn_p .



figure 62 : variations de la biréfringence totale dans la striction Δn_s et de la biréfringence d'origine plastique dans la striction Δn_N avec la préorientation Δn_p .



figure 63 : variations de la birefringence totale Δn_t et de la biréfringence d'origine plastique Δn_{NP} avec la préorientation Δn_p après postétirage. On peut préciser le processus de déformation plastique en portant les variations de l'orientation liée à cette déformation, Δn_N , en fonction du taux naturel d'étirage, λN . Ces résultats peuvent être analysés selon le modèle pseudo-affine ou selon le modèle affine non gaussien (figure 55) en supposant que la valeur de la biréfringence ne représente que la contribution de la phase amorphe à la déformation plastique. On observe, dans le cas du PEEK un comportement proche du modèle pseudo-affine (figure 64) alors que le PET (6) présente un comportement intermédiaire entre les deux précédents.

On peut apporter une amélioration à la courbe expérimentale $\Delta n_N = f(\lambda_N)$ en tenant compte du fait que, pour les faibles préorientations, on augmente le taux de cristallinité du matériau soumis à une déformation plastique (figure 65).

La biréfringence totale Δn_t est la somme de deux contributions Δa_t et Δc_t correspondant respectivement aux phases amorphe et cristalline. Soit X'_c,le taux de cristallinité après déformation plastique la quantité $\Delta a_t/(1-X'_c)$ représente l'orientation totale de la phase amorphe après déformation homogène et plastique tandis que [$\Delta a_t/(1-X'_c)-\Delta a/(1-X_c)$] représente la contribution amorphe de la déformation plastique.

Les résultats (figure 64) montrent que ces corrections n'influencent pas de façon significative la courbe expérimentale.

c) contrainte de yield σ_y

On sait que l'étirage à froid d'un polymère orienté provoque une augmentation de la contrainte de yield avec le taux de prédéformation du matériau. En effet, cette déformation réclame une extension supplémentaire des chaînes du réseau déjà étirées, processus énergétiquement moins favorable nécessitant une contrainte plus élevée.

Nous avons observé dans le cas du PEEK les variations de la contrainte au seuil σ_y avec le taux de prédéformation λ_p et la biréfringence de la phase amorphe $\Delta a/(1-X_c)$ (figure 66).



figure 64 : comparaison du processus de déformation plastique avec les modèles pseudo-affine et affine non gaussien.



figure 65 : variations du taux de cristallinité après déformation en deux étapes.

a- déformation homogène

b- déformation homogène + déformation plastique



figure 66 : variations de la contrainte au seuil σ_{y} avec la prédéformation.

Cette étude montre que σ_y est directement liée à l'orientation initiale de l'échantillon. En effet, tant que l'on se trouve dans le domaine où l'orientation de la phase amorphe n'évolue pas (zones des petites déformations où on assiste à un désenchevêtrement des chaînes) σ_y reste constante. Par contre, dès que la phase amorphe s'oriente (augmentation de $\Delta a/(1-X_c)$) pour $\lambda > 1,6$) on assiste à une augmentation rapide de σ_y .

Ce phénomène a déjà été observé dans le cas du PET (60) pour lequel on constate une variation de la contrainte au seuil avec l'orientation de la phase amorphe similaire à celle observée dans le cas du PEEK. On rejoint certaines observations faites sur le PMMA (61) montrant que σ_y est étroitement liée à la biréfringence initiale de l'échantillon.

CHAPITRE 5

COMPORTEMENT DU PEEK CRISTALLISE

I INTRODUCTION

Que ce soit pour le PET ou pour le PEEK, la cristallisation induite par la déformation complique sensiblement la comparaison des résultats expérimentaux avec les théories établies, dans la plupart des cas, pour des matériaux totalement amorphes. C'est pourquoi, nous avons pensé que l'étude du matériau cristallisé pouvait permettre, en évitant la cristallisation induite, de mieux cerner le comportement de la phase amorphe.

En corrélant l'influence de la morphologie cristalline aux propriétés mécaniques de films de PEEK cristallisés à partir de l'état amorphe, par recuit d'une heure à 180°C, CEBE (62) a mis en évidence les phénomènes suivants :

- la cristallisation à partir de l'état amorphe, à 180°C, conduit à un matériau ayant une microstructure cristalline différente de celle obtenue lors d'une cristallisation à partir de l'état fondu. La diffraction des rayons X permet en effet de déceler une structure cristalline désordonnée composée de petits cristaux.

- l'étude en analyse enthalpique différentielle révèle la présence d' un double endotherme de fusion. Le pic basse température (200°C) est un pic de recuit provenant de la fusion de cristaux imparfaits, donc instables, à une température proche de leur température de formation. En effet à 180°C, la cristallisation s'effectuant en quelques secondes (à 180°C t_{1/2} = 13 s (figure 67)) un long séjour (1h) à cette température permet à des cristaux supplémentaires de se développer entre les lamelles qui forment la majorité du cristal.

- Ce polymère a un comportement mécanique intermédiaire entre le matériau cristallisé à partir de l'état fondu et le matériau amorphe. Ayant un taux de cristallinité relativement faible (de l'ordre de 25% donc plus faible que dans le cas d'une cristallisation à partir de l'état fondu (30 à 35% selon la température de cristallisation (61)), l'importance de la phase amorphe permet un étirage jusqu'à des taux de déformation élevés pour des contraintes relativement faibles.



figure 67 : temps de 1/2 cristallisation du STABAR K200.

Nous sommes ici dans des conditions analogues puisque notre polymère a été cristallisé dans une étuve sous vide à 170°C pendant 1heure (à 170°C $t_{1/2} = 54$ s (figure 67)). Cependant la température de déformation (185°C) se situe au dessus de T_g (145°C) alors que dans le cas des travaux de CEBE (61) l'étirage se faisait à température ambiante.

II CARACTERISATION DU MATERIAU ETIRE

1 cristallisation

Le taux de cristallinité du film, après recuit à 170°C pendant une heure, a été déterminé par analyse enthalpique différentielle : $X_c = 29\%$.

On a ensuite, par la même méthode, étudié les variations du taux de cristallinité avec le taux de déformation λ (figure 68). Le taux de cristallinité, constant en début de déformation (λ <1,8), est suivi d'une augmentation sensible lors de la phase de consolidation du matériau, jusqu'à un taux de cristallinité d'environ 38% proche du taux maximum accessible dans le cas du PEEK à savoir 40%.

Ainsi on observe une variation du taux de cristallinité moins conséquente (29%<X_c<38% pour 1< λ <3,4) que dans le cas de la déformation homogène du film amorphe (8%<X_c<35% pour1,6< λ <2,6 (figure 13b)). Dans ce cas, on peut donc considérer que l'on déforme le PEEK à taux de cristallinité variant peu par rapport à ce que l'on a observé dans le cas de la déformation homogène du polymère amorphe.

2 orientation

Nous avons suivi par mesure de biréfringence la variation de l'orientation du matériau, en fonction du taux de déformation (figure 69). Une augmentation régulière de l'orientation est induite par la cristallisation dont les microdomaines agissent comme des noeuds de réticulation par comparaison aux enchevêtrements ou noeuds physiques qui sont plus labiles.La présence de ces nodules cristallins réduit considérablement le désenchevêtrement très im-



figure 68 : évolution du taux de cristallinité du film cristallisé à 170°C en fonction du taux de déformation.



figure 69 : variations de la biréfringence du polymère cristallisé avec le taux de déformation.
portant, observé dans le cas du polymère amorphe en début de déformation homogène qui avait pour conséquence de stabiliser l'orientation.

Nous sommes ici dans le cas d'un polymère semi cristallin dont la biréfringence totale s'exprime en fonction de la biréfringence de chacune des phases amorphe et cristalline en présence (chapitre 1 relation [25]) :

 $\Delta n = \Delta^{\circ} a f_a (1-X_c) + \Delta^{\circ} c f_c X_c = \Delta a + \Delta c$

Fn utilisant les valeurs du taux de cristallinité caractérisées par analyse enthalpique différentielle et la fonction d'orientation cristalline proposée par GAYLORD, nous avons déterminé la variation de la contribution de l'orientation , $\Delta a/(1 X_c$), en fonction du taux de déformation λ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau 18. Cette procédure permet de confronter ces résultats expérimentaux aux modèles théoriques que nous avons dejà explorés dans le cas de la déformation homogène du polymère amorphe.

III COMPORTEMENT VIS A VIS DES MODELES THEORI-QUES

1 modèles de déformation affine

a) comportement gaussien

Nous avons tracé (figure 70) l'évolution de la contribution de la phase amorphe à l'orientation en fonction du paramètre gaussien $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$. Nous observons ici une variation sensiblement linéaire de, $\Delta a/(1-X_c)$, en fonction de $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ prévue par la théorie gaussienne de l'élasticité caoutchoutique (chapitre 1 relation [23]); cette linéarité n'apparaissait pas dans le cas du polymère amorphe pour lequel le désenchevêtrement progressif des chaînes du réseau induit une stabilisation de l'orientation en début de déformation.

λ	Xc	∆n x 10 ³	f _c (GAYLORD)	∆a/1-X _c x10 ³
1,22	0,285	47	0,214	39
1,46	0,285	80	0,413	61
1,62	0,286	98	0,520	73
1,84	0,292	133	0,635	107
1,92	0,296	126	0,670	92
2,03	0,3	165	0,711	141
2,17	0,307	176	0,754	150
2,25	0,312	205	0,776	189
2,54	0,325	229	0,887	214
2,69	0,334	249	0,86	240
2,77	0,338	237	0,871	220
2,82	0,340	264	0,877	260
2,98	0,344	266	0,895	260
3,05	0,352	274	0,901	271
3,24	0,363	288	0,917	290
3,32	0,368	296	0,922	302
3,49	0,379	299	0,933	305

tableau 18 : variations de la contribution à l'orientation de la phase amorphe du polymère cristallisé avec le taux de déformation.

. . .



figure 70 : comportement gaussien du matériau cristallisé.

Cette effet de linéarité prend fin aux grandes déformations par suite d'une saturation de l'orientation.

b) comportement non gaussien

Comme pour la déformation homogène du polymère amorphe, la comparaison avec le modèle non gaussien (chapitre 1 relation [12]) fait apparaître une variation du paramètre n (nombre de segments statistiques entre points d'enchevêtrement) avec le taux de déformation (figure 71).

Les variations de n en fonction du taux de déformation (tableau 19) sont décrites de façon très satisfaisantes par la théorie de WARD-BONART, dans le cas du PEEK amorphe mais avec un changement de paramètres, n_0 et k, lié à la phase de cristallisation induite. Nous avons attribué cette variation à la consolidation du réseau, lors de la cristallisation, qui passe de l'état d'enchevêtrements de chaînes amorphes à l'état de cristallites.

lci le tracé de la courbe $Ln(n) = f(\lambda)$ (figure 72) donne une droite sur tout le domaine de déformation, tendant à prouver que la rupture de pente observée dans le cas du polymère amorphe est bien étroitement liée à l'effet de cristallisation induite du matériau. La détermination des constantes n_0 et k (tableau 20) montre que le nombre initial de segments statistiques entre enchevêtrements n_0 est du même ordre du même ordre de grandeur que celui du polymère amorphe, alors que k est voisin du paramètre du matériau cristallisé sous étirement :

	materiau amorphe		matériau
	avant cristallisation induite	après cristallisation induite	cristallisé
n _o	3,6	4,9	3,5
k	1,67	0,44	0,58

tableau 20 : paramètres de WARD-BONART du PEEK amorphe et cristallisé.

λ	n
1,22	4
1,46	5,2
1,62	5,9
1,84	6,3
1,92	7,5
2,03	6,6
2,017	7,3
2,25	7
2,54	8,4
2,69	8,8
2,77	9,8
2,82	9,3
2,98	10,4
3,05	10,7
3,24	11,7
3,32	12
3,49	13,2

tableau 19 : variations de n avec λ (film cristallisé à 170°C).



figure 71 : Modèle affine non gaussien. Comportement du matériau cristallisé.



figure 72 : Théorie de WARD-BONART appliquée au matériau cristallisé.

Nous avons déformé plastiquement les éprouvettes prédéformées à 185°C de façon à vérifier l'influence du nombre de segments statitiques entre enchevêtrements n sur le taux naturel d'étirage du réseau, supposé être égal à n ^{1/2}.

Nous rappelons que dans le cas du PEEK amorphe prédéformé à 160°C, puis déformé plastiquement à 100°C, nous obtenons un taux de déformation total après postérirage de l'échantillon, supérieur à ce que permet d'attendre la structure du réseau $(\lambda_t > n^{1/2})$ et que nous avions attribué ce phénomène à un désenchevêtrement supplémentaire se produisant lors du postétirage du matériau. Le taux de déformation dans la striction est, quant à lui, trop faible, le réseau n'ayant pas été étiré jusqu'à son taux d'extensibilité limite.

Dans le tableau 21, figurent les variations du taux total d'étirage λ_t et du taux de déformation plastique λ_N avec le taux de prédéformation λ_p , où :

$$\lambda_t = \lambda_N \lambda_p$$

On observe une variation linéaire de λt avec λp (figure 73) :

$$\lambda_{\rm t} = 0,56 \ \lambda_{\rm p} + 1,32$$
 [58]

ce qui donne

$$\lambda_{\rm N} = \frac{\lambda_{\rm t}}{\lambda_{\rm p}} = 0,56 + \frac{1,32}{\lambda_{\rm p}} \qquad [59]$$

variation bien vérifiée par les mesures expérimentales (figure 74)

Nous observons également une variation de λ_t^2 avec λ_p proche de celle de n avec λ_p (figure 75) ce qui veut dire que le taux d'extensibilité limite du réseau varie bien en n^{1/2}.

En fait, lors de la déformation plastique du matériau cristallisé prédéformé, on n'atteint pas la phase de consolidation comme dans le cas du polymère amorphe; la rupture se produit lors de la propagation de la striction. Cela prouve que par cristallisation thermique, on forme des noeuds de réseau plus stables que par

λρ	λt	λN
1,23	2	1,63
1,43	2,13	1,49
1,61	2,29	1,42
1,83	2,43	1,33
1,91	2,33	1,22
2,16	2,33	1,08
2,33	2,5	1,07
2,47	2,6	1,05
2,79	2,8	1
3,13	3,11	1

tableau 21 : variations du taux de déformation total et du taux de déformation plastique avec le taux de prédéformation du matériau cristallisé.



figure 73 : Variations du taux de déformation total avec le taux de prédéformation du matériau cristallisé.



figure 74 : variations du taux de déformation plastique avec le taux de prédéformation du matériau cristallisé.



figure 75 : comparaison du taux de déformation total du matériau cristallisé avec le taux théorique $n^{1/2}$.

۰.

145

cristallisation sous étirement rendant peu probable le désenchevêtrement lié à la déformation plastique du matériau amorphe prédéformé.

Nous atteignons donc le taux d'extensibilité limite du réseau n^{1/2} lors de la propagation de la stiction comme dans le cas du PET amorphe (6).

La variation linéaire de λ_t avec λ_p a déjà été observée dans le cas du PET amorphe (6, 4, 59, 48) et pour le PEEK amorphe lorsqu'on considère le taux de déformation dans la striction.

Nous avons cherché à expliquer cette linéarité par la variation exponentielle du nombre de segments statistiques entre enchevêtrements, n, avec le taux de déformation homogène, λ_{p} , puisque n = λ_t^2 .

D'après la loi de WARD-BONART, vérifiée par le matériau cristallisé, nous avons :

$$n = n_0 e^{k(\lambda p - 1)}$$

soit

en effectuant un développement en série de $exp(k\lambda_p)$ nous obtenons

$$n = n_0 e^{-k} (1+k \lambda_p + \frac{k^2}{2} \lambda_p^2)$$

ce qui peut s'approximer par :

$$n = n_0 e^{-k} (1 + \sqrt{2} k \lambda_p + \frac{k^2}{2} \lambda_p^2)$$

soit

$$n = n_0 e^{-k} (1 + \frac{k}{\sqrt{2}} \lambda_p)^2$$

d'où

$$\mathbf{n} = [\sqrt{n_0} \, \mathrm{e}^{-\frac{\mathbf{k}}{2}} (1 + \frac{\mathbf{k}}{\sqrt{2}} \, \lambda_p)]^2 = \lambda_t^2$$

donc

$$\lambda_{t} = \frac{k\sqrt{n_{0}}}{\sqrt{2}}e^{-\frac{k}{2}}\lambda_{p} + \sqrt{n_{0}} \exp(-\frac{k}{2}) \qquad [60]$$

 $\lambda_t = a \lambda_p + b$

$$a = \frac{k \sqrt{n_0}}{\sqrt{2}} e^{-\frac{k}{2}}$$
 et $b = \sqrt{n_0} e^{-\frac{k}{2}}$ [61]

Cela nous donne des valeurs théoriques de a et b issues de la détermination de n_0 et k que l'on peut confronter aux valeurs expérimentales.

Dans le cas du PEEK cristallisé, nous avons obtenu :

 $n_0 = 3,5$ et k = 0,58

Ce qui donne

Athéorique = 0,57 et bthéorique = 1,41

que l'on peut comparer aux valeurs expérimentales :

a = 0,56 et b = 1,32

Dans le cas du PET amorphe de masse molaire $M_n = 24600$ g/mol les résultats expérimentaux de CAVROT et RIETSCH (9) permettent de déterminer n_0 et k ($n_0 = 11,2$ et k = 0,25) et nous donnent les valeurs expérimentales de a et b :

le calcul des valeurs théoriques de a et b donnent

a théorique = 0,52 et bthéorique = 2,95

Ces quelques valeurs numériques montrent que la variation linéaire de λ_t avec λ_p est effectivement étroitement liée à la variation exponentielle du nombre de segments statistiques entre enchevêtrements avec le taux de déformation homogène λ_p . Cependant cela n'a pas pu être appliqué au cas du PEEK amorphe étant donné qu'il n'existe pas de bonne corrélation entr λ_t et n^{1/2} dans ce cas.



figure 76 : variations du taux de déformation plastique, de la biréfringence totale et de la biréfringence d'origine plastique avec l'orientation moléculaire Δn_p .

L'utilisation du paramètre Δn_p , plus représentatif de l'orien-tation moléculaire que le taux de déformation λ_p , montre que l'orientation totale Δn_1 est plus sensible au degré de préorientation (figure 76) que dans le cas du polymère amorphe pour lequel l'orientation restait sensiblement constante.En effet, la biréfringence totale Δn_1 augmente avec la quantité d'orientation molécu-laire induite par la déformation homogène. Cependant, on observe une diminution régulière de Δn_N et de λ_N avec Δn_p (figure 76), montrant que la prédéformation homogène régit le niveau d'orientation apportée par la déformation plastique comme pour le polymère amorphe.

Nous avons également tracé la variation de la contrainte au seuil σ_y en fonction du taux de prédéformation λ_p et de la contribution de la phase amorphe à l'orientation $\Delta a/(1-X_c)$ (figure 77). Comme pour le polymère amorphe, la contrainte au seuil σ_y est étroitement liée à l'orientation initiale de l'échantillon puisqu'on observe une augmentation continue de σ_y avec la biréfringence de l'échantillon.

2 modèle pseudo-affine

Nous avons confronté le modèle pseudo-affine au processus de déformation plastique liée à la prédéformation homogène en supposant que la valeur de la biréfringence Δn_N ne représente que la contribution de la phase amorphe à la déformation plastique. La courbe théorique $\Delta n_N = f(\lambda_N)$ (ficure 78) du modèle pseudo-affine est tracée en utilisant une valeur de la biréfringence maximale

$$\Delta n_{max} = (1-X_c) \Delta^{\circ} a + Xc \Delta^{\circ} c$$

avec

 $X_{c} = 0.3$, $\Delta^{\circ}a = 0.356$ et $\Delta^{\circ}c = 0.31$

soit

 $\Delta n_{max} = 0.342$

correspondant à un taux de cristallinité de 30% :

On observe comme pour le matériau amorphe un processus de déformation plastique relativement bien simulé par le modèle pseudo-affine (figure 78).



figure 77 : variations de la contrainte au seuil du polymère cristallisé avec le taux de prédéformation homogène.



figure 78 : processus de déformation plastique du polymère cristallisé et modèle de déformation pseudo-affine.

3 approche de BROWN et WINDLE

Nous avons débuté cette étude par la détermination des paramètres de BROWN et WINDLE à partir de la pente à l'origine de la courbe $\langle P_2 \rangle = f(\lambda)$. Cela nous a permis d'estimer le paramètre de forme a.r = 3,1 egal à celui du polymère amorphe ; résultat attendu étant donné que ce paramètre ne dépend que de la géométrie de l'unité structurale. On observe une bonne modélisation de la courbe expérimentale en début de déformation en choisissant K = 1,6 (figure 79) mais on s'écarte de cette courbe théorique en fin de déformation. Cela est à relier à la variation du paramètre K représentative du désenchevêtrement des chaînes amorphes c'est à dire de la variation du nombre de segments statistiques entre enchevêtrements dans le modèle non gaussien.

Nous avons déterminé les variations de la composante d'orientation λ_0 (figure 80), de la composante d'étirement λ_e (figure 80) et du paramètre K (tableau 22) avec λ .

On rappelle que :

 $\lambda \approx \lambda_0 \lambda_e$

L'absence de stabilisation de l'orientation en début de déformation induit une augmentation régulière de la composante d'orientation sur tout le domaine de déformation (figure 80). Celleci varie alors, comme la composante d'étirement, pratiquement linéairement avec λ . On ne retrouve plus ici la rupture de pente dans la variation de λ_e qui est dû, pour le polymère amorphe, à la cristallisation induite par étirement.







figure 80 : variations des composantes d'orientation et d'étirement avec le taux de déformation . Cas du PEEK cristallisé.

λ	К
1,22	1,27
1,46	1,5
1,62	1,62
1,84	1,61
1,92	1,83
2,03	1,61
2,17	1,69
2,25	1,61
2,54	1,69
2,69	1,81
2,77	1,9
2,82	1,85
2,98	1,96
3,05	1,98
3,24	2,06
3,32	2,09
3,49	2,19

tableau 22 : variations du paramètre K de l'approche de BROWN et WINDLE avec le taux de déformation du PEEK cristallisé.

...

CONCLUSION

L'objet de ce travail était, en étudiant un matériau tel que le PEEK, de compléter les résultats obtenus au laboratoire concernant le comportement en déformation homogène du PET vis à vis des modèles théoriques ainsi que l'influence de la prédéformation homogène sur la déformation plastique de ce polymère. Cela nous a permis de mettre en évidence les points suivants:

- pour des polymères de faible masse moléculaire (PET de masse moléculaire $M_n = 18000$ g/mol ou PEEK), il n'est pas possible de concevoir un réseau stable puisque l'on met en évidence un désenchevêtrement progressif des chaînes dès le début de la déformation homogène. Dans ce cas, la zone gaussienne, très réduite, rend délicat l'accès aux paramètres moléculaires du polymère. Ce problème ne se pose pas dans le cas du PET de viscosités élevées ($M_n = 24600$ g/mol, $M_n = 25800$ g/mol) pour lequel le début de la déformation homogène s'apparente au comportement d'un réseau défini par des points d'enchevêtrements permanents.

- le phénomène de désenchevêtrement de début de déformation est anihilé par la cristallisation, induite par étirement du polymère, qui consolide la topologie du pseudo-réseau polymère par l'apparition de nouvelles zones d'ancrages. Cependant, bien que la cristallisation serve de système semi-permanent d'enchevêtrements, le pseudo-réseau continue à se désenchevêtrer jusqu'à la limite d'extensibilité du réseau.

- ce sont, le modèle affine non gaussien et l'approche de BROWN et WINDLE, qui permettent de traduire le désenchevêtrement du réseau, grâce aux variations du nombre de segments statistiques entre enchevêtrement, n, pour le modèle non gaussien, ou du paramètre K, pour l'approche de BROWN et WINDLE. La variation de, n, avec le taux de déformation, λ , s'effectue selon une loi exponentielle cependant affectée par le processus de cristallisation induite. L'étude du PEEK cristallisé a montré, dans ce cas particulier, que le désenchevêtrement suit une loi exponentielle sur tout le domaine de déformation. - la détermination de la variation du nombre de segments statistiques entre enchevêtrements avec le taux de déformation a permis de mettre en évidence l'influence de la prédéformation homogène sur la déformation plastique. En effet, dans le cas du PET et du PEEK cristallisé, le taux de déformation total résultant de la déformation en deux étapes, est très bien modèlisé par la racine carrée de n. On remarque alors que la loi de variation exponentielle de n implique une variation linéaire du taux total d'étirage avec le taux de prédéformation.

Plus particulièrement l'étude du PEEK a permis de caractériser certaines propriétés propres à ce matériau:

- la valeur de la biréfringence intrinsèque de la phase amorphe déterminé par CAKMAK (31) est trop faible. Les mesures de dichroïsme infrarouge couplées aux mesures de biréfringence ont permis de déterminer une valeur plus élevée à savoir : $\Delta^{\circ}a =$ 0,356. De plus, la détermination de la fonction d'orientation cristalline permet de montrer que celle-ci atteint rapidement une valeur maximale de 0,7 pour $\lambda < 2$.

- l'influence des extrémités de chaînes qui s'orientent tout d'abord sans avoir d'effets mécaniques. Ainsi on met en évidence, en début de déformation, une augmentation d'orientation sans variation notable de la contrainte de rétraction, liée à une variation linéaire de Δn avec σ ne passant pas par l'origine. Un marquage des extrémités de chaînes du PEEK permettrait de suivre l'orientation de celles-ci par dichroïsme infrarouge et de vérifier ainsi cette hypothèse.

- le PEEK, par rapport au PET, présente aussi la particularité de posséder une phase de consolidation lorsqu'on le déforme plastiquement. Cela a pour conséquence lors du processus de déformation en deux étapes (déformation homogène + déformation plastique) de déclencher un mécanisme de désenchevêtrement supplémentaire, dû au postétirage, rendant difficile la comparaison du taux total de déformation avec la racine carrée du nombre de segments statistiques entre enchevêtrements. En conclusion, cette étude a permis de cerner la portée des modèles théoriques pour rendre compte du processus de déformation homogène de polymères tels que le PEEK ou le PET et ainsi de traduire par des lois de comportement l'influence des antécédents thermomécaniques sur la déformation plastique de ces matériaux. La cristallisation induite par étirement et l'utilisation de polymères de faibles masses moléculaires ne facilitent pas cette comparaison. Cependant, l'étude du polymère cristallisé, en réduisant l'influence de la cristallisation sous étirement, permet de mieux cerner le comportement de la phase amorphe. Enfin une étude plus approfondie de l'orientation du PEEK permettrait de mettre en valeur certaines caractéristiques particulières de ce matériau telles que la biréfringence intrinsèque de la phase amorphe, le rôle non négligeable des extrémités de chaînes, et l'effet de saturation de la fonction d'orientation cristalline pour $\lambda > 2$.

BIBLIOGRAPHIE

...

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) : I M WARD; Structure and properties of oriented polymers, Applied Science, LONDON (1975)

(2) : F RIETSCH, R A DUCKETT and I M WARD; Polymer, 20, 1133 (1979)

(3) : I MARSCHALL and A B THOMPSON; Proc.R.Soc, A221, 541 (1954)

(4) : J C ENGELAERE, J P CAVROT and F RIETSCH; Polymer, 23, 766 (1982)

(5) : F RIETSCH; Eur. Polym. J, 21, n°9, 793 (1985)

(6) : J P CAVROT and F RIETSCH; Eur. Polym. J, 21, n°9, 787 (1985)

(7) : T E ATTWOOD, P C DAWSON, J L FREEMAN, L R J HOY, J B ROSE and P A STANILAND; Polymer, **22**, 1096 (1981)

(8) : J N JOG and V M NADKARNI; J. Appl. Polym. Sci., **32**, 3317 (1986)

(9) : P CEBE and S D HONG; Polymer, 27, 1183 (1986)

(10) : C N VELISARIS and J C SEFERIS; Polym. Eng. Sci., **26**, 1574 (1986)

(11) : P CEBE; Polym. Eng. Sci, 28, 1192 (1988)

(12) : P A STANILAND; Bull. Soc. Chim. Belg., 98, n°9-10 (1989)

(13) : P C DAWSON and D J BLUNDELL; Polymer, **21**, 577 (1980)

(14) : J N HAY, D J KEMMISH, I I LANGFORD and I M RAE; Polym. Comm., **25**, 175 (1984)

(15) : J N HAY, J I LANGFORD and J R LOYD; Polymer, 30, 489 (1989)

(16) : N J WAKELIN; J. Polym. Sci, Part C : Polym. Lett., 25, 25 (1987)

(17) : W KUHN and G GRUN; Kolloïd Z, 101, 248 (1942)

(18) : I M WARD; Mechanical properties of solid polymers, second edition (1985)

(19) : S W ALLISON, P R PINNOCK and I M WARD, Polymer, 7, 66 (1966)

(20) : P I VINCENT; Proc. Conf. Physical Basis of Yield and Fracture, Oxford,155 (London Inst. of Phys. and Phys. Soc.) (1966)

(21) : L R G TREOLAR; Trans. Faraday Soc., 50, 881 (1954)

(22) : S M CRAWFORD and H KOLSKY; Proc. Phys. Soc., **B64**, 119 (1951)

(23) : D KRATKY; Kolloïd Z., 64, 213 (1933)

(24) : J H NOBBS and D I BOWER; Polymer, 19, 1100 (1978)

(25) : J PURVIS and D I BOWER, J. Polym. Sci, Part B : Polym. Phys., 14, 1461 (1976)

(26) : D I BROWN and A H WINDLE; J. Mat. Sci., **19**, 1997 (1984)

(27) : D I BROWN and A H WINDLE; J. Mat. Sci., **19**, 2013 (1984)

(28) : R ZBINDEN; "Infrafred Spectroscopy of Hight Polymers", Academic Press, NEW-YORK (1964)

(29) : G M BHATT and J P BELL; J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys., 14, 575 (1976)

(30) : H J BIANGARDI; Makrom. Chem., 183, 1785 (1982)

(31) : M CAKMAK; J. Polym. Sci., Part C : Polym. Lett., 27, 119 (1989)

(32) : M C CHIEN and R A WEISS; Polym. Eng. Sci., 28, 6 (1988)

(33) : P I HOLDSWORTH and A TUNERJONES; Polymer, 12, 195 (1971)

(34) : R ELENGA; Thèse de 3ème cycle, 1988, LILLE

(35) : D C BASSET, R H OLLEY and I AM RUHEIL; Polymer, **29**, 1745 (1988)

(36) : D J BLUNDELL and B N OSBORN, Polymer, 24, 953 (1983)

(37) : D J BLUNDELL; Polymer, 28, 2248 (1987)

(38) : Y LEE and R S PORTER; Macromolecules, 20, 1336 (1987)

(39) : S S CHANG; Polym. Comm., 29, 138 (1988)

(40) : Y LEE, R S PORTER and J S LIN; Macromolecules, 22, 1756 (1989)

(41) : S Z D CHENG, M Y CAO and B WUNDERLICH; Macromolecules, **19**, 1868 (1986)

(42) : C L CHOY, W P LEUNG and C NAKAFUKU ; J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys., **28**, 1965 (1990)

(43) : H X NGUYEN and H ISHIDA; Polymer, 27, 1400 (1986)

(44) : H X NGUYEN and H ISHIDA; J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys., 24, 1079 (1986)

(45) : B JASSE communication personnelle

(46) : R J GAYLORD; J. Polym. Sci., Part C : Polym. Lett., **13**, 337 (1975)

(47) : Y LEE, J M LEFEVRE and R S PORTER; J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys., 26, 795 (1988)

(48) : J C ENGELAERE; Thèse de 3ème cycle, 1981, LILLE

(49) : S KUMAR, D P ANDERSON and W W ADAMS; Polymer, 27, 329 (1986)

(50) : S RAHA and P B BOWDEN; Polymer, 13, 174 (1972)

(51) : N KAHAR, R A DUCKETT and I M WARD; Polymer, **19**, 136 (1978)

(52) : H ZANKER and R BONART; Colloïd and Polym. Sci, 259, 87 (1981)

(53) : M DETTENMAIER and H H KAUSCH; Colloïd and Polym. Sci., **259**, 937 (1981)

(54) : J DEVAUX, D DELIMOY, D DAOUST, R LEGRAS, J P MERCIER, C STAZIELLE and E NIELD; Polymer, **26**, 1994 (1985)

(55) : S W ALLISON and I M WARD; Br. J. Appl. Phys., **18**, 1151 (1967)

(56) : J S FOOT and I M WARD; J. Mat. Sci., 10, 955 (1975)

(57) : W WHITNEY and R D ANDREWS; J. Polym. Sci., Part C : Polym. Lett., **16**, 2981 (1967)

(58) : P R PINNOCK and I M WARD; Trans. Faraday. Soc., **62**, 1308 (1966)

(59) : J C ENGELAERE, J P CAVROT and F RIETSCH; Eur. Polym. J., 16, 721 (1979)

12

(60) : F RIETSCH; Eur Polym. J., 26, n°10, 1077 (1990)

(61) : P A BOTTO, R A DUCKETT and I M WARD; Polymer, 28, 257 (1987)

(62) : P CEBE, S D HONG, S CHUNG and A GUPTA; Toughened Composites, ASTM STP 937, Norman J. Johnston Ed., American Society for Testing and Materials, PHILADELPHIA, 1987,p : 342-357

ANNEXE I

THEORIE DE BROWN ET WINDLE

•

I METHODE DE CALCUL

L'originalité du calcul de BROWN et WINDLE réside en la séparation des modes de déformation par étirement et par orientation. Ces auteurs décomposent le taux de déformation λ =L/L₀ en deux composantes :

- λ_0 : composante d'orientation

- λ_e : composante d'étirement

avec

 $\lambda = \lambda_0 \lambda_0$ [A1]

1 composante d'orientation et fonction d'orientation

Considérons un cylindre (figure A1) contenant des unités structurales de forme ellipsoïdale (figure A2) orientées au hasard. En appliquant une force de compression radiale sur la surface du cylindre, mais pas aux extrémités, on obtient un comportement équivalent à celui obtenu lors d'une traction uniaxiale.

Une unité structurale définie pour un matériau donné est décrite entièrement par un seul paramètre a.r appelé paramètre de forme et lié à l'excentricité, e, de l'ellipse tel que m = $1-e^2$.

a.r = $\frac{1}{m} = \frac{1}{a}$ [A2]

Le travail W nécessaire à une unité structurale pour pivoter d'un angle Φ , permet d'attribuer à chaque unité une énergie U = U_0+W (où U_0 est l'énergie associée à l'unité pour $\Phi = 0$). Ainsi connaissant la relation entre Φ et l'énergie, on détermine la distribution des angles Φ , en faisant l'hypothèse la plus simple, à savoir la distribution de BOLTZMANN, et on calcule l'aire d'une section du cylindre contenant N unités pour accèder à la composante d'orientation λ_0 :

$$\lambda_0 = \frac{A_0}{A}$$
 [A3]



figure A1 : cylindre soumis à une force de compression radiale.



figure A2 : unité structurale de forme ellipsoïdale.

avec

A : aire d'une section du cylindre interceptant N unités (après rotation)

 A_0 : aire d'une section du cylindre interceptant N_0 unités (avant rotation).

Par l'intermédiaire de la fonction de distribution d'orientation,on accède à $<\cos^2\Phi>$ et donc au polynôme de LEGENDRE de second ordre :

$$< P_2 > = \frac{1}{2} (3 < \cos^2 \Phi > -1)$$
 [A4]

ainsi qu'aux polynômes d'ordres plus élevés.

NB : toutes ces valeurs ($\lambda_{0,<}cos^2\Phi_{>,<}P_{2>}$) sont exprimées en fonction d'un paramètre q tel que :

$$q = \frac{\sigma V}{kT}$$

σ : contrainte appliquée v : volume de l'unité structurale

k : constante de BOLTZMANN

T : température en degré KELVIN

2 composante d'étirement

Pour traduire le mode de non orientation, BROWN et WINDLE imaginent que les unités structurales glissent les unes sur les autres, si bien que l'on réduit le nombre moyen d'unités dans une section du cylindre. On construit l'assemblage unité par unité, en respectant deux processus d'empilement (sans effet d'orientation) tel que cela est représenté sur la figure A3.

Le calcul du nouveau nombre d'unités dans une section du cylindre s'effectue par l'intermédiaire des probabilités correspondant à chacun de ces cas.
figure A3 : deux modes d'empilement des unités.

Ces auteurs utilisent un raisonnement analogue à celui retenu pour calculer la composante d'orientation, à savoir, l'évaluation du travail de la contrainte appliquée.

Cependant, afin de pouvoir assimiler le modèle à la réalité d'un solide dans lequel les segments moléculaires sont entravés dans leur mouvement par la présence de voisins (liaisons chimiques, enchevêtrements, encombrement stérique ...) il a fallu introduire un paramètre représentant le degré moyen de non liberté 1/K.Pour celà le nombre d'unités est décomposé en deux catégories :

N* : unités immobiles
N₀ - N* : unités totalement libres

et 1/K est défini comme suit :

$$1/K = \frac{N^*}{N_0}$$
 [A5]

On arrive ainsi à une expression de la composante d'étirement ne dépendant que de K et q.

RESUME

BROWN et WINDLE utilise donc pour définir la variation de l'orientation avec la déformation deux paramètres :

- un paramètre de forme a.r

- un paramètre représentant le degré moyen de non liberté 1/K.

La composante d'orientation, λ_0 , ainsi que le polynôme de LEGENDRE du second ordre < P₂ > ne dépendent que du paramètre de forme. La composante d'étirement, quant à elle, ne dépend que de K. Ces trois variables dépendent toutes du paramètre q représentant des données telles que, la contrainte appliquée, la température, et le volume d'une unité structurale.

NB : λ_e tend vers le paramètre K lorsque q augmente. On prendra donc $\lambda_{emax} = K$.

II DETERMINATION DES PARAMETRES A PARTIR DES DONNEES EXPERIMENTALES

Expérimentalement, on peut déterminer les paramètres a.r et K par l'intermédiaire de la pente initiale de la courbe expérimentale $\langle P_2 \rangle = f(\lambda)$ (notée SNOCP) et de la mesure du taux de déformation maximum λ_{max} .

Pour cela on utilise les courbes théoriques suivantes :

 $- \langle P_2 \rangle = f(q)$ la pente initiale de cette courbe est notée SQOC et ne dépend que de a.r

- q = f(λ) la pente initiale de cette courbe, notée Dq, dépend à la fois de a.r et de K

- SQOC = f(a.r)- $\lambda_{omax} = f(1/a.r)$

On trace un réseau de courbes donnant SQOC en fonction de 1/Dq_o pour différentes valeurs de K (figure A4).

BROWN et WINDLE (27) montrent qu'il existe une relation liant la pente initiale de la courbe $\langle P_2 \rangle = f(\lambda)$ (SNOCP), la pente initiale de la courbe q = f(λ) (Dq₀) et la pente initiale de la courbe $\langle P_2 \rangle = f(q)$ (SQOC) à savoir :

$SNOCP = Dq_0 SQOC$ [A6]

A partir de la valeur expérimentale de SNOCP, on trace une droite de pente 1/SNOCP (figure A4). On obtient ainsi pour chaque valeur de K la valeur de SQOC correspondante. Celle-ci permet alors d'accèder au paramètre de forme a.r par l'intermédiaire de la courbe théorique SQOC = f(a.r) (figure A5)

Puis on détermine la valeur de la composante d'orientation maximale λ_{omax} par la courbe théorique $\lambda_{omax} = f(1/a.r)$ (figure A6). En multipliant alors λ_{omax} par K = λ_{emax} , on calcule directement le taux de déformation maximum. La comparaison de cette valeur à la valeur expérimentale λ_{max} permet de rendre compte d'un choix judicieux de la valeur de K. Ainsi par approximations successives, il est possible d'accèder aux deux paramètres de la théorie de BROWN et WINDLE.

EXEMPLE

Supposons SNOCP = 0,078 et prenons K = 3,6 cela nous conduit à SQOC = 0,07 (figure A4); la valeur correspondante du paramètre de forme est alors a.r = 1,6 (figure A5) ce qui correspond à une composante d'orientation λ_{omax} = 1,3 (figure A6) et donc au taux de déformation maximum λ_{max} = 1,3 x 3,6 = 4,68.







figure A5 : variations de SQOC avec le paramètre de forme.





ANNEXE II



figure A7 : Variations du rapport dichroïque avec le taux de déformation homogène. Raie à 1012 cm⁻¹.



figure A8 : Variations du rapport dichroïque avec le taux de déformation homogène. Raie à 965 cm⁻¹.



figure A9 : Variations du rapport dichroïque avec le taux de déformation homogène. Raie à 950 cm⁻¹.



figure A10 : Variations du rapport dichroïque avec le taux de déformation homogène. Raie à 956 cm⁻¹.



figure A11 : Variations du rapport dichroïque avec le taux de déformation homogène. Raie à 680 cm⁻¹.



figure A12 : Variations du rapport dichroïque avec le taux de déformation homogène. Raie à 625 cm^{-1.}

ANNEXE III



figure A13: Variations du rapport dichroïque avec le taux de déformation total. Déformation homogène + déformation plastique. Raie à 1012 cm⁻¹.



figure A14: Variations du rapport dichroïque avec le taux de déformation total. Déformation homogène + déformation plastique. Raie à 965 cm⁻¹.



figure A15: Variations du rapport dichroïque avec le taux de déformation total. Déformation homogène + déformation plastique. Raie à 950 cm⁻¹.



figure A16: Variations du rapport dichroïque avec le taux de déformation total. Déformation homogène + déformation plastique. Raie à 680 cm⁻¹.



figure A17: Variations du rapport dichroïque avec le taux de déformation total. Déformation homogène + déformation plastique. Raie à 625 cm⁻¹.