

Jan 2010 6765

50376  
1995  
399



**USTL** Université des Sciences et Technologies de Lille

Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide

N° d'ordre: 1617

# THESE

présentée à

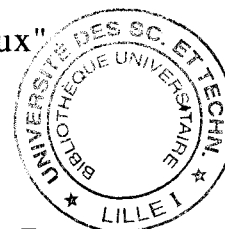
**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

Spécialité "Sciences des matériaux"

par



**Valérie GAUCHER-MIRI**

**ETUDE DE LA PLASTICITE DES POLYETHYLENES  
EN TRACTION UNIAXIALE**

*Soutenu le 24 novembre 1995 devant la Commission d'Examen*

<b>B. ESCAIG</b>	<b>Professeur U.S.T.Lille</b>	<b>Président</b>
<b>J. C. BAUWENS</b>	<b>Professeur Université libre de Bruxelles</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>B. MONASSE</b>	<b>Maître de Recherche Ecole des Mines de Paris</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>R. SEGUELA</b>	<b>Chargé de Recherche C.N.R.S. U.S.T.Lille</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>J. M. LEFEBVRE</b>	<b>Directeur de Recherche C.N.R.S. U.S.T.Lille</b>	<b>Examineur</b>
<b>J. RAULT</b>	<b>Directeur de Recherche CNRS Orsay</b>	<b>Examineur</b>



## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide de l'Université des Sciences et Technologiques de Lille.

Je remercie tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'examiner, et en particulier Messieurs J. C. BAUWENS et B. MONASSE qui ont accepté d'en être rapporteurs.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à R. SEGUÉLA, qui m'a donné l'occasion d'effectuer ce travail. Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour les nombreuses et fructueuses discussions qu'il m'a accordées, pour sa compétence, sa disponibilité, sa bonne humeur et son aide inestimable qui m'ont permis de mener à bien ce travail avec toujours beaucoup de plaisir. Qu'il trouve en ces mots toute ma gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à Ph. FRANÇOIS pour son implication dans ce travail, en particulier pour la mise au point de l'extensométrie optique.

Je tiens également à remercier Messieurs C. DEPECKER et J. LAUREYNS pour leurs contributions dans les parties spectroscopies Infrarouge et Raman de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à J. M. LEFEBVRE pour m'avoir fait bénéficier de ses nombreuses compétences.

Enfin, je tiens à ajouter une pensée amicale à tout le personnel du laboratoire: Chercheurs, Techniciens et Thésards qui ont su créer une ambiance de travail chaleureuse.

*"Les observations sont l'histoire de la Physique, et les systèmes en sont la fable",*

*MONTESSQUIEU*

*A Adel,*

*A mes parents,*

*A tous les miens....*

# SOMMAIRE

Préambule .....	4
-----------------	---

## CHAPITRE I : INTRODUCTION

I-1-ASPECTS STRUCTURAUX DE LA DEFORMATION PLASTIQUE .....	6
I-1-1-Déformation des lamelles cristallines .....	6
I-1-2-Déformation de la phase amorphe .....	9
I-1-3-Déformation des sphérolites .....	10
I-1-4-Modélisation de la plasticité .....	11
I-2-ASPECT PHENOMENOLOGIQUE DE LA DEFORMATION .....	12
I-2-1-Instabilité plastique .....	12
I-2-2-Lois de comportement.....	13
I-3-OBJECTIF DE LA THESE.....	14

## CHAPITRE II : TECHNIQUES INSTRUMENTALES

II-1-CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES .....	17
II-1-1-Analyse enthalpique différentielle (AED).....	17
II-1-2-Densimétrie .....	19
II-1-3-Comparaison entre AED et densimétrie .....	19
II-1-4- Spectroscopie RAMAN .....	20
II-2-CARACTERISATIONS STRUCTURALES .....	22
II-2-1- Diffraction des rayons X .....	22
II-2-2- Spectroscopie infrarouge .....	23
II-3-ETUDES MECANIQUES .....	25
II-3-1- Comportement viscoélastique .....	25
II-3-2- Comportement plastique .....	26

### **CHAPITRE III:                   PRESENTATION DES MATERIAUX**

III-1- GENERALITES SUR LES COPOLYMERES DE L'ETHYLENE .....	36
III-1-1-Influence des groupements latéraux sur la cristallisation .....	36
III-1-2-Influence des groupements latéraux sur la topologie moléculaire .....	38
III-1-3- Morphologie .....	40
III-2- CARACTERISATION DES MATERIAUX ETUDIES .....	42
III-2-1- Caractéristiques physico-chimiques des matériaux .....	42
III-2-2- Morphologie des matériaux .....	42
III-2-3- Comportement thermique des matériaux .....	44
III-2-4- Inclusion cristalline de comonomères .....	45

### **CHAPITRE IV: ETUDE DU COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE**

IV-1- GENERALITES .....	49
IV-1-1-Relaxation $\gamma$ .....	49
IV-1-2-Relaxation $\beta$ .....	50
IV-1-3- Relaxation $\alpha$ .....	51
IV-2-RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	54
IV-2-1- Comportement viscoélastique des copolymères .....	54
IV-2-1- Influence des conditions de sollicitation sur le comportement viscoélastique .....	56
IV-2-3- Activation thermique des relaxations $\alpha_1$ et $\alpha_2$ .....	57

### **CHAPITRE V:                   ETUDE DU PHENOMENE DE STRICTION**

V-1- ANALYSE MECANIQUE DE LA STRICTION .....	62
V-1-1- Généralités .....	62
V-1-2- Mécanique de la striction .....	64
V-1-3- Relaxation des déformations après décharge .....	69
V-1-4-Influence de la cristallinité .....	72
V-1-5-Critère d'instabilité plastique .....	73
V-2- ASPECTS STRUCTURAUX DE LA STRICTION .....	75

<b>CHAPITRE VI: ETUDE EXPERIMENTALE DES MECANISMES DE PLASTICITE</b>	
<b>VI-1-ASPECTS MECANIQUE DU COMPORTEMENT PLASTIQUE .....</b>	<b>83</b>
VI-1-1- Influence de la cristallinité sur le comportement plastique.....	83
VI-1-2- Influence des conditions expérimentales .....	85
VI-1-3- Mise en évidence de deux mécanismes de déformation plastique ..	87
VI-1-4- Ebauche d'un modèle mécanique analogique .....	94
VI-1-5- Proposition d'une origine structurale aux deux mécanismes.....	96
VI-1-6- Activation thermique des mécanismes de déformation .....	97
a- Rappels théoriques sur l'analyse thermodynamique .....	97
b- Détermination de la contrainte au seuil d'écoulement et de la vitesse	
de déformation des deux processus de déformation. ....	99
c- Résultats .....	101
VI-1-7- Etude de la consolidation des mécanismes de déformation .....	105
a- Variation de la consolidation avec le mécanisme de déformation.....	105
b- Variation de la consolidation avec les matériaux .....	106
c - Variation de la consolidation avec la température .....	107
<b>VI-2- ASPECTS STRUCTURAUX DES MECANISMES DE DEFORMATION ....</b>	<b>108</b>
VI-2-1- Caractérisation des mécanismes de déformation par	
diffraction des rayons X.....	108
VI-2-2- Caractérisation des mécanismes de déformation par	
spectroscopie infrarouge .....	113
<b>VI-3- ETUDE DES VARIATIONS DE VOLUME .....</b>	<b>117</b>
VI-3-1- Evolution de la variation de volume avec les matériaux .....	117
VI-3-2- Evolution de la variation de volume avec la température. ....	120
VI-3-3- Analyse mécanique du phénomène de densification .....	121
VI-3-4- Analyse structurale du phénomène de densification .....	122

<b>CHAPITRE VII: APPROCHE THEORIQUE DE LA PLASTICITE</b>	
VII-1-MECANISME DE GLISSEMENT CRISTALLIN HOMOGENE .....	130
VII-1-1-Dislocation vis dans un cristal de polyéthylène .....	131
VII-1-2- Modèle théorique de dislocations vis imparfaites .....	133
VII-1-3- Exploitation du modèle de génération de dislocations vis .....	135
II- MECANISME DE GLISSEMENT HETEROGENE .....	137
II-1- Origine structurale du glissement hétérogène.....	137
II-2- Modèle théorique de glissement aux interfaces .....	138
II-3- Exploitation du modèle de glissement de blocs.....	141
III- SYNTHÈSE.....	142
<b>CONCLUSIONS GENERALES .....</b>	<b>145</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>148</b>
Annexe 1 .....	148
Annexe 2.....	151
annexe 3 .....	153
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>157</b>

## **PREAMBULE**

Ce travail est une contribution à la connaissance des mécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins à chaîne souple. Il est consacré au polyéthylène, matériau modèle en ce domaine par sa grande simplicité chimique et cristallographique, et par sa grande variété de taux de cristallinité qui lui confère des propriétés variant du polymère rigide superplastique à l'élastomère thermoplastique.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de travaux réalisés au laboratoire afin de mieux comprendre et d'améliorer les propriétés mécaniques d'usage des polyéthylènes en relation avec la structure de chaîne et la topologie macromoléculaire. Les mécanismes de l'écoulement plastique sont abordés du point de vue phénoménologique au travers de mesures de contrainte vraie-déformation vraie sur trois matériaux de cristallinité différente, sollicités en traction uniaxiale. Les aspects structuraux de ces mécanismes sont étudiés par diffraction des rayons X et spectrométrie de vibrations. Le comportement viscoélastique des matériaux est analysé dans le but de caractériser l'activation des mobilités moléculaires dans la phase cristalline.

Les résultats de cette étude constituent un apport à la fois fondamental et technologique aux travaux visant à établir des lois de comportement dans le but de modéliser les procédés de mise en oeuvre à l'état solide ou de prédire les propriétés d'usage des matériaux.





La déformation plastique des polymères semi-cristallins dans le domaine de température compris entre la transition vitreuse et la fusion cristalline a fait l'objet de nombreuses études durant ces 30 dernières années [1][2][3]. Les polyéthylènes ont reçu une attention toute particulière en raison de leur structure cristallographique simple et de leur grande variété de comportements mécaniques liée à une gamme très étendue de taux de cristallinité. De nombreux travaux ont été consacrés aux aspects structuraux des mécanismes de déformation à différentes échelles et ont permis le développement de modèles impliquant des processus purement cristallographiques ainsi que le phénomène d'orientation moléculaire avec l'étirage. Plus récemment, le besoin de données pratiques à des fins industrielles a suscité des études sur les aspects phénoménologiques de la déformation plastique dans le but d'accéder à des lois de comportement .

### I-1-ASPECTS STRUCTURAUX DE LA DEFORMATION PLASTIQUE

#### I-1-1-Déformation des lamelles cristallines

Dans le domaine de température considéré, la déformation plastique des matériaux se situe essentiellement au niveau des lamelles cristallines qui constituent l'élément de base de la structure des polymères semi-cristallins. Les chaînes macromoléculaires cristallisent par repliements plus ou moins réguliers de telle sorte que le coeur des lamelles cristallines est composé de segments de chaînes parallèles tandis que les boucles de repliement se regroupent sur les surfaces normales à l'axe des chaînes. Compte tenu de la nature covalente des liaisons le long de l'axe des chaînes, le glissement cristallographique ne peut être actif que dans les plans contenant cet axe. En effet, les systèmes de glissement dans les plans ne contenant pas les chaînes nécessitent la rupture des liaisons covalentes qui ne se produit qu'à de fortes contraintes, pour des taux de déformation très élevés [4]. Dans la maille orthorhombique du polyéthylène, les plans de glissement autorisés sont du type  $\{hk0\}$ .

La déformation plastique procède principalement par glissement parallèle à l'axe des chaînes mais peut également intervenir par glissement transverse, par maclage et par transformation de phase de type martensitique. Les méthodes d'investigations les plus couramment utilisées sont la diffraction des rayons X aux petits et grands angles et la microscopie électronique. La combinaison d'études de matériaux massifs, isotropes ou orientés en texture monocristalline, et de monocristaux a permis de mettre en évidence les systèmes de glissement actifs et de caractériser les changements morphologiques aux grandes déformations [5-8].

Les systèmes de glissement parallèles préférentiels pour le polyéthylène sont (100) [001] et (010) [001] [8-11]. Le premier système de glissement s'avère être le plus facile en raison des distances interréticulaires plus grandes pour les plans (100) que pour les plans (010) [12]. Le glissement parallèle peut opérer soit par glissement homogène élémentaire, ou "fine slip", sur un grand nombre de plans parallèles, soit par glissement hétérogène de grande amplitude, ou "coarse slip", sur un nombre restreint de plans. L'étude du polyéthylène haute densité orienté en texture monocristalline a permis de mettre en évidence tout particulièrement le glissement homogène aux faibles déformations [7][9][11][13]. Toutefois, le glissement hétérogène prend une part de plus en plus importante lorsque la déformation augmente [9]. Ce dernier est à l'origine d'hétérogénéités macroscopiques de déformation en traction, notamment du phénomène d'instabilité plastique qui est responsable du développement de strictions [14].

Le glissement perpendiculaire à l'axe des chaînes ou glissement transverse met en jeu les systèmes du type  $\{hk0\}$   $[uv0]$ . Dans le cas du polyéthylène, les directions de glissement correspondent généralement aux rangées [100] et [010]. Le glissement suivant [010] est le plus facile en raison de sa plus grande densité [12]. Le repliement de chaînes peut contribuer à la restriction du choix des plans de glissement. En effet, dans le cas de repliements réguliers, le glissement se produit uniquement dans les plans  $\{100\}$  pour le polyéthylène. Mais, lorsque les repliements sont aléatoires, les plans de glissement sont "choisis" selon leurs propriétés intrinsèques, notamment la mobilité des dislocations [2].

Les deux types de glissements parallèle et perpendiculaire à l'axe des chaînes peuvent avoir lieu dans le même plan de glissement [7]. Toutefois, le glissement parallèle est plus favorable car la contrainte critique résolue pour ce système est inférieure à celle du glissement transverse [1].

Le maclage mécanique et la transformation de phase de type martensitique sont deux modes de déformation qui produisent un cisaillement du plan de base de la maille orthorhombique du polyéthylène.

Le maclage mécanique a lieu dans les plans (310) et (110) produisant respectivement une rotation du réseau cristallin de  $55^\circ$  et  $-67^\circ$  par rapport à l'axe des chaînes. Il opère dès les premiers stades de la déformation produisant une rotation importante et rapide du cristal.

La transformation de phase de type martensitique correspond au changement de la maille orthorhombique en maille monoclinique. Ce mode de déformation est mis en évidence par la diffraction des rayons X [15] dès les premiers stades de la déformation. Des relations d'orientations spécifiques existent entre les deux phases: les plans (310) et (010) de la phase orthorhombique correspondent respectivement aux plans (101) et (201) de la phase monoclinique. Lorsque la déformation augmente, la phase monoclinique se déforme par glissement et par maclage en "cohérence" avec la phase orthorhombique.

Lorsqu'un seul système de glissement est activé, la direction de glissement tourne vers l'axe d'extension maximale. S'agissant du glissement parallèle, l'axe des chaînes tend à s'orienter vers la direction d'étirage dans le cas d'une traction uniaxiale. Cette orientation favorise le glissement hétérogène et la rupture des lamelles cristallines en blocs connectés par des molécules liantes résultant du dépliement des chaînes au niveau des surfaces de fracture. Les chapelets de blocs cristallins ainsi formés constituent des microfibrilles de quelques nanomètres de diamètre, ordonnées parallèlement à l'axe de sollicitation. Elles sont reliées entre elles par des chaînes liantes, qui unissaient initialement les lamelles cristallines entre elles dans la structure isotrope, pour former des gerbes de microfibrilles de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre appelées fibrilles. La structure fibrillaire ainsi obtenue peut donner lieu à un glissement longitudinal des microfibrilles et à un cisaillement des blocs cristallins au sein des microfibrilles [14][16]. La faible cohésion interfibrillaire est à l'origine des microfissures qui donnent lieu au phénomène de blanchiment dans les strictions développées en traction uniaxiale.

### **I-1-2-Déformation de la phase amorphe**

Les polymères semi-cristallins sont constitués de lamelles cristallines séparées par des couches amorphes dont le comportement est caoutchoutique au-dessus de la température de transition vitreuse. Leur capacité à se déformer est rapidement épuisée et leur rôle semble limité au transfert des contraintes entre les cristallites. En effet, la mesure du module élastique de la phase cristalline montre que la contrainte effective sur le cristal est équivalente à la contrainte appliquée ce qui signifie que la distribution des contraintes est homogène entre la phase cristalline et la phase amorphe [17].

La phase amorphe peut se déformer essentiellement par cisaillement et séparation interlamellaires. Le premier mode de déformation implique un glissement des lamelles parallèlement les unes aux autres [18]. La séparation interlamellaire correspond à l'augmentation de la distance entre lamelles due à une contrainte normale à la surface de ces dernières. Lorsque les lamelles cristallines sont hélicoïdales, comme dans le polyéthylène, les deux modes de déformation de la phase amorphe coexistent dans les mêmes lamelles.

Dans le cas d'une traction simple, la séparation interlamellaire favorise la création de microcavités en raison de la faible épaisseur de la couche amorphe souple par rapport à l'épaisseur des lamelles cristallines rigides. Ces microcavités semblent à l'origine de la formation des microfissures dans la structure fibrillaire [19]. Au cours d'un essai mécanique, les deux modes de déformation de la phase amorphe sont en compétition avec le glissement cristallographique parallèle à l'axe des chaînes [20] qui est activé dès que la contrainte développée par la phase amorphe atteint la valeur critique de la contrainte de cisaillement dans le cristal. Au début de la déformation, la contribution de la séparation interlamellaire est faible devant celle du cisaillement interlamellaire [2]. Par la suite, le cisaillement du cristal est accompagné du dépliement progressif des chaînes qui s'orientent vers l'axe d'étirage, comme cela a été montré par spectroscopie infrarouge [21-23].

### I-1-3-Déformation des sphérolites

Les déformations à l'échelle du sphérolite suivent des chemins complexes en raison de l'organisation spatiale des lamelles cristallines. Néanmoins, on peut distinguer deux niveaux de déformation et trois zones géographiques en traction uniaxiale [10][24]. Dans les premiers stades de la déformation, les régions inter-sphérolitiques amorphes sont sollicitées préférentiellement favorisant une déformation homogène et réversible. Progressivement, la déformation devient hétérogène par suite de la variation de l'orientation des lamelles cristallines autour de l'axe de sollicitation et de l'amorce de la plasticité. De nombreuses études par diffusion de lumière ont montré, notamment dans le polypropylène, que la déformation des sphérolites n'est pas affine dans le stade plastique [25].

La déformation commence dans les zones équatoriales. Les lamelles étant perpendiculaires à la direction de traction, la séparation interlamellaire et le glissement parallèle à l'axe des chaînes dans les cristaux sont facilement activables.

Dans les zones diagonales, les lamelles sont soumises à la fois à un cisaillement interlamellaire résultant de la composante tangentielle de la contrainte sur les lamelles et à une séparation interlamellaire due à la composante normale de la contrainte. Le cisaillement interlamellaire induit dans les cristaux un glissement parallèle à la direction des chaînes qui tournent vers l'axe d'étirage entraînant la fragmentation des cristaux.

Les zones polaires possèdent une plus grande résistance à la déformation du fait de l'orientation des lamelles parallèle à l'axe de sollicitation interdisant à la fois la séparation et le cisaillement interlamellaires. La déformation est retardée par rapport aux deux autres zones. Toutefois, lorsqu'elle a lieu, elle procède par fragmentation des lamelles cristallines et s'accompagne de phénomènes de cavitation.

#### I-1-4-Modélisation de la plasticité

La modélisation du comportement plastique des polymères semi-cristallins a suscité moins d'intérêt que celui des polymères vitreux en raison de la difficulté à séparer les contributions des deux phases amorphe et cristalline. Deux approches ont été développées pour décrire l'activation thermique de la plasticité des polymères vitreux [26]:

- le formalisme classique d'Eyring suppose que la déformation est liée à l'activation des mobilités moléculaires. Le seuil d'écoulement plastique correspond au niveau de contrainte pour lequel la vitesse d'écoulement permise dans les conditions expérimentales est égale à la vitesse de déformation imposée. Dans cette approche, les mobilités moléculaires responsables de la plasticité sont initialement présentes dans le matériau.

- l'approche d'Argon considère la génération de défauts de structure dès le stade anélastique de la déformation. Dans ce cas, l'écoulement plastique a lieu dès que le stock de défauts est suffisant. Le seuil de plasticité correspond alors à la propagation de ces défauts permettant l'écoulement plastique du matériau à la vitesse imposée.

Il est à noter que l'approche d'Eyring semble appropriée au domaine des hautes températures alors que la théorie d'Argon l'est plutôt au domaine des basses températures [26].

L'approche d'Eyring a été utilisée pour décrire la plasticité du polyéthylène pour laquelle les changements de régime d'écoulement plastique avec l'augmentation de la température ont été associés à l'activation des diverses mobilités moléculaires dans la phase amorphe et dans le cristal [27]. Cependant, la déformation plastique des polymères semi-cristallins au-dessus de la température de transition vitreuse peut être attribuée à la seule plasticité des cristallites, la phase amorphe caoutchoutique ne jouant qu'un rôle d'agent de transfert des contraintes entre les cristaux. Le modèle de plasticité par les défauts de structure cristalline est d'autant mieux adapté que la présence de dislocations dans les monocristaux de polymères a été clairement mise en évidence en microscopie électronique en champ noir [28]. Certains auteurs suggèrent que les dislocations sont initialement dues à l'introduction de bouts de chaînes dans les lamelles cristallines lors de la cristallisation [29]. Les mécanismes de multiplication des dislocations dans les polymères sont différents de ceux rencontrés dans les métaux à cause de la nature macromoléculaire et de la petite taille des cristaux. En effet, l'épaisseur des

lamelles cristallines est trop faible pour que des sources de Frank-Read soient opérationnelles [30]. Par contre, les dislocations vis parallèles à l'axe des chaînes qui ont la plus faible énergie de ligne, peuvent être générées thermiquement sous l'action d'une contrainte de cisaillement à partir des surfaces latérales des lamelles cristallines [31-33]. Dans l'intervalle de température compris entre la relaxation  $\gamma$  et la relaxation  $\alpha$ , le modèle de plasticité basé sur la formation de telles dislocations décrit assez bien la dépendance de la contrainte d'écoulement avec la température [34].

## I-2-ASPECT PHENOMENOLOGIQUE DE LA DEFORMATION

### I-2-1-Instabilité plastique

Les procédés de mise en oeuvre industriels des polymères à l'état solide tels l'emboutissage, le forgeage, l'étirage des fibres et le biétirage de films sont affectés par le phénomène d'instabilité plastique lié à des processus de localisation de la déformation qui, souvent, contrôlent l'aspect et les performances du produit fini. Il est, par conséquent, indispensable de bien comprendre les mécanismes de l'instabilité plastique afin d'améliorer les propriétés du matériau. Suite aux besoins industriels de ces 15 dernières années, des études phénoménologiques de la déformation ont été réalisées afin d'établir les lois de comportement intrinsèque des polymères semi-cristallins et prédire quantitativement leur comportement aux grandes déformations [35].

Au-dessus de la température de transition vitreuse, la déformation des polymères semi-cristallins en traction présente très souvent un caractère hétérogène après la limite élastique [36][37]. La croissance des instabilités plastiques dans les polymères est très différente de celle des métaux. En effet, la striction apparaît beaucoup plus tôt en terme de déformation dans les polymères que dans les métaux. En outre, à partir d'une certaine déformation critique appelée taux naturel d'étirage, l'instabilité plastique tend à se stabiliser à l'endroit de son amorçage et se propager tout le long de l'éprouvette au lieu de s'aggraver jusqu'à rupture. La stabilisation de la striction est notamment produite par la forte augmentation de la contrainte vraie avec la déformation au delà du taux naturel d'étirage. L'origine de ce renforcement remarquable du matériau aux grandes déformations réside dans le dépliement et l'orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction principale de la déformation,



en l'occurrence l'axe d'étirage dans le cas de la traction [3]. Le coefficient de durcissement  $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon}\right)_{\dot{\varepsilon}}$  et la sensibilité à la vitesse  $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\dot{\varepsilon}}\right)_{\varepsilon}$  qui sont des

caractéristiques intrinsèques de chaque matériau sont les deux facteurs principaux qui régissent l'aptitude à l'instabilité plastique [35][38]. Il est à noter que l'effet de triaxialité des contraintes dans le processus de propagation de l'instabilité plastique a fait l'objet d'attentions toutes particulières de la part de G'Sell et de ses collaborateurs [38][39].

Afin de déterminer le comportement intrinsèque, la contrainte vraie et la déformation vraie doivent être déterminées à une échelle locale de telle sorte que leurs mesures ne soient pas affectées par des effets géométriques liés aux phénomènes de striction [40][41]. Les courbes de variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie ont notamment permis de mettre en évidence un durcissement sensible du polyéthylène en traction uniaxiale dans le domaine de l'instabilité plastique. Il est à noter qu'un adoucissement du matériau accompagne la formation d'une bande de cisaillement macroscopique dans le cas du cisaillement simple.

### I-2-2-Lois de comportement

A partir des différentes courbes expérimentales obtenues à vitesse de déformation et à température constantes, le comportement intrinsèque des polymères semi-cristallins peut être déterminé empiriquement en considérant une équation constitutive multiplicative du type  $\sigma = \sigma_1(\varepsilon) \times \sigma_2(\dot{\varepsilon})$  [39]. Une seconde approche basée sur une équation constitutive additive du type  $\sigma = \sigma_i(\varepsilon) + \sigma^*(\dot{\varepsilon})$  a été plus largement utilisée. Le premier terme, appelé contrainte interne, rend compte de l'effet des changements microstructuraux qui s'opposent à l'écoulement du matériau [42]. Dans le cas particulier des polymères, il est relié à l'effet entropique accompagnant le dépliement et l'orientation des chaînes lors de l'étirage. Le second terme représente la composante thermiquement activée de la contrainte d'écoulement. Il correspond à la contrainte effectivement disponible pour franchir les barrières enthalpiques. Développé initialement pour les polymères à l'état vitreux [43], ce deuxième modèle permet de décrire le comportement plastique des polymères semi-cristallins sur de plus larges plages de taux et de vitesses de déformation que la première approche [44]. Cependant, malgré leur intérêt

certain, ces modèles restent largement empiriques et ne laissent aucune place aux aspects structuraux de la déformation.

Des modèles très élaborés ont été récemment développés [45][46] sur la base des mécanismes élémentaires de la déformation. Ils permettent de prédire non seulement le comportement intrinsèque du matériau dans divers modes de sollicitation mais également l'évolution des orientations cristallines. Il est à noter que la prise en compte de la contribution entropique de la phase amorphe constitue un élément essentiel de l'excellente prédiction de ces modèles.

### I-3-OBJECTIF DE LA THESE

L'écoulement des polymères semi-cristallins est caractérisé classiquement par un seuil de plasticité unique sur les courbes de contrainte-déformation. Néanmoins, différentes études consacrées aux propriétés mécaniques des polyéthylènes [47-51] ont mis en évidence un comportement plastique singulier de ces matériaux. En effet, suivant les conditions expérimentales, ils peuvent présenter un double seuil d'écoulement plastique qui semble être issu de deux processus thermiquement activés. Par ailleurs, il a été montré que la capacité de recouvrance de la déformation après le premier seuil de plasticité est supérieure à la recouvrance après le second seuil [52] tendant à confirmer ainsi l'hypothèse que ce phénomène met en jeu deux mécanismes de déformation différents. D'autre part, des études concernant le comportement viscoélastique ont révélé le caractère complexe de la relaxation  $\alpha$  [53] suggérant l'existence de deux processus élémentaires différents. Il semble que les mécanismes de la déformation plastique du polyéthylène soient étroitement liés aux mobilités moléculaires mises en jeu dans les relaxations viscoélastiques de la phase cristalline [27][54].

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement qu'une étude plus systématique est nécessaire afin d'approfondir la compréhension de la déformation plastique dans les polymères semi-cristallins et d'établir les corrélations entre les mécanismes de la viscoélasticité et ceux de la plasticité. Pour ce travail, nous étudions trois copolymères éthylène/1-butène de différentes compositions, couvrant la plage de cristallinité [0.65-0.35]. La déformation plastique des matériaux est abordée sur le plan phénoménologique en terme de contrainte vraie en fonction de la déformation vraie dans la zone de formation de la striction dans le but d'élucider les

origines des singularités du seuil d'écoulement. Pour cela, une nouvelle méthode de mesure des déformations par extensométrie optique a été mise au point. Une étude des mécanismes élémentaires de déformation est réalisée en fonction de la température et de la vitesse pour chacun des matériaux. Un mécanisme de déformation homogène et un mécanisme hétérogène sont clairement identifiés. Un modèle rhéologique est proposé pour rendre compte des résultats expérimentaux. Par ailleurs, une étude de l'amortissement viscoélastique est effectuée afin d'identifier les différentes relaxations en relation avec la structure mosaïque des lamelles cristallines. Une caractérisation structurale des différents mécanismes de déformation est réalisée parallèlement, par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Enfin, une tentative de modélisation est proposée sur la base du concept du cristal mosaïque déjà suggérée dans le cadre d'études des mécanismes de viscoélasticité [53][54].

## II-1-CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Pour caractériser et quantifier les différentes phases des matériaux, trois techniques ont été utilisées: l'analyse enthalpique différentielle, la densimétrie et la spectrométrie RAMAN. Chaque méthode utilise un principe physique spécifique pour lequel la notion même de cristallinité est différente; de ce fait, les résultats obtenus sont différents et leur comparaison apporte un renseignement additionnel sur la structure.

### II-1-1-Analyse enthalpique différentielle (AED)

L'analyse enthalpique différentielle, plus connue sous le sigle DSC (Differential Scanning Calorimetry) permet de mesurer les variations d'enthalpie caractérisant les transitions du premier ordre, les sauts de capacité calorifiques impliqués dans les transitions du second ordre et les transitions vitreuses, de réaliser un suivi quantitatif des réactions chimiques (polymérisation, réticulation...etc). Dans ce mémoire, nous nous intéresserons particulièrement à la variation d'enthalpie liée à la fusion cristalline des matériaux.

*Principe:* la Figure II-1 montre le schéma de principe de cette technique. Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffe. La boucle "intégrale" permet d'assurer une montée linéaire de la température de la référence ( $T_R$ ) et de l'échantillon ( $T_E$ ) en fonction du temps. La boucle "différentielle" permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant la température  $T_E$  soit égale à la température  $T_R$  en compensant les effets endothermiques ou exothermiques mis en jeu lors des transitions de phases. La compensation de puissance calorifique  $dQ/dt$  est mesurée en fonction de la température  $T$ .

Dans les conditions "normales" d'utilisations (pression constante,  $P=1$  atm), les échanges calorifiques correspondent aussi à des variations de la fonction "enthalpie" ( $dq = dH$ ).

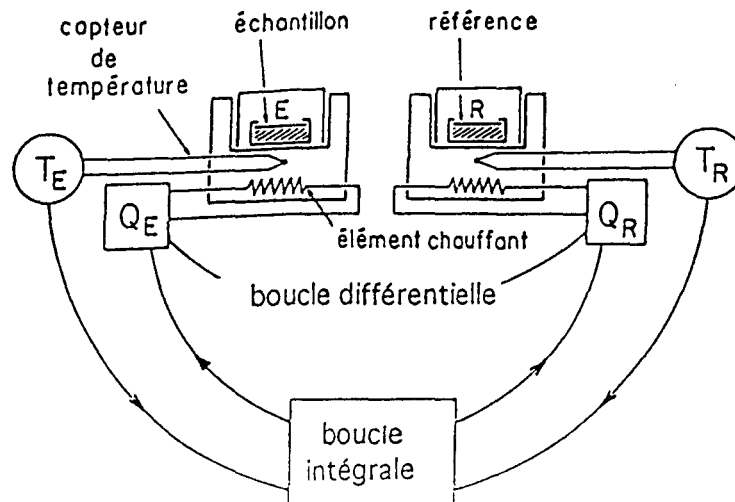


Figure II-1 : Schéma de principe de fonctionnement de la DSC

*Détermination de la température de fusion:* la fusion des polymères a lieu sur un domaine de température plus ou moins étendu, lié à la distribution de l'épaisseur des cristaux. Dans cette étude, la température de fusion  $T_f$  est choisie au maximum du pic de fusion qui correspond à la température de fusion des cristaux d'épaisseur la plus probable.

*Détermination du taux de cristallinité:* la fraction massique de phase cristalline,  $X_c$ , est calculée à l'aide de la relation :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie spécifique de fusion de l'échantillon, déterminée à partir de l'aire du pic de fusion, et  $\Delta H_f^0$  est l'enthalpie spécifique de fusion d'un cristal parfait infiniment grand. Pour les polyéthylènes, la valeur de  $\Delta H_f^0$  est de 290 J/g [55].

*Conditions expérimentales:* l'appareil utilisé est un microcalorimètre DSC-7 de Perkin-Elmer. La vitesse de chauffe qui peut influencer l'allure des thermogrammes et la mesure des températures de fusion est choisie à une valeur constante de 10°C/min. Le système est initialement étalonné en température et en puissance calorifique à l'aide d'échantillons d'Indium et de Zinc de grande pureté. Les échantillons de masse comprise entre 5 et 15 mg sont étudiés sur la plage de température 20-170°C.

### II-1-2-Densimétrie

Cette technique consiste à mesurer la densité d'un matériau par flottaison. Les proportions d'un mélange eau-isopropanol à 20°C sont ajustées de telle sorte que l'échantillon soit en équilibre indifférent. La densité du mélange, égale à celle de l'échantillon, est alors mesurée à l'aide d'un densimètre normalisé de précision  $10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>. Pour réaliser cet essai, il est nécessaire de dégazer les liquides afin d'éviter la formation de bulles d'air sur les échantillons qui altèrent les mesures.

*Détermination du taux de cristallinité:* dans le cadre du modèle d'un matériau à deux phases [1], le taux de cristallinité massique,  $X_c$ , est donné par :

$$X_c = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$$

où  $\rho$  est la masse volumique de l'échantillon,  $\rho_c = 1,000$  g/cm<sup>3</sup> et  $\rho_a = 0,855$  g/cm<sup>3</sup> les masses volumiques respectives du cristal parfait et de la phase amorphe [55].

### II-1-3-Comparaison entre AED et densimétrie

La comparaison des mesures du taux de cristal déterminées par analyse enthalpique différentielle et par densimétrie apporte des informations structurales complémentaires :

- la différence entre  $X_c$  mesuré par densimétrie et  $X_c$  déterminé par AED est égale à la quantité de phase interfaciale (cf. Chapitre III) qui contribue à la mesure de densité mais pas à celle de l'enthalpie de fusion [56].

- dans le cas des matériaux présentant des microvides de fibrillation, la mesure de cristallinité par densimétrie est sous-évaluée, le volume apparent étant supérieur au volume réel de l'échantillon sachant que le liquide ne pénètre pas dans la porosité interfibrillaire. La comparaison du taux de cristal obtenu à partir de ces deux techniques permet de quantifier le taux de microvides dans l'échantillon.

### II-1-4- Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie RAMAN concerne les modes de vibration susceptibles de modifier la polarisabilité des molécules. Le polyéthylène possède 8 modes de vibrations actifs en RAMAN (Tableau II-1).

Assignment*		Experimental	Harmonic	Anharmonic
CC asym str, B <sub>1g</sub> (R),	$\phi = \pi$	1059	1024	1015
CC sym str, A <sub>1g</sub> (R),	$\phi = 0$	1127	1134	1126
CH <sub>2</sub> rock, B <sub>1u</sub> (IR),	$\phi = \pi$	730/720	716	716
CH <sub>2</sub> rock, B <sub>2g</sub> (R),	$\phi = 0$	1168	1155	1155
CH <sub>2</sub> bend, B <sub>2u</sub> (IR),	$\phi = \pi$	1472/1462	1463	1463
CH <sub>2</sub> bend, A <sub>1g</sub> (R),	$\phi = 0$	1418	1455	1455
CH <sub>2</sub> twist, B <sub>2g</sub> (R),	$\phi = \pi$	1295	1306	1306
CH <sub>2</sub> twist, A <sub>1u</sub> (O),	$\phi = 0$	1050	1042	1042
CH <sub>2</sub> wag, B <sub>2g</sub> (R),	$\phi = \pi$	1370	1389	1382
CH <sub>2</sub> wag, B <sub>1u</sub> (IR),	$\phi = 0$	1175	1166	1166
CH <sub>2</sub> sym str, B <sub>3u</sub> (IR)	$\phi = \pi$	2850	...	...
CH <sub>2</sub> sym str, A <sub>1g</sub> (R)	$\phi = 0$	2848	...	...
CH <sub>2</sub> asym str, B <sub>2u</sub> (IR)	$\phi = \pi$	2920	...	...
CH <sub>2</sub> asym str, B <sub>1g</sub> (R)	$\phi = 0$	2883	...	...

\* Abbreviations: str = stretch, sym = symmetric, asym = asymmetric,  $\phi$  = phase angle, R = Raman active, IR = infrared active, 0 = inactive.

Tableau II-1: modes de vibration du Polyéthylène

*Conditions Expérimentales:* l'appareil utilisé est un spectromètre RAMAN XY DILOR équipé d'un microscope Olympus qui permet l'analyse d'un volume d'échantillon de l'ordre de quelques micromètres cubes. La source d'irradiation, de longueur d'onde 514,5 nm et de puissance 200 mW, est produite par un laser ion-argon de Spectra-Physics. Les photons rétrodiffusés sont analysés par un détecteur multicanal constitué d'une barrette de 1024 diodes. Les spectres enregistrés sur la plage de nombre d'onde 940-1500 cm<sup>-1</sup> par rapport à la raie Rayleigh sont obtenus à partir d'une moyenne effectuée sur 10 accumulations spectrales de 10 s.

Des échantillons isotropes et des échantillons orientés ont été étudiés. Dans le second cas, l'axe d'orientation de l'échantillon est placé parallèlement à l'analyseur. De plus, afin de tenir compte de la polarisation des différents modes de vibration, nous avons été amenés à utiliser 2 directions de polarisation de la radiation incidente, parallèle et perpendiculaire à l'axe d'orientation de l'échantillon par rotation du polariseur. Le cas où l'analyseur et

le polariseur sont perpendiculaires donne lieu à une perte d'intensité d'environ 60% par rapport au cas parallèle.

*Exploitations des spectres obtenus:* le spectre de diffusion RAMAN est constitué de la superposition des spectres caractéristiques de chaque phase, en proportions égales aux concentrations des différentes phases, comme l'ont montré Strobl et Hagedorn [57]. Le taux de cristallinité massique est alors déterminé à partir de la relation suivante:

$$X_c = \frac{I_{1416}}{I_T \cdot 0,46}$$

où  $I_{1416}$  est l'intensité intégrée de la bande à  $1416 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la phase cristalline orthorhombique [57],  $I_T$  est l'intensité totale des vibrations de torsion de l'ensemble des groupements  $\text{CH}_2$  de la chaîne polyéthylène. Parce qu'elle est indépendante de l'état conformationnel,  $I_T$  est prise comme valeur de référence. Le facteur 0,46 est le rapport de proportionnalité entre  $I_{1416}$  et  $I_T$  pour un échantillon totalement cristallin [56][57].

Deux relations permettent de déterminer la fraction massique de phase amorphe:

$$X_a = \frac{I_{1303}}{I_T} \quad \text{ou} \quad X_a = \frac{I_{1080}}{I_T \cdot 0,79}$$

où  $I_{1303}$  et  $I_{1080}$  sont les intensités intégrées des bandes à  $1303 \text{ cm}^{-1}$  et  $1080 \text{ cm}^{-1}$  correspondantes respectivement aux vibrations de torsion des groupements  $\text{CH}_2$  et d'élongation des liaisons "C-C" associées à la phase amorphe. Le facteur 0,79 est le rapport de proportionnalité entre  $I_{1080}$  et  $I_{1303}$  pour le polyéthylène fondu [56][57].

Le taux massique de phase interfaciale,  $X_b$  (cf. Chapitre III), est calculé à partir de la différence suivante [57]:

$$X_b = 1 - (X_a + X_c)$$

Il est à noter que les intensités intégrées sont obtenues à l'aide d'un logiciel de décomposition des bandes spectrales utilisant un profil purement lorentzien comme le prévoit la théorie.



## II-2-CARACTERISATIONS STRUCTURALES

Parmi les nombreuses techniques permettant de caractériser les structures moléculaires et cristallines des polymères, nous avons utilisé la diffraction des rayons X aux grands angles et aux petits angles ainsi que la spectroscopie infrarouge.

### II-2-1- Diffraction des rayons X

*Diffraction des rayons X aux grands angles ou WAXS (Wide Angle X-ray Scattering)* : cette méthode de diffraction permet de mesurer les paramètres cristallins et de déterminer l'orientation des chaînes moléculaires dans le cas d'échantillon orienté. Seuls les plans cristallographiques d'indice de Miller {hkl} vérifiant les conditions de Bragg diffractent. Dans le cas d'échantillon isotrope, les clichés de Laue sont composés d'anneaux de diffraction, les cristaux étant distribués statistiquement dans l'espace. Si l'échantillon est orienté, ces anneaux se limitent à des arcs de cercles révélant l'orientation des plans de diffraction dans l'échantillon.

Le polyéthylène présente deux raies de diffraction intenses qui correspondent aux plans réticulaires {110} et {200} de la maille stable orthorhombique. Celles-ci permettent de déterminer les paramètres cristallins **a** et **b** qui peuvent varier dans les copolymères. Le paramètre **c** est considéré constant [58] et égal à celui des paraffines soit  $c = 2,54_6 \text{ \AA}$  [55].

Dans le cas d'échantillons orientés, l'orientation des chaînes moléculaires est déterminée à l'aide des relations de Wilchinsky [59]:

$$\begin{aligned}\langle \cos^2 \psi \rangle_a &= \langle \cos^2 \psi \rangle_{200} \\ \langle \cos^2 \psi \rangle_b &= 1.445 \langle \cos^2 \psi \rangle_{110} - 0.445 \langle \cos^2 \psi \rangle_{200} \\ \langle \cos^2 \psi \rangle_c &= 1 - \langle \cos^2 \psi \rangle_a - \langle \cos^2 \psi \rangle_b\end{aligned}$$

où  $\psi$  est l'angle entre l'axe cristallographique respectif et la direction d'étirage, ou l'azimut de la réflexion considérée.

*Diffraction des rayons X aux petits angles ou SAXS (Small Angle X-ray Scattering)* : cette méthode de diffraction est utilisée pour accéder à des informations structurales à l'échelle de la texture cristalline c'est à dire de quelques dizaines de nanomètres. Elle permet de mesurer la périodicité de l'empilement des cristaux des polymères semi-cristallins et de déterminer l'orientation des cristaux. La différence de densité électronique entre la phase amorphe et le cristal est à l'origine de cette diffraction et la distribution spatiale régulière des 2 phases engendre les interférences.

*Conditions expérimentales* : les mesures de diffraction sont effectuées sur un banc de type Luzzati-Baro sous vide, en collimation ponctuelle. Deux collimateurs de diamètre 0,5 mm sont placés à 20 mm de distance. L'échantillon est situé devant le deuxième collimateur. Les clichés de diffraction aux grands et petits angles sont placés respectivement à 50 mm et à 400 mm de l'échantillon. La puissance du tube à anticathode de cuivre, générateur de rayons X est de 1 kW et les temps de pose de 24 h. La raie  $K\alpha$  du cuivre est sélectionnée par un filtre de nickel.

Les clichés WAXS sont étalonnés à l'aide d'une poudre de graphite de distance interréticulaire parfaitement connue  $d_{002} = 3,375 \text{ \AA}$  afin de déterminer avec précision les paramètres de maille **a** et **b** des copolymères.

La longue période intercrystalline, *L*, est déterminée directement sur les clichés SAXS à partir de la loi de Bragg. L'orientation de la normale des lamelles cristallines avec l'axe d'étirage est directement calculée à partir de l'angle entre les tâches de diffraction et l'axe de sollicitation.

### **II-2-2- Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge permet de caractériser les modes de vibrations en relation avec les conformations des chaînes moléculaires. Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés au changement de conformations des chaînes dans la phase amorphe lors de l'étirage.

Les spectres sont obtenus en transmission à partir de film d'épaisseur initiale de 150  $\mu\text{m}$  et sont enregistrés sur le domaine des nombres d'onde compris entre 850  $\text{cm}^{-1}$  et 2200  $\text{cm}^{-1}$ . L'appareil utilisé est un spectromètre

infrarouge à transformée de Fourier de Perkin-Elmer 2000 équipé d'un microscope. Les différentes bandes exploitées sont les suivantes [60] :

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Phase	Attribution
908	C +A	Vibration de balancement (wagging) des groupements CH <sub>2</sub> des extrémités vinyliques.
1080	A	Vibration d'élongation des liaisons C-C dans les conformations <i>t</i> et <i>g</i> .
1303	A	Vibration en torsion des groupements CH <sub>2</sub> dans les conformations <i>gtg</i> et <i>gtg'</i> .
1352	A	Vibration de balancement des groupements CH <sub>2</sub> dans les conformations <i>gg</i> .
1368	A	Vibration de balancement des groupements CH <sub>2</sub> dans les conformations <i>gtg'</i> .
1894	C	Combinaison du mode Raman actif à 1168 cm <sup>-1</sup> et des vibrations infrarouges situées à 720 et 730 cm <sup>-1</sup> correspondant au balancement en phase et en opposition de phase des groupements CH <sub>2</sub> dans les conformations <i>t</i> .
2016	C+A	Combinaison du mode fondamental Raman à 1295 cm <sup>-1</sup> et des modes infrarouges à 720 et 730 cm <sup>-1</sup> et combinaison des modes infrarouges à 1303 et 720 cm <sup>-1</sup> dans les conformations <i>t</i> .

Tableau II-2 : Bandes infrarouge utilisées

La bande à 908 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration des extrémités des chaînes vinyliques. Son intensité est indépendante du taux de déformation de l'échantillon [21]. Elle est choisie comme valeur de référence dans le calcul des facteurs d'intensité réduite en fonction du taux d'étirage.

## II-3-ETUDES MECANIQUES

### II-3-1- Comportement viscoélastique

Le comportement mécanique dynamique des matériaux en traction est étudié à l'aide d'un viscoélasticimètre Rheometrics RSA II afin de caractériser les processus de relaxations moléculaires .

*Principe de l'appareil:* une déformation sinusoïdale est imposée à l'échantillon. Un transducteur mesure simultanément la force de réaction du matériau. Les grandeurs accessibles à l'expérience sont le module élastique  $E'$ , le module de perte visqueuse  $E''$ , le facteur de perte visqueuse  $\tan \delta$  où  $\delta$  est l'angle de déphasage entre la sollicitation et la contrainte. Ces trois paramètres sont reliés par la relation suivante:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

L'étude de l'évolution des différents paramètres en fonction de la température à diverses fréquences de sollicitation montre des phénomènes d'absorption d'énergie mécanique caractéristiques des relaxations moléculaires du matériau se traduisant par des points d'inflexions dans le cas de  $E'$  ou des maxima en ce qui concerne  $E''$  et  $\tan \delta$ .

*Conditions expérimentales:* nous avons utilisé le mode de traction sur films minces. Les échantillons parallélépipédiques sont prélevés dans des films de 300  $\mu\text{m}$  obtenus par moulage-compression à 180°C et refroidies à 30°C/min environ. Leur géométrie est imposée par le mode de sollicitation et la rigidité du matériau. Elle doit être telle que la réponse du matériau soit comprise entre les limites d'utilisation du transducteur de force. La longueur utile et la largeur des échantillons sont de 22 mm et de 4mm, respectivement.

Une force statique, supérieure de 10% à la force dynamique, est appliquée sur l'éprouvette afin d'éviter la mise en compression et le flambage pendant l'essai. L'amplitude de la déformation sinusoïdale est d'environ 0,01%. Les essais sont réalisés sur la plage de température comprise entre -60°C et 120 °C à différentes fréquences de sollicitation variant entre 0,1 Hz et 15 Hz.

### II-3-2- Comportement plastique

Le comportement plastique des matériaux est étudié en traction uniaxiale. La détermination des déformations longitudinales et transversales à une échelle locale dans les matériaux développant une striction est réalisée grâce à une nouvelle méthode d'analyse des déformations [61]. Cette méthode utilise un système d'extensométrie optique mis au point au laboratoire [62] basé sur le système optique développé par G'Sell et ses collaborateurs à l'Ecole des Mines de Nancy [41].

*Description du dispositif expérimental:* le dispositif expérimental est composé d'une machine de déformation INSTRON à vis et d'un système d'extensométrie optique interfacés à un micro-ordinateur (Compaq 386-25 MHz) par une carte de type Matrox MVP-AT. Au cours de l'essai, le micro-ordinateur reçoit deux types d'informations :

- les images vidéo, acquises à partir du système d'extensométrie optique.
- la force appliquée sur l'échantillon, mesurée par le capteur de la machine de déformation.

Le système d'extensométrie optique (Figure II-2) est constitué de deux caméras vidéo de type CCD (Charge Coupled Device) visualisant la face et la tranche de l'échantillon. Les images analogiques acquises par les caméras sont divisées en 512 x 512 pixels et numérisées par une carte vidéo qui associe, à chaque pixel, un nombre compris entre 0 et 255 définissant son niveau de gris.

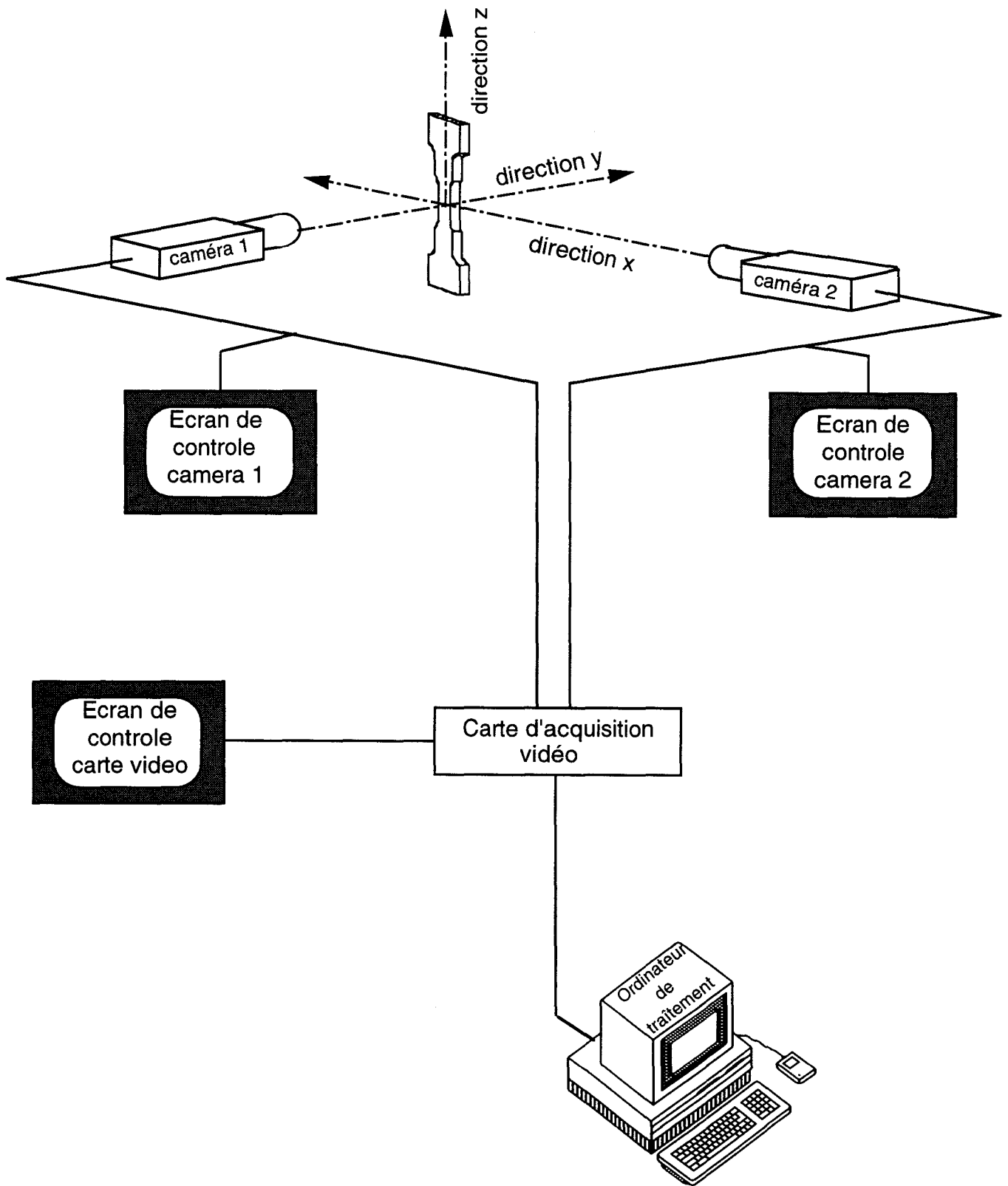


Figure II-2 : Système d'extensométrie optique

*Préparation des échantillons:* les éprouvettes de traction sont découpées à l'aide d'un emporte-pièce dans des plaques d'environ 3 mm d'épaisseur, obtenues par moulage-compression à 180°C pendant 5 minutes puis refroidies à 30°C/min. La géométrie d'échantillon adoptée est représentée sur la Figure II-3. La forme de l'échantillon (parallélépipède retaillé en forme de sablier dans sa partie centrale) permet d'anticiper le site d'amorçage de l'instabilité plastique; la contrainte étant maximale dans la section d'aire minimale. Toutefois, le rayon de courbure de 58 mm est suffisamment grand pour que l'on puisse considérer l'éprouvette droite dans la partie centrale analysée sur une longueur d'environ 5 mm. Une cible linéaire, oblique par rapport à l'axe de sollicitation, est tracée sur la face de l'échantillon à l'aide d'une encre élastomère capable de suivre parfaitement les déformations du matériau qui sont déterminées au fur et à mesure de l'étirage à partir de l'analyse des distorsions de la cible et du profil de l'éprouvette.

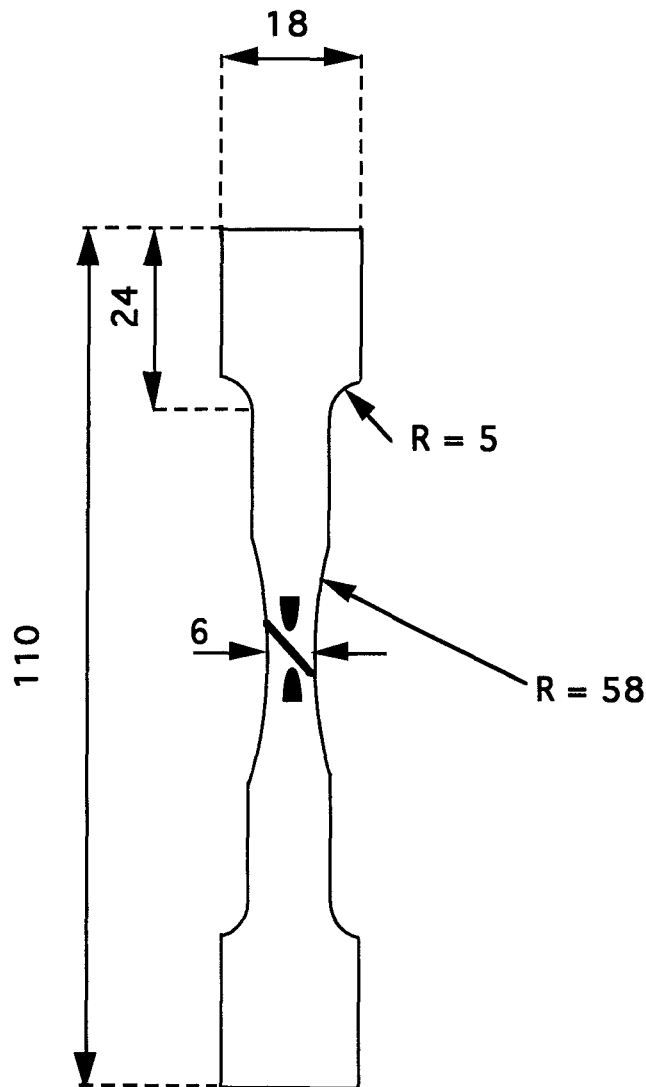


Figure II-3 : Géométrie de l'éprouvette (cote en mm)

*Procédure d'analyse:* la Figure II-4 représente le principe de mesure des déformations longitudinales et transversales à une échelle locale. La cible, représentant initialement 150 pixels sur l'axe Z, est découpée fictivement en 50 lignes horizontales équidistantes. Sur chaque ligne, sont mesurées les coordonnées des bords de l'éprouvette et de la cible. Le minimum d'épaisseur de l'éprouvette est détecté simultanément et mesuré. Cette mesure permet de vérifier l'isotropie de la déformation.

Ces différentes opérations sont renouvelées à intervalles de temps réguliers, variant entre 6 s et 300 s selon la vitesse de déformation imposée.

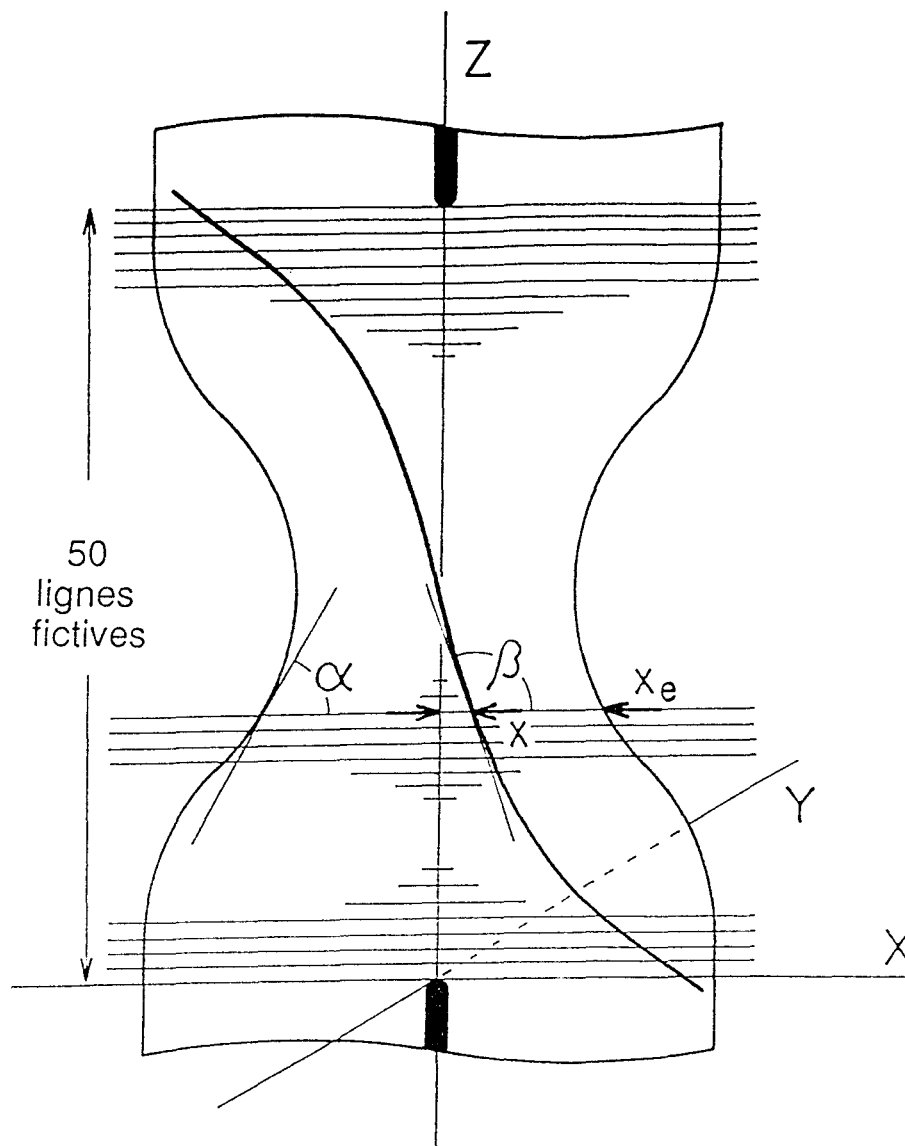


Figure II-4 : Méthode d'analyse des déformations longitudinales et transversales



*Calculs des déformations:* la déformation transversale,  $\epsilon_x$ , calculée tout le long de la zone d'analyse est obtenue à partir de la relation suivante:

$$\epsilon_x = \frac{l}{l_0} - 1$$

où  $l$  est la largeur de l'éprouvette pour chaque coordonnée  $z$ ;  $l_0$  est la largeur initiale de l'éprouvette, constante sur la région analysée.

La déformation maximale en épaisseur,  $\epsilon_y$ , est déterminée à l'aide de la relation:

$$\epsilon_y = \frac{e}{e_0} - 1$$

où  $e$  est l'épaisseur minimale de l'échantillon,  $e_0$  est l'épaisseur initiale.

Pour chaque valeur de  $z$ , la déformation longitudinale  $\epsilon_z$  est calculée à partir de la formule suivante démontrée en Annexe 1.

$$\frac{\tan \beta_0}{\tan \beta} - \frac{\tan \beta_0}{\tan \alpha} \times \frac{x}{x_e} = \frac{1 + \epsilon_x}{1 + \epsilon_z}$$

où  $\tan \beta_0$  est la pente de la cible initiale,  $\tan \beta$  et  $\tan \alpha$  sont les pentes locales de la cible et du profil de l'éprouvette respectivement;  $x$  est l'abscisse de la cible,  $x_e$  la coordonnée du bord de l'éprouvette. En pratique,  $\beta_0$  est compris entre  $135^\circ$  et  $150^\circ$ .

La pente locale de la cible est déterminée numériquement à partir d'une double procédure de traitement des données expérimentales. La Figure II-5 illustre la première étape du traitement.

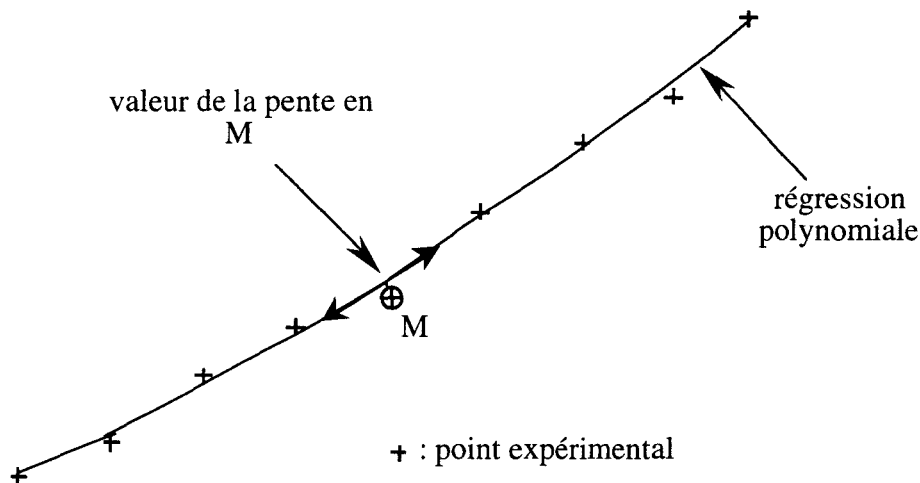


Figure II-5 : Première étape du traitement des données expérimentales.

Pour tout point mesuré de la cible,  $M$ , une régression polynomiale du second ordre est calculée sur 9 points expérimentaux répartis de part et d'autre du point considéré. La valeur de la dérivée de la régression polynomiale en  $M$  détermine  $\tan \beta$  en ce point. Cette opération est renouvelée pour chaque point de la cible. Dans une seconde étape,  $\tan \beta$  est recalculée à partir d'une régression polynomiale similaire à celle décrite précédemment où la valeur de la régression détermine la pente de la cible, au point considéré.

La pente du profil de l'éprouvette,  $\tan \alpha$ , est déterminée à partir d'une double procédure de traitement des mesures expérimentales, équivalente à celle exposée ci-dessus.

La Figure II-6 représente les points de la cible et du profil de l'éprouvette mesurés et calculés à partir de la régression polynomiale dans la première étape du traitement des données expérimentales. Nous observons que cette opération permet de réduire la dispersion des points expérimentaux. Celle-ci est principalement due à l'indépendance des mesures vidéo qui ont une précision de  $\pm 1$  pixel.

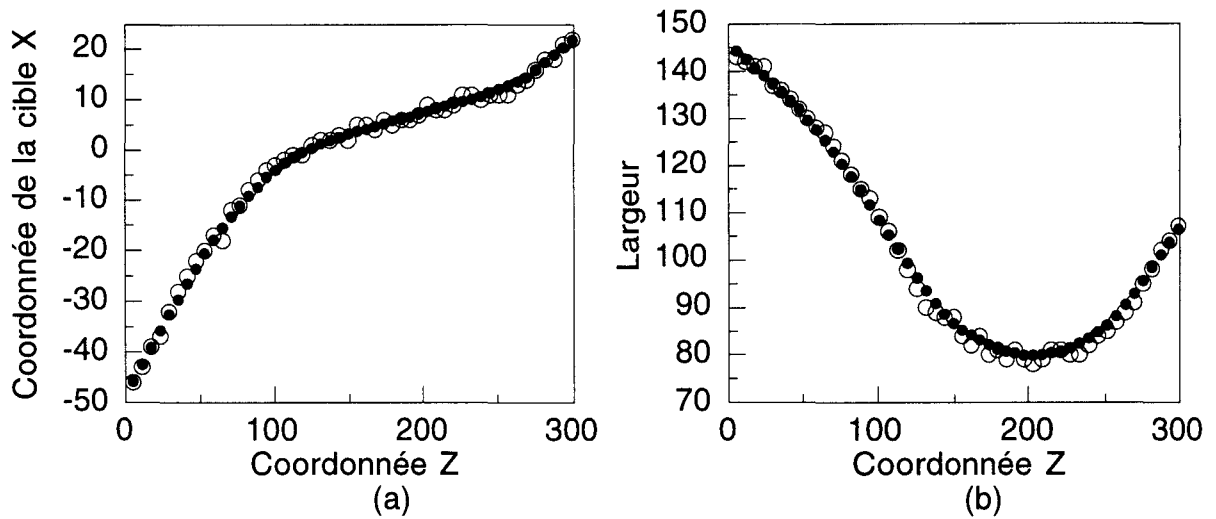


Figure II-6 : Points mesurés (o) et calculés (•) de la cible (a) et du profil (b).

La seconde étape du traitement permet de lisser les valeurs des pentes  $\tan \beta$  et  $\tan \alpha$  obtenues après le premier traitement, comme le montre la Figure II-7.

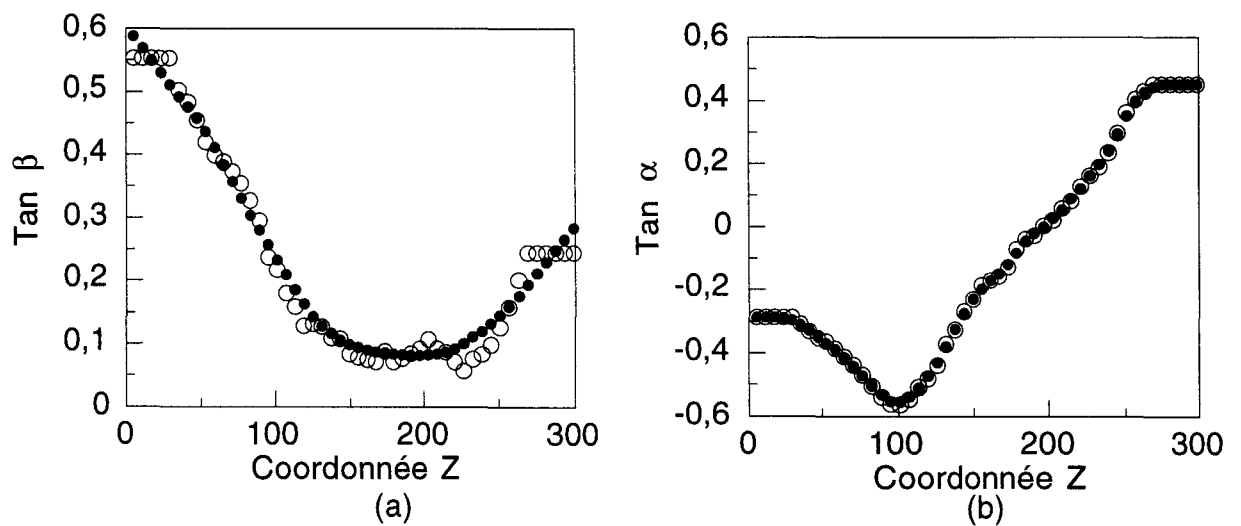


Figure II-7: Pentés de la cible (a) et du profil (b) calculée (o) et lissée(•)

Les déformations longitudinales doivent vérifier, à tout instant, la condition suivante:

$$\int \varepsilon_z dz = \overline{\varepsilon_z}$$

qui signifie que l'intégration des déformations locales  $\varepsilon_z$  calculées sur l'ensemble de la cible doit être égale à la déformation moyenne de la cible

$\bar{\epsilon}_z$ , déterminée par le rapport  $\frac{L-L_0}{L_0}$  où  $L_0$  et  $L$  sont respectivement les longueurs de la cible initiale et à un instant  $t$  donné. En pratique, cette relation est vérifiée à 5% près, ce qui valide la méthode de calcul des déformations longitudinales.

*Détermination de  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_z$  au centre de la striction:* compte tenu de la précision des mesures vidéo, le coeur de la striction est défini comme étant la région de l'éprouvette de largeur comprise entre  $l_{min}$  et  $l_{min}+2$  pixels, où  $l_{min}$  est la largeur minimale mesurée de l'éprouvette (Figure II-8). La moyenne de  $\epsilon_x$  et de  $\epsilon_z$  calculée sur cette région définissent respectivement la déformation transversale et longitudinale au coeur de la striction.

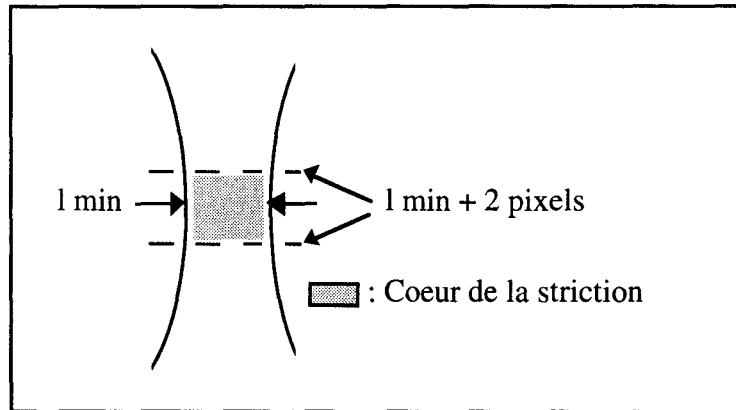


Figure II-8 : Définition du coeur de la striction

*Précision des mesures des déformations:* en tenant compte du facteur de grossissement des caméras (X 14), la résolution des images numérisées est estimée à 30  $\mu\text{m}$  par pixel. La précision de  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_y$  est respectivement de  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-2}$ . Quant à l'erreur sur  $\epsilon_z$ , celle-ci est estimée à 5%.

*Exploitation des résultats:* Après avoir vérifié l'isotropie de la déformation en comparant les déformations  $\epsilon_x$  et  $\epsilon_y$ , les contraintes vraies  $\sigma_v$  et les variations de volume  $\Delta V/V$  sont mesurées localement à partir des relations suivantes:

$$\sigma_v = \frac{F}{S_0(1+\epsilon_x)(1+\epsilon_x)}$$

$$\Delta V/V = (1+\epsilon_z)(1+\epsilon_x)^2 - 1$$

où  $S_0$  est la section initiale de l'éprouvette dans la région analysée,  $F$  la force de traction.

Les courbes  $\sigma_V = f(\varepsilon_Z)$  sont obtenues au coeur de la striction en fonction du temps mais aussi le long de l'éprouvette à un instant donné.

La vitesse de déformation locale est calculée par la relation suivante:

$$\dot{\varepsilon}_Z = \frac{\partial \varepsilon_Z}{\partial t}$$

Il est à noter que  $\varepsilon_Z$  et  $\dot{\varepsilon}_Z$  sont définis tel que (cf. Annexe 1)

$$\varepsilon_Z = \lambda - 1 \text{ et } \dot{\varepsilon}_Z = \frac{\partial \lambda}{\partial t}$$

où  $\lambda$  représente le taux d'étirage local.

*Conditions des essais:* les essais de traction uniaxiale ont été réalisés à des vitesses de traverse comprises entre  $5 \cdot 10^{-3}$  mm/mn et 5 mm/mn afin d'éviter tout phénomène d'auto-échauffement du matériau [63][64].

La température des essais est choisie sur une plage suffisamment éloignée de la température de transition vitreuse et de la température de fusion des cristallites de telle sorte que la déformation plastique résulte essentiellement de la déformation des cristaux, soit entre 0°C et 100°C.

Le comportement mécanique des polymères semi-cristallins dépend étroitement de la structure moléculaire et de la morphologie cristalline. Ainsi, la contrainte au seuil d'écoulement augmente-t-elle avec la cristallinité et l'épaisseur des cristaux [33][51]. Dans l'objectif d'étudier systématiquement l'influence de la structure cristalline sur les propriétés physiques, le polyéthylène constitue un matériau modèle de par la simplicité de sa maille cristalline et sa structure conformationnelle, et par la grande diversité d'architectures moléculaires que lui confèrent les différents procédés de polymérisations, c'est à dire la voie radicalaire donnant des chaînes ramifiées à branches longues, la voie catalytique à l'origine des chaînes linéaires et la copolymérisation.

### III-1- GENERALITES SUR LES COPOLYMERES DE L'ETHYLENE

Les copolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine ont été développés au cours de la dernière décennie. Ils ont permis d'élargir la gamme des produits entre le polyéthylène basse densité radicalaire (PEBD) et le polyéthylène haute densité (PEHD). Leurs propriétés mécaniques sont remarquables comparées à celles des PEBD et PEHD: ils présentent notamment une meilleure résistance à l'impact, au déchirement et à la perforation, et un excellent comportement au fluage [65]. Fabriqués par des procédés catalytiques de type Ziegler, ils sont caractérisés par une structure de chaînes dépourvue de ramifications longues, d'où leur dénomination de "polyéthylènes linéaires", mais présentent toutefois des groupements latéraux de deux à six carbones dus à l'introduction des motifs comonomères dans les chaînes éthyléniques.

#### III-1-1-Influence des groupements latéraux sur la cristallisation

Le polyéthylène est un polymère qui cristallise facilement en raison de la grande souplesse et de la régularité de sa chaîne macromoléculaire qui ne présente aucune restriction de tacticité. La forme cristalline la plus stable du polyéthylène est orthorhombique [66]. La maille élémentaire est représentée sur la Figure III-1. La chaîne carbonée en conformation tout-trans ou zig-zag planaire est parallèle à l'axe cristallographique  $c$ .

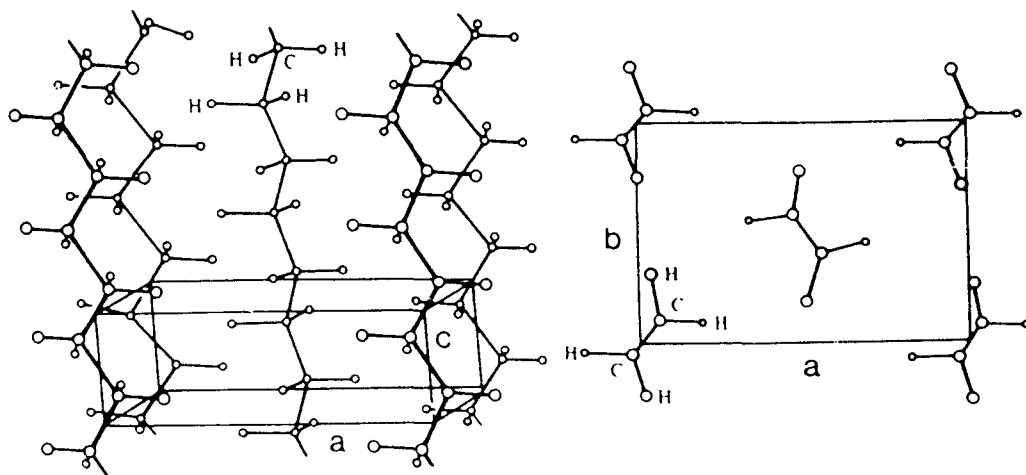


Figure III-1 : Maille orthorhombique du polyéthylène

Une particularité des composés macromoléculaires est de cristalliser sous forme de chaîne repliée. L'introduction des motifs comonomères oléfines dans la chaîne éthylénique perturbe la tendance naturelle du polyéthylène à cristalliser par repliements réguliers en raison de la distorsion conformationnelle créée par les groupements latéraux et de leur encombrement stérique. En effet, la conformation trans des chaînes requise pour la cristallisation du polyéthylène dans sa forme orthorhombique est contrariée en raison de la forte probabilité de conformations gauches dans la chaîne au niveau du groupement latéral du comonomère. Ce défaut conformationnel peut cependant être incorporé dans la phase cristalline sous forme de décrochement de chaîne ("kink") [67] ou de cran ("jog") impliquant 2 conformations gauches [68]. La probabilité qu'un tel événement se produise s'avère très faible mais existe néanmoins du point de vue thermodynamique [55]. Expérimentalement, la diffraction des rayons X aux grands angles a permis de mettre en évidence une augmentation de plus en plus importante des paramètres cristallins  $a$  et  $b$  avec le taux de comonomère croissant [69-71]. Ainsi, les cristaux obtenus sont-ils de plus en plus défectueux. Par ailleurs, la concentration des unités comonomères introduites dans la phase cristalline dépend de la taille du groupement latéral: plus il est volumineux, plus la capacité d'accommodation à l'intérieur du cristal est faible pour des raisons de fortes distorsions cristallines [72]. De nombreux auteurs [55][69-73] ont montré que les motifs comonomères à groupements latéraux composés de plus de deux carbones sont essentiellement rejetés de la phase cristalline entraînant une partie de la chaîne principale cristallisable dans la phase amorphe. Aussi, en modifiant la concentration en comonomère, la synthèse permet-elle d'obtenir des copolymères de taux de cristallinité variant de 80% à 0%.

### III-1-2-Influence des groupements latéraux sur la topologie moléculaire

Le mécanisme de repliement des chaînes, régulier dans le cas des homopolymères, a tendance à évoluer vers un mécanisme de repliement aléatoire dans les copolymères d'autant plus que le taux de comonomère est important. En effet, lorsqu'une chaîne qui se dépose sur la surface de croissance d'un cristal présente un motif comonomère non cristallisable et encombrant, plusieurs solutions illustrées sur la Figure III-2 s'offrent à elle pour la poursuite de la cristallisation [47]. Une solution consiste à créer une boucle de repliement plus longue qu'un repliement régulier de façon à rejeter le motif comonomère dans la phase amorphe, puis de réintégrer le même cristal soit de façon adjacente si aucune autre chaîne n'a eu la possibilité d'occuper le site voisin (Figure III-2-a) soit, dans le cas contraire, dans un site non adjacent (Figure III-2-b). Une autre solution est de traverser la zone amorphe pour cristalliser dans une lamelle voisine et former ainsi une molécule de liaison intercristalline (Figure III-2-c).

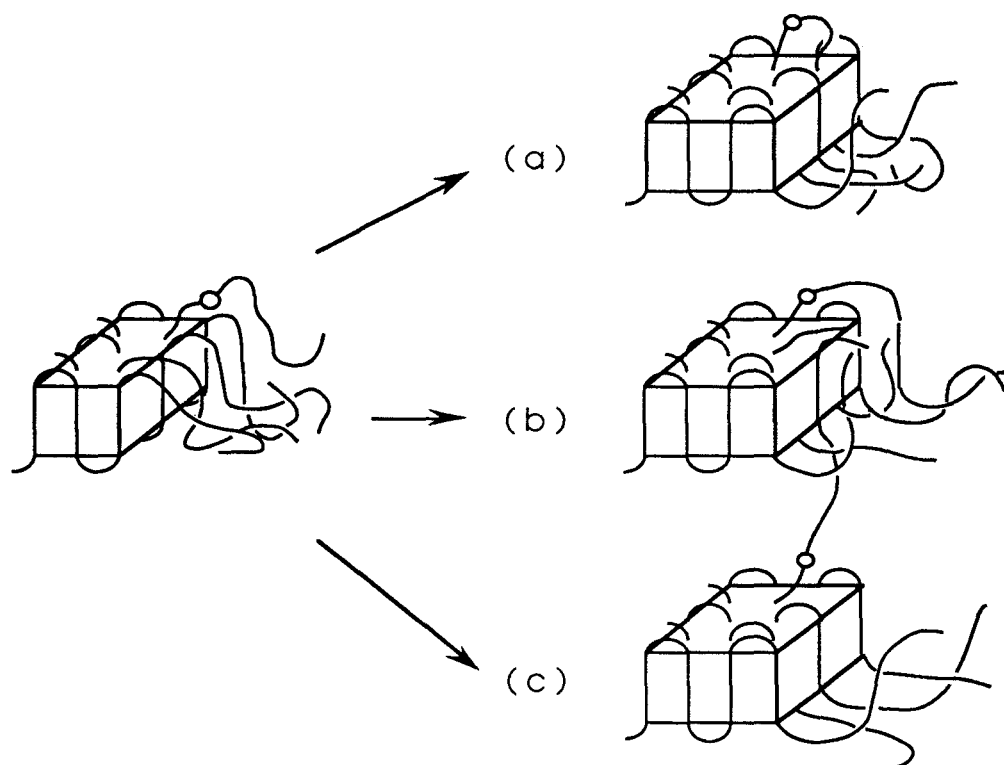


Figure III-2 : Représentation des possibilités offertes à la chaîne pour poursuivre la cristallisation au passage d'une unité comonomère, représentée par le symbole O.



La perturbation du mécanisme de repliement régulier au niveau des groupements latéraux a aussi pour conséquence d'interrompre le processus de "dévidage" des chaînes et l'effet concomitant de désenchevêtrement du reste de la chaîne à l'état fondu décrit sur la Figure III-3 [74][75]. Il en résulte une densité d'enchevêtrement d'autant plus grande que le taux de comonomère est élevé comme le représente la Figure III-4.

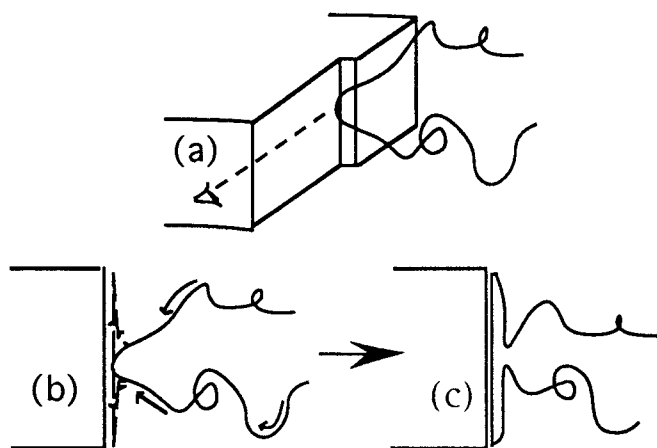


Figure III-3: Processus de "dévidage" des chaînes

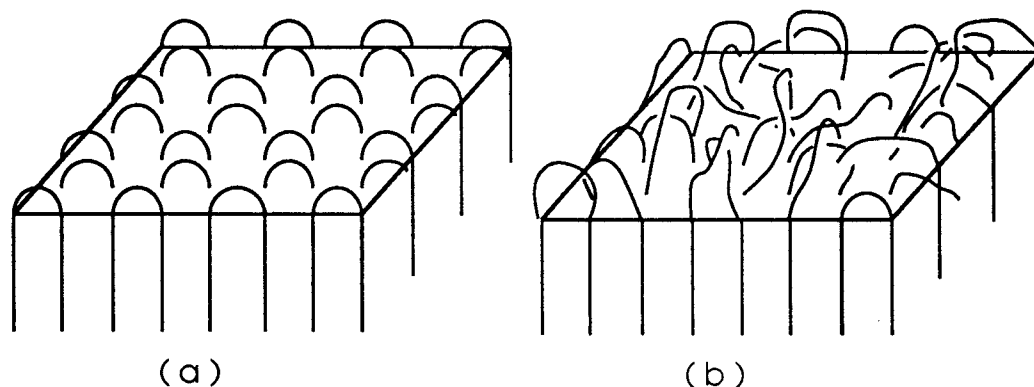


Figure III-4: Représentation de l'influence du taux de comonomère sur les surfaces de repliements des cristaux:

(a) faible concentration en comonomère      (b): forte concentration

Ce changement de topologie moléculaire influence considérablement les propriétés mécaniques: il permet de rendre compte des meilleurs propriétés d'usages des copolymères comparées à celle des homopolymères, notamment la résistance au fluage et à la perforation [47][74][76].

### III-1-3- Morphologie

La cristallisation du polyéthylène par repliement des chaînes sur elles-mêmes conduit à la formation de cristaux lamellaires caractérisés par une épaisseur  $l_c$ . Dans le cas particulier des copolymères, l'épaisseur des lamelles cristallines décroît avec le taux de comonomère pour des raisons invoquées précédemment (cf. § III-1-1) et dépend directement de la distance moyenne entre les unités comonomères non cristallisables le long de la chaîne [77]. La croissance des lamelles cristallines s'effectue dans la direction de l'axe  $b$  de la maille cristalline. Par ailleurs, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique ont révélé la nature paracristalline des monocristaux lamellaires [78]. Ces derniers sont subdivisés en blocs mosaïques légèrement désorientés les uns par rapport aux autres, et séparés par une interface constituée d'un réseau de défauts. La Figure III-5 représente la structure mosaïque des lamelles cristallines proposée par Hosemann [78]. La taille des blocs mosaïques dépend du mode de cristallisation et peut être légèrement augmentée par effet de recuit. Par ailleurs, il semble que le taux de comonomère modifie les dimensions des blocs cristallins. Les mécanismes de formation de la structure mosaïque ne sont pas encore bien connus. Toutefois, différents processus tels que la croissance d'une faute d'empilement ou l'inclinaison d'une interface due à la présence de dislocations coin introduites pendant la germination hétérogène peuvent expliquer la formation de cette structure [53].

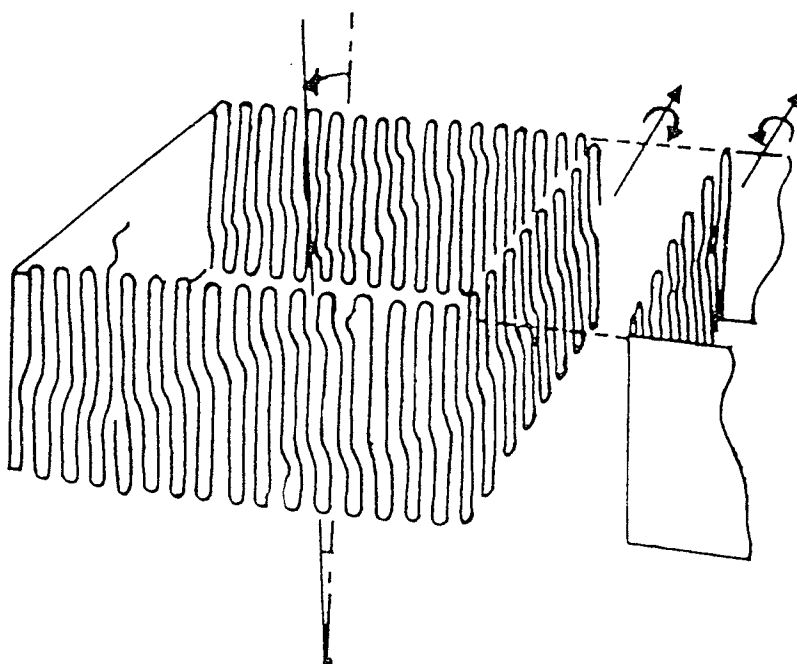


Figure III-5: Représentation de la structure mosaïque

La phase amorphe qui sépare les lamelles cristallines est composée des boucles de repliements, des chaînes liantes intercristallines, et des motifs comonomères non cristallisables. Contrairement à la phase cristalline caractérisée par des conformations trans, la phase amorphe présente une forte proportion de conformations gauches permettant le cheminement aléatoire des chaînes désordonnées, malgré l'énergie potentielle plus élevée de ces conformations. L'absence de toute restriction stérique à la rotation de valence et la grande symétrie de la chaîne du polyéthylène lui confère une grande souplesse. La phase amorphe est caoutchoutique dans les conditions normales d'utilisation.

Entre la phase cristalline et la phase amorphe, on distingue une phase intermédiaire où les chaînes moléculaires essentiellement en conformation trans ont une orientation voisine de celle des chaînes du cristal mais leur mobilité est supérieure à ces dernières [56][79][80]. Cette zone interfaciale a été qualifiée de phase mésomorphe en raison de l'organisation parallèle des chaînes au sortir du cristal et de la perte du registre cristallographique dans le plan de base. Sa mobilité fortement réduite par rapport au cœur de la phase amorphe du polyéthylène à l'état caoutchoutique lui a aussi valu le nom d'amorphe solide [81]. La proportion de cette phase dépend des conditions de cristallisation ou de recuit et augmente avec le taux de comonomère.

Pour minimiser l'énergie du système, le développement des lamelles cristallines s'effectue en organisation sphérolitique par croissance radiale à partir d'un centre de germination. La cristallisation des polymères étant régie par la concurrence de la germination et de la croissance, la taille des sphérolites varie avec la température de cristallisation  $T_c$ . Pour de faibles surfusions  $\Delta T = T_f - T_c < 20^\circ\text{C}$ , l'agitation thermique élevée réduit considérablement la fréquence de germination mais favorise le transport rapide et par conséquent la croissance cristalline donnant lieu ainsi à de gros sphérolites. Pour de fortes surfusions  $\Delta T > 50^\circ\text{C}$ , la faible agitation thermique facilite la germination mais la viscosité élevée du milieu freine la croissance cristalline et engendre de petits sphérolites. La taille des sphérolites influence les propriétés mécaniques du matériau, notamment le comportement à la rupture: de petits sphérolites favorisent une rupture ductile, de gros sphérolites une rupture fragile.

## III-2- CARACTERISATION DES MATERIAUX ETUDIES

## III-2-1- Caractéristiques physico-chimiques des matériaux

Trois copolymères de l'éthylène et du 1-butène ont été sélectionnés pour cette étude. Ces matériaux ont des masses molaires et des polymolécularités très voisines, mais des taux de comonomère différents. Le tableau III-1 présente les caractéristiques des trois copolymères classés par ordre de taux de comonomère croissant. Les mesures des masses molaires fournies par la société NORSOLOR ont été réalisées par chromatographie sur gel perméable (GPC) dans le trichlorobenzène à 140 °C. Le taux de cristallinité pondéral,  $X_c$ , et la fraction de phase intermédiaire,  $\alpha_b$ , sont déterminés selon les procédures décrites dans le chapitre II.

Matériaux	$M_w$ ( $\times 10^3$ )	$M_n$ ( $\times 10^3$ )	% ethy/CH <sub>2</sub> *	$T_f^{max}$ (°C)	$X_c$ Densité	$X_c$ AED	$X_c$ Raman	$\alpha_b$ Raman
PE-2	157	30	0.4 <sub>0</sub>	145	0.67	0.69	0.66	0.01
PE-4	136	31	1.3 <sub>5</sub>	132	0.56	0.54	0.56	0.05
PE-6	146	27	3.8 <sub>0</sub>	121	0.41	0.34	0.32	0.13

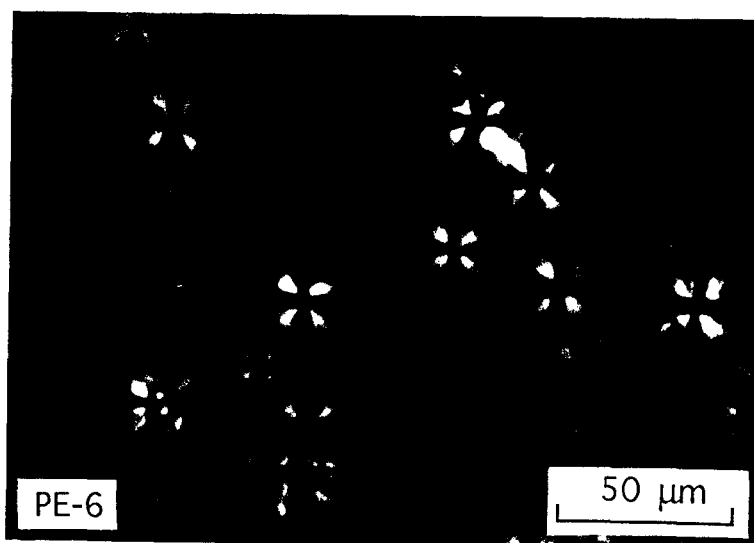
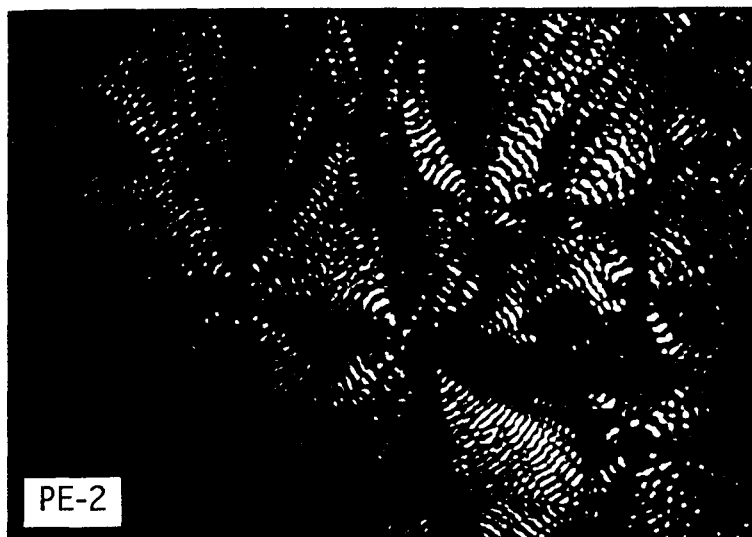
\* % ethy/CH<sub>2</sub>  $\approx$  1/2 % butène molaire

Tableau III-1: Caractéristiques physico-chimiques des copolymères étudiés

Compte tenu de leur cristallinité, les trois copolymères PE-2, PE-4 et PE-6 peuvent être classés respectivement dans les catégories des polyéthylènes linéaires de haute, moyenne et basse densité.

## III-2-2- Morphologie des matériaux

La différence d'indice de réfraction entre les directions radiale et tangentielle engendre une biréfringence qui permet d'observer les sphérolites en microscopie optique entre polariseurs croisés. La Figure III-6 représente les micrographies optiques obtenues sur les trois copolymères. Elle met clairement en évidence la structure sphérolitique des trois matériaux et la diminution de la taille des sphérolites avec le taux de comonomère croissant.



### III-2-3- Comportement thermique des matériaux

La Figure III-7 représente les thermogrammes de fusion des différents copolymères. Trois observations méritent d'être soulignées en fonction du taux de comonomère croissant:

- L'abaissement du point de fusion maximal lié à la réduction d'épaisseur des lamelles cristallines par suite du rejet des motifs comonomères dans la phase amorphe. Le tableau III-2 montre à cet effet l'épaisseur la plus probable des lamelles cristallines mesurées par diffraction des rayons X aux petits angles.

- La diminution de l'aire du pic de fusion traduisant la chute de cristallinité associée à l'entraînement dans la phase amorphe de courtes séquences méthyléniques cristallisables (cf. § III-1-1).

- L'étalement en température du pic de fusion qui rend compte d'un élargissement de la distribution en épaisseur des lamelles cristallines en raison de l'hétérogénéité chimique croissante (cf. §III-1-3).

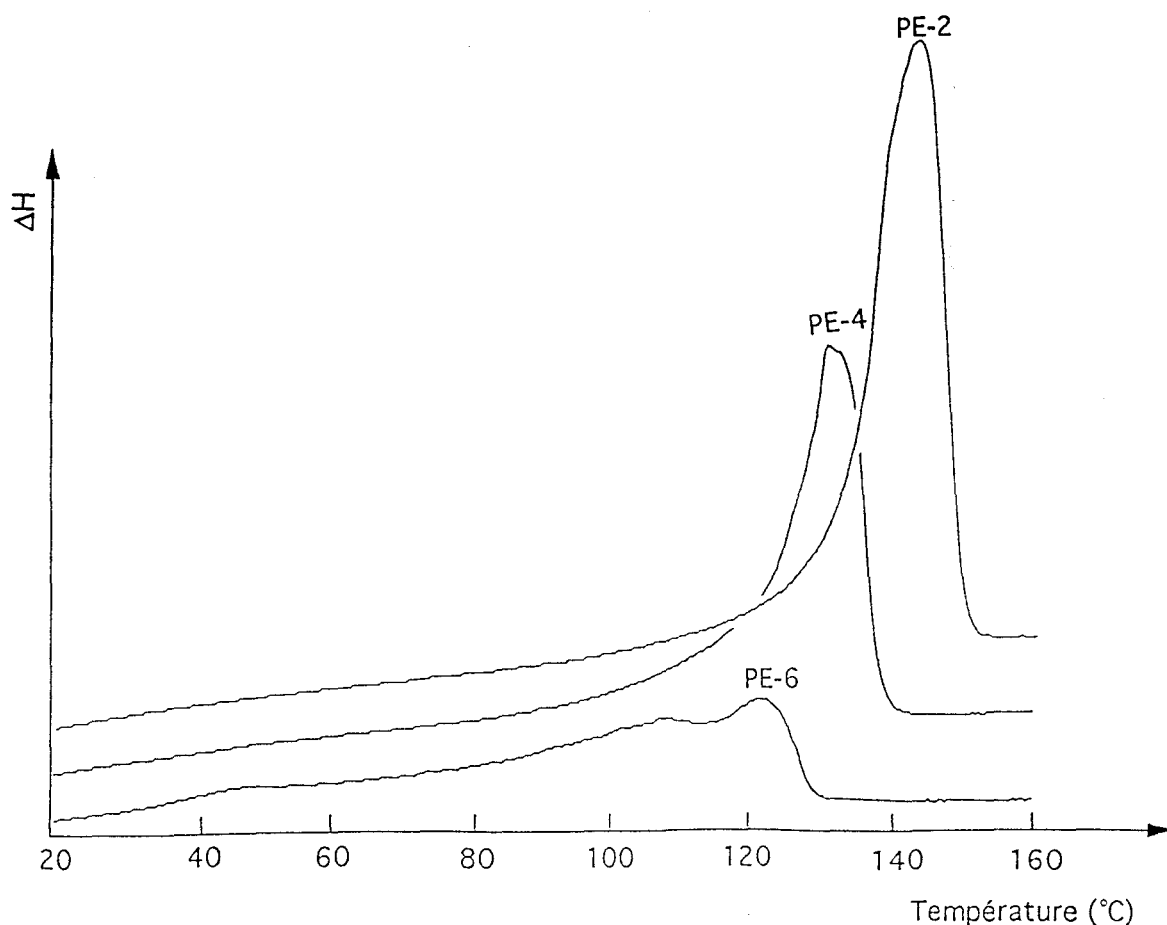


Figure III-7: Thermogrammes de fusion des matériaux.

Matériaux	l <sub>c</sub> (nm)
PE-2	17.5
PE-4	11.5
PE-6	8.0

Tableau III-2: Epaisseurs des cristaux obtenues par SAXS.

#### III-2-4- Inclusion cristalline de comonomères

L'introduction de groupements latéraux dans la phase cristalline se fait essentiellement en site interstitiel grâce à des décrochements de chaîne de type 2g<sub>1</sub> caractérisés par une conformation gtg<sup>-</sup>, comme schématisé sur la Figure III-8. L'incorporation en substitution des groupements nécessite des décrochements de chaînes plus importants, beaucoup moins favorables thermodynamiquement [55]. Dans le décrochement 2g<sub>1</sub>, la première conformation gauche de la chaîne en zig-zag planaire est induite par le groupement latéral, la seconde permet de ramener l'axe de la chaîne dans la direction initiale. Le défaut interstitiel ainsi constitué induit une expansion volumique de la maille cristalline d'environ 60 Å<sup>3</sup>, soit 2,6 fois le volume d'un groupement méthylène [69-71]. Aussi, les copolymères éthylène-propylène possédant des groupements latéraux de type méthyl ne présentent-ils aucune difficulté à les introduire dans la phase cristalline. Dans le cas des copolymères éthylène/1-butène, le groupement latéral éthyl connaît plus de difficulté à se mettre en site interstitiel: le volume offert par un décrochement 2g<sub>1</sub> est mal réparti dans l'espace de telle sorte que l'arrangement possible des groupements latéraux dans la phase cristalline par rapport à l'axe de chaîne est métastable [73].

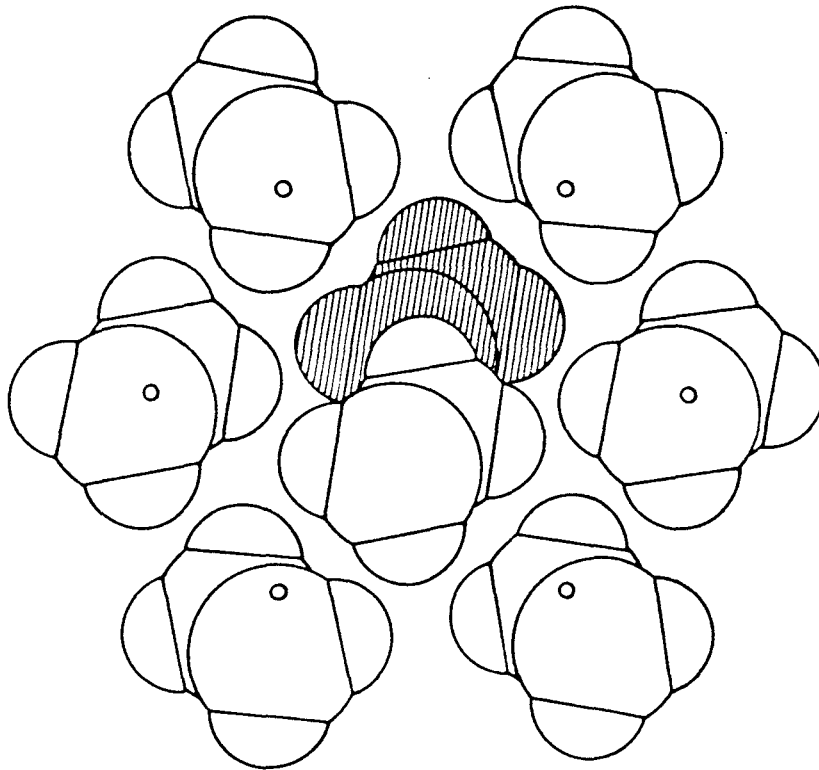


Figure III-8: Représentation d'un décrochement de chaîne de type  $2g_1$

La concentration de défauts de chaînes,  $\epsilon_c$ , introduit dans la phase cristalline par  $\text{CH}_2$  est calculé à partir de la relation suivante:

$$\epsilon_c = \frac{V_e - V_0}{4 \Delta V}$$

où  $\Delta V = 60 \text{ \AA}^3$  est le volume d'excès d'un décrochement,  $V_e$  le volume moyen de la maille cristalline du matériau contenant  $\epsilon_c$  défauts,  $V_0$  le volume de référence de la maille cristalline du polyéthylène sans défaut.

$V_e$  est évalué à partir des paramètres de maille **a** et **b** mesurés avec précision par diffraction des rayons X (cf chapitre II) et en considérant le paramètre **c** = 0.254 nm [55].  $V_0$  est déterminé sur un homopolyéthylène linéaire de haute densité recuit à 125°C pendant 4 jours et est estimé à 93.77  $\text{\AA}^3$ .



La concentration moyenne de défauts,  $\epsilon_a$ , présents dans la phase amorphe par  $\text{CH}_2$  est donnée par l'expression suivante:

$$\epsilon_a = \frac{\epsilon - \phi_c \epsilon_c}{1 - \phi_c}$$

où  $\epsilon$  est le nombre total de groupements latéraux éthyl par  $\text{CH}_2$ ,  $\phi_c$  la cristallinité en fraction volumique. Cette dernière valeur est déterminée à partir du taux de cristallinité pondéral,  $X_c$ , par la relation suivante:

$$\phi_c = \frac{X_c \rho}{\rho_c}$$

où  $\rho$  est la densité du matériau,  $\rho_c$  celle de la phase cristalline.

La répartition des défauts entre la phase amorphe et la phase cristalline est représentée dans le tableau III-3. Nous constatons que le taux de butène introduit dans la phase cristalline est faible et augmente avec le taux de comonomère présent dans la chaîne. Il semble exister un équilibre thermodynamique des motifs butène entre les phases cristalline et amorphe qui nous a permis d'ébaucher la construction du diagramme d'équilibre de phases solide-liquide du système poly(éthylène-co-butène) [82].

Matériaux	$V_e$ (Å <sup>3</sup> )	$\epsilon_c$ (%)	$\epsilon_a$ (%)
PE-2	94.02 <sub>9</sub>	0.11	1.04
PE-4	94.25 <sub>2</sub>	0.20	2.76
PE-6	94.98 <sub>7</sub>	0.51	5.56

Tableau III-3: Répartition des défauts entre la phase cristalline et la phase amorphe

Afin de mieux cerner les mécanismes de déformation mis en jeu dans les polymères semi-cristallins, il est important de caractériser préalablement le comportement viscoélastique de ces matériaux. En effet, la phase cristalline, rigide au-dessus de la température de la transition vitreuse évolue progressivement vers un comportement viscoélastique qui fait chuter rapidement son module élastique bien au-dessous de la fusion cristalline, par suite de la libération de mobilités moléculaires au sein du cristal. La détermination des températures des relaxations liées à la phase cristalline, ainsi que la caractérisation des mouvements moléculaires mis en jeu, sont des paramètres supplémentaires indispensables à la compréhension des processus de déformation des polymères semi-cristallins.

#### IV-1- GENERALITES

Le polyéthylène présente trois relaxations mécaniques principales usuellement notées  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  qui sont observées dans les domaines de température respectifs suivants: (30°C, 120°C); (-30°C, +10°C) et (-150 °C, -120°C). Bien que ces transitions aient fait l'objet de nombreuses études, leurs origines moléculaires et structurales ne sont pas encore bien élucidées.

##### IV-1-1-Relaxation $\gamma$

Particulièrement bien définie dans le polyéthylène, la relaxation  $\gamma$  est généralement reliée à la phase amorphe [83-85]. En effet, l'intensité de cette relaxation décroît lorsque la cristallinité augmente. Toutefois, il semble que cette relaxation soit également influencée par les défauts dans la phase cristalline. En effet, Takayanagi a mis en évidence une diminution de l'amplitude de la relaxation avec le degré de perfection des cristaux [84].

La littérature offre différentes interprétations quant à l'origine moléculaire de cette relaxation. Takayanagi [84] suggère qu'il s'agit d'une torsion locale de la chaîne moléculaire. McCrum [83] propose un mouvement de type "manivelle" impliquant 6 à 8 CH<sub>2</sub> consécutifs dans les chaînes amorphes. Mandelkern [86] considère qu'un mouvement coopératif des segments de chaînes de la phase amorphe impliquant un plus grand nombre de groupements CH<sub>2</sub> (de 10 à 20) est mis en jeu et associe de ce fait la relaxation  $\gamma$  à la transition vitreuse du polyéthylène.

### IV-1-2-Relaxation $\beta$

L'interprétation moléculaire de la relaxation  $\beta$  est très complexe et a fait l'objet d'une littérature abondante. De nombreux travaux ont notamment mis en évidence l'influence des groupements latéraux sur l'amplitude de cette relaxation. En effet, alors qu'elle apparaît distinctement dans le cas des polyéthylènes ramifiés, la relaxation  $\beta$  est à peine détectable dans le cas des polyéthylènes linéaires [83][84]. Aussi, a-t-on attribué cette transition à la relaxation de segments de chaînes localisés autour des points de branchements.

Par ailleurs, Boyer [87] associe la relaxation  $\beta$  du polyéthylène à une transition vitreuse dite de "haute température" impliquant le mouvement de chaînes qui ne possèdent pas d'extrémité libre, telles les molécules liantes et les boucles de repliements "lâches". Aussi, cet auteur distingue-t-il deux transitions vitreuses: l'une associée à la relaxation  $\gamma$  caractéristique de l'amorphe non contraint, l'autre à la relaxation  $\beta$  reliée à l'amorphe contraint.

Une étude complémentaire très détaillée de Mandelkern [88] et ses collaborateurs a permis de préciser l'origine de cette relaxation. Elle a mis clairement en évidence le rôle important de la zone interfaciale entre le cristal et la phase amorphe. En effet, des échantillons de cristallinité identique présentent une relaxation  $\beta$  d'intensité d'autant plus élevée que la proportion de phase interfaciale est importante. Par ailleurs, ces auteurs ont montré qu'une quantité minimum de cette phase d'environ 5% est requise pour observer la relaxation  $\beta$ . Compte tenu de la nature "pseudo-organisée" de la phase interfaciale (Cf. chapitre III), la mobilité des chaînes y est plus réduite que dans l'amorphe ce qui explique que la température de la relaxation  $\beta$  soit plus élevée que celle de la relaxation  $\gamma$ .

Il est à noter que certaines propriétés mécaniques telle la résistance à la perforation semblent fortement reliées aux processus de relaxations moléculaires de la transition  $\beta$  comme l'ont mis en évidence Lefebvre et Porzucek [89].

### IV-1-3- Relaxation $\alpha$

De nombreuses études ont montré que la relaxation  $\alpha$  est associée à la phase cristalline du polyéthylène du fait de l'augmentation de son amplitude avec la cristallinité [83][84][88]. En outre, cette transition disparaît dans le cas d'un polyéthylène totalement amorphe.

Dans le cas particulier des polyéthylènes haute densité, le pic de variation de  $\tan \delta$  en fonction de la température qui caractérise cette relaxation est asymétrique [83][84]. Le module de perte,  $E''$ , présente également des singularités, i.e. plusieurs maxima ou points d'inflexion, plus ou moins marqués suivant la nature du matériau et les conditions de sollicitation comme le montre le schéma de la Figure IV-1. Ces observations suggèrent l'existence de processus multiples dans ce domaine de relaxation.

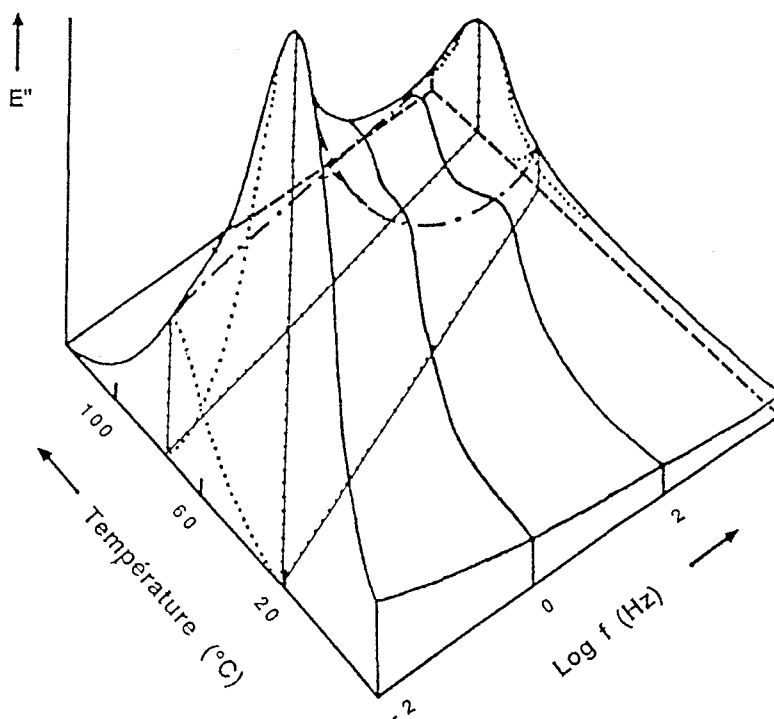


Figure IV-1 : Variation du module de perte  $E''$  avec la température et la fréquence pour un polyéthylène linéaire (90).

Nakayasu et ses collaborateurs [91] ont suggéré que la transition  $\alpha$  résulte d'une superposition de deux processus de relaxation caractérisés par des énergies d'activation différentes. D'autres auteurs ont suivi cette hypothèse et ont tenté d'identifier ces deux relaxations cristallines [83][53].

La relaxation  $\alpha_2$ , qui a lieu à haute température (ou basse fréquence), est généralement attribuée au cristal [83][84][53][90]. Son amplitude et sa température augmentent avec l'épaisseur des lamelles cristallines [53][88]. Les mécanismes de relaxation sont localisés dans le coeur du cristal et impliquent des mouvements coopératifs de torsion autour de l'axe des chaînes ou de translation le long de l'axe des chaînes qui engendrent un cisaillement homogène du cristal, selon le schéma de la Figure IV-2-a.

L'origine de la relaxation  $\alpha_1$  qui intervient à basse température (ou haute fréquence) est plus complexe. De nombreux auteurs ont d'abord suspecté qu'un glissement interlamellaire était à l'origine de cette relaxation impliquant les boucles de repliements à la surface des lamelles cristallines ou les chaînes liantes intercristallines [83]. Cependant, des résultats expérimentaux vont à l'encontre de cette hypothèse: l'amplitude de la transition  $\alpha_1$  augmente en effet lorsque l'épaisseur de la couche intercristalline diminue [53].

Inspiré à la fois de l'analyse paracristalline développée par Hosemann [78] et des observations effectuées sur des micrographies de monocristaux, un concept original sur la nature du mécanisme de la relaxation  $\alpha_1$  a été proposé par Takayanagi [53][54]. Dans cette approche, l'origine de la relaxation  $\alpha_1$  est attribuée à des processus de glissement localisés dans les zones de défauts entre les blocs du cristal mosaïque (Cf. Chapitre III): on observe, en effet, une augmentation de l'amplitude de la relaxation avec l'épaisseur de la zone intermosaïque. Les mobilités de chaînes telles que rotation, torsion et translation sont activées plus facilement dans ces régions désordonnées que dans le coeur du cristal facilitant ainsi le glissement des blocs mosaïques les uns par rapport aux autres, comme le montre le schéma de la Figure IV-2-b.

Cette approche qui fait appel à la sous-structure des lamelles cristallines semble décrire correctement le comportement viscoélastique des polymères semi-cristallins. Elle a d'ailleurs été adoptée par Kawai et ses collaborateurs dans de nombreuses études concernant le comportement

viscoélastique de polyéthylènes de diverses cristallinité et microstructure, par analyses mécanique, optique, infrarouge et diffraction X [92].

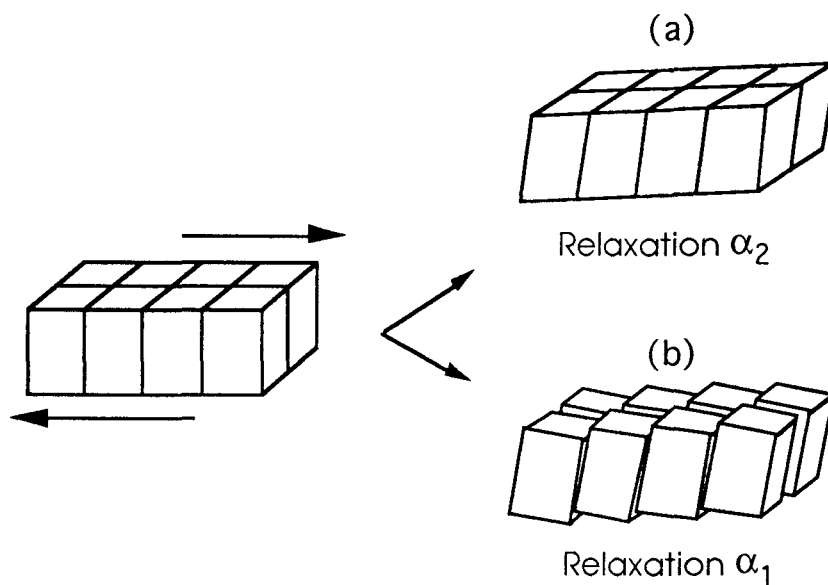


Figure IV-2 : Schéma des mécanismes des relaxations  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  dans un cristal mosaïque d'après Takayanagi (53)

## IV-2-RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux relaxations cristallines, à leurs évolution avec le taux de comonomère et avec les conditions de sollicitation. Enfin, une méthode de décomposition de la relaxation  $\alpha$  est proposée pour déterminer les températures des différentes transitions et accéder aux énergies d'activation des deux relaxations cristallines.

### IV-2-1- Comportement viscoélastique des copolymères

La Figure IV-3 représente l'évolution du module élastique,  $E'$ , et du module de perte visqueuse,  $E''$ , avec la température à une fréquence de sollicitation constante, égale à 1 Hz, pour les trois copolymères étudiés.

L'influence de la cristallinité sur la valeur du module élastique et sur l'amplitude des relaxations cristallines est clairement mise en évidence. On peut noter, en particulier, l'augmentation du module élastique et de l'intensité des relaxations cristallines avec le taux de cristallinité.

La libération progressive des mobilités moléculaires dans le cristal est très bien révélée par la décroissance précoce de  $E'$  avec la température (Figure IV-3-a) et surtout par les singularités des courbes de variations de  $E''$  (Figure IV-3-b). Il est évident que la température des relaxations cristallines est d'autant plus élevée que le taux de comonomère est faible, en raison de l'augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines lorsque le taux de comonomère diminue [77].

Par ailleurs, la relaxation  $\beta$  est clairement mise en évidence dans le cas du PE-6 par la présence d'un maximum de  $E''$  vers  $-30^{\circ}\text{C}$ . Son absence totale pour le PE-2 dénote une très faible quantité de phase interfaciale.

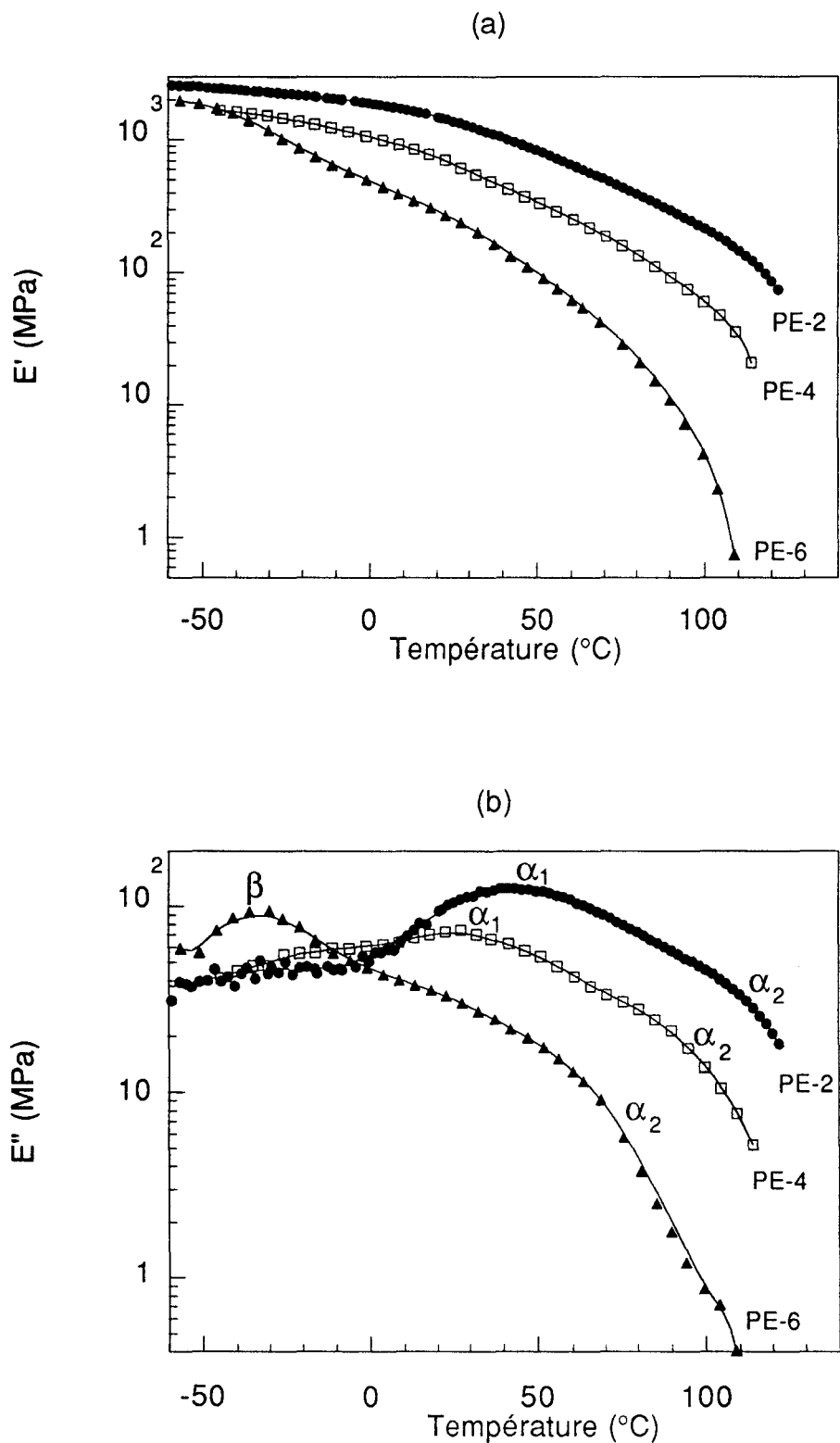


Figure IV-3: Module élastique,  $E'$ , et module de perte visqueuse,  $E''$ , des différents matériaux sollicités à 1 Hz.



IV-2-1- Influence des conditions de sollicitation sur le comportement viscoélastique

Les paramètres expérimentaux de température et de fréquence de sollicitation influent sur la réponse mécanique dynamique des matériaux. La Figure IV-4 représente la variation du module de perte visqueuse du PE-2 suivant les conditions de sollicitation.

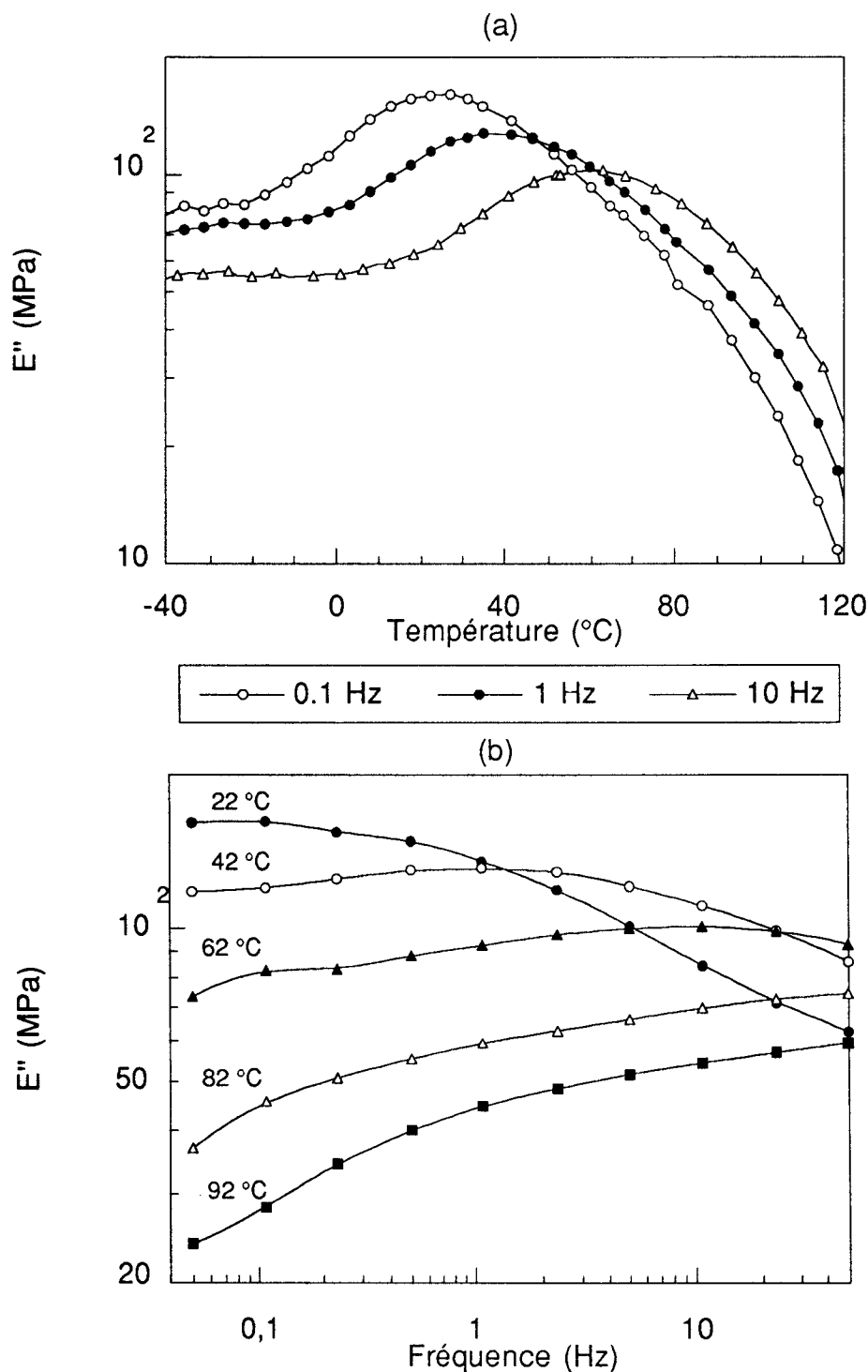


Figure IV-4: Module de perte visqueuse,  $E''$ , du PE-2 suivant les conditions de sollicitation

Cette Figure montre clairement le déplacement des relaxations cristallines vers les hautes températures lorsque la fréquence de sollicitation augmente (Figure IV-4-a) et vers les hautes fréquences lorsque la température augmente (Figure IV-4-b). Les comportements du PE-4 et du PE-6 sont tout à fait semblables à celui du PE-2. Ce résultat révèle l'augmentation de la fréquence de vibration des groupements moléculaires avec la température et montre que les processus mis en jeu sont thermiquement activés.

#### IV-2-3- Activation thermique des relaxations $\alpha_1$ et $\alpha_2$

Le décalage en température des relaxations avec la fréquence de sollicitation peut être décrit par une loi du type Arrhénius:

$$v = v_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

où  $\Delta H$  est l'énergie d'activation molaire de la relaxation considérée et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Afin de déterminer les températures des relaxations cristallines, une tentative de décomposition des courbes  $E'' = f(\text{Température})$  a été réalisée. Celle-ci s'inspire des méthodes de décomposition proposés par Takayanagi [53] et Kawai [92] et s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- La relaxation  $\alpha$  est due à la superposition de deux mécanismes différents d'absorption viscoélastique.
- Le module de perte visqueuse mesuré est égal à la somme des modules de perte visqueuse de chaque relaxation.
- Le profil des deux relaxations cristallines en fonction de la température est symétrique. Il est supposé gaussien.
- Les largeurs à mi-hauteur des gaussiennes en fonction de la fréquence sont constantes quelle que soit la fréquence.
- Le maximum de la relaxation  $\alpha$  correspond au maximum de la relaxation  $\alpha_1$ .

Un exemple de décomposition de la relaxation  $\alpha$  est donné sur la Figure IV-5 dans le cas du PE-4, pour une fréquence de sollicitation de 10 Hz. Le pic correspondant à la relaxation  $\beta$  est obtenu par différence entre la

courbe  $E'' = f(\text{Température})$  et les deux relaxations cristallines obtenues par la méthode décrite ci-dessus.

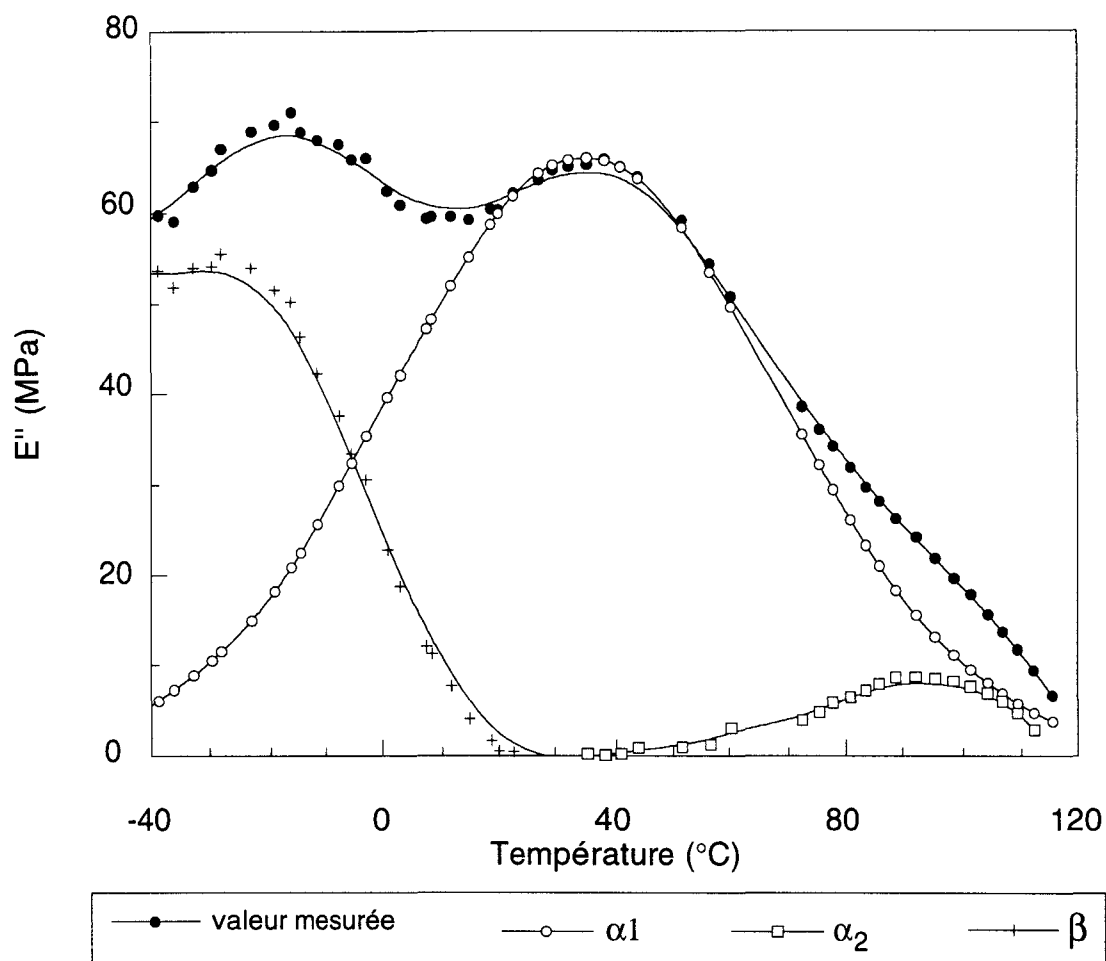


Figure IV-5: Principe de décomposition de la relaxation cristalline  $\alpha$  pour le PE-4 sollicité à une fréquence de 10 Hz.

Les Figures IV-6 et IV-7 représentent les températures des relaxations cristallines à différentes fréquences de sollicitation, pour les trois copolymères. La grande influence du taux de comonomère sur les températures des relaxations cristallines est particulièrement remarquable. Ainsi, le PE-6 est caractérisé par des températures de transitions relativement faibles indiquant que les mobilités moléculaires dans le cristal sont libérées à des températures proches de l'ambiante. Au contraire, les relaxations cristallines du PE-2 ont lieu à des températures élevées, celle de la relaxation  $\alpha_2$  est notamment voisine de 100°C à 1 Hz. Cette évolution résulte de la variation importante de l'épaisseur cristalline soulignée dans le § III-2-3.

Les énergies d'activation des relaxations  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont de l'ordre de  $58 \pm 8$  kJ/mol et  $84 \pm 20$  kJ/mol, respectivement, pour les trois matériaux. Nous

remarquerons que ces valeurs sont nettement inférieures à celles rapportées couramment dans la littérature, à savoir  $125 \pm 20$  et  $200 \pm 20$  kJ/mol [53][92].

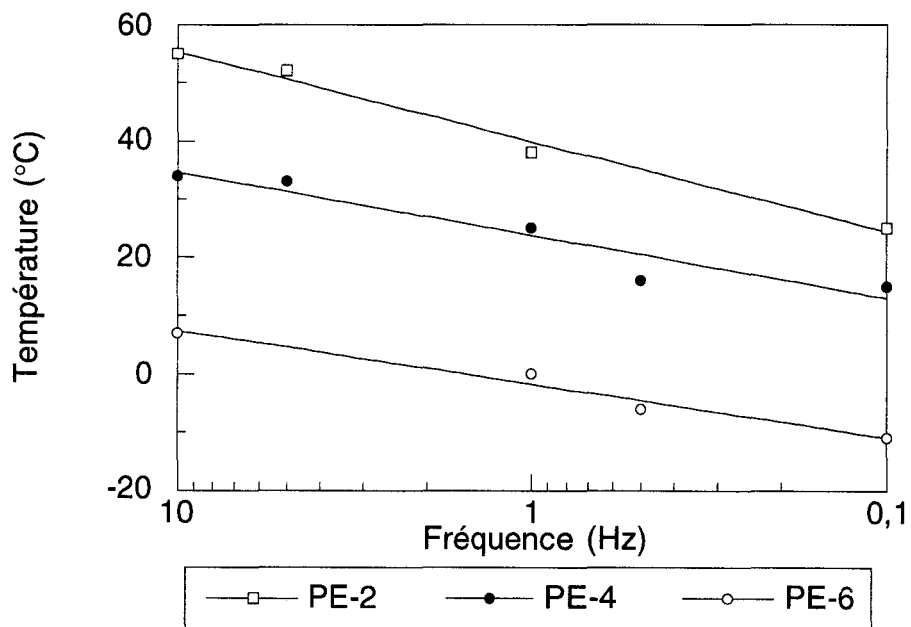


Figure IV-6: Température de la relaxation  $\alpha_1$  pour les différents copolymères

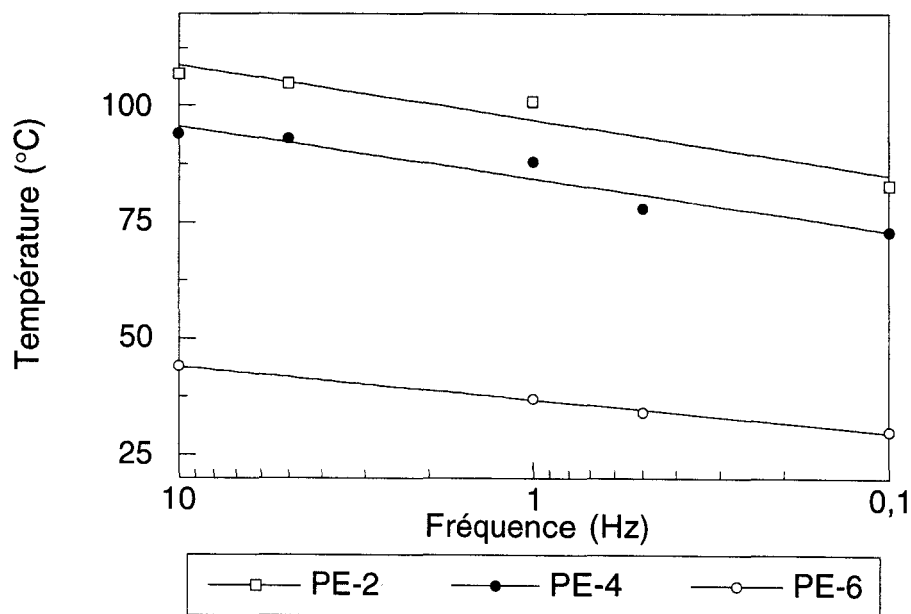


Figure IV-7: Température de la relaxation  $\alpha_2$  pour les différents copolymères

## RESUME

☞ Les copolymères étudiés sont caractérisés par deux relaxations cristallines  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . La relaxation basse température,  $\alpha_1$ , est attribuée à des processus de glissement localisés dans les zones de défauts entre les blocs cristallins de la structure mosaïque. La relaxation haute température,  $\alpha_2$ , résulte de mouvements moléculaires au coeur du cristal.

☞ L'augmentation de la température de ces relaxations avec la cristallinité des copolymères est le reflet de la variation de l'épaisseur cristalline.

☞ Les enthalpies d'activation sont de  $58 \pm 8$  kJ/mol pour la relaxation  $\alpha_1$  et de  $84 \pm 20$  kJ/mol pour la relaxation  $\alpha_2$ .

## V-1- ANALYSE MECANIQUE DE LA STRICTION

## V-1-1- Généralités

Entre la transition vitreuse et la fusion cristalline, la déformation plastique des polymères semi-cristallins est généralement accompagnée d'un phénomène d'instabilité plastique appelé striction. Ce phénomène correspond à une localisation de la déformation au niveau d'un défaut géométrique ou structural. La Figure V-1 représente la contrainte nominale,  $\sigma_n$ , et la déformation  $\epsilon_z$  au coeur de la striction en fonction du temps d'étirage dans le cas du PE-2 déformé à 20 °C à une vitesse de traverse constante, de 0.5 mm/min.

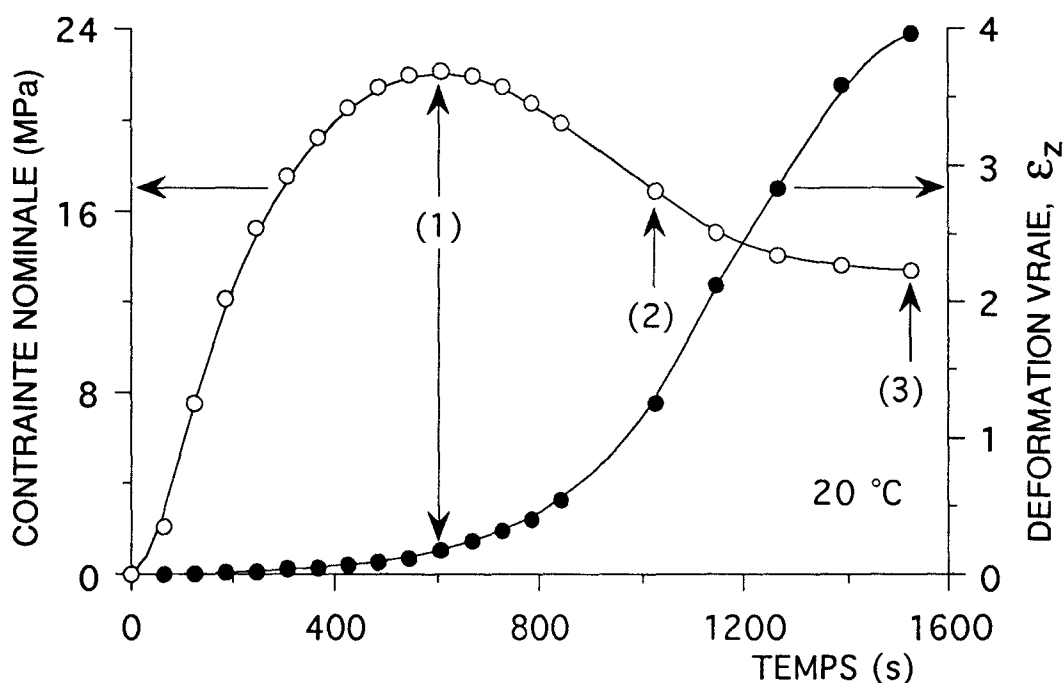


Figure V-1: Courbes de variation de la contrainte nominale et de la déformation vraie en fonction du temps pour le PE-2 déformé à vitesse de traverse constante de 0.5 mm/min à 20°C

Les variations de la contrainte nominale et de la vitesse de déformation (pente de la courbe  $\epsilon_z=f(\text{temps})$ ) avec le temps permettent de distinguer différents stades de déformation:

- le premier stade compris entre  $0 < \epsilon_z < 0.1$  est caractérisé par une augmentation de la contrainte nominale et une vitesse de déformation vraie sensiblement constante de l'ordre de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Ce stade correspond aux comportements élastique et viscoélastique linéaire du matériau qui sont caractérisés par une déformation homogène et réversible.

- le seuil d'écoulement ou "Yield point" ( $\epsilon_z \approx 0.1$ ) qui correspond à la contrainte nominale maximale représente le début de la déformation plastique du matériau.

- le second stade est identifié par la chute de la contrainte nominale et une augmentation importante de la vitesse de déformation qui est multipliée par un facteur de l'ordre de 100 par rapport au stade élastique. C'est la formation de la striction.

- le troisième stade, à peine atteint dans l'essai de la Figure V-1, est caractérisé par un plateau en contrainte nominale et une vitesse de déformation au coeur de la striction tendant vers zéro qui traduit la stabilisation de la déformation dans la striction. Il correspond à la propagation de la striction le long de l'éprouvette.

La contrainte nominale n'est pas une donnée suffisante pour décrire le comportement intrinsèque du matériau. En effet, elle ne tient pas compte de la variation de la section de l'échantillon au cours de l'essai en particulier pendant la formation de la striction. La Figure V-2 illustre la variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie correspondant à l'essai de la Figure V-1. Contrairement à la contrainte nominale, la contrainte vraie montre une augmentation continue pendant la formation de la striction qui traduit un durcissement du matériau au cours de cette phase de la déformation.

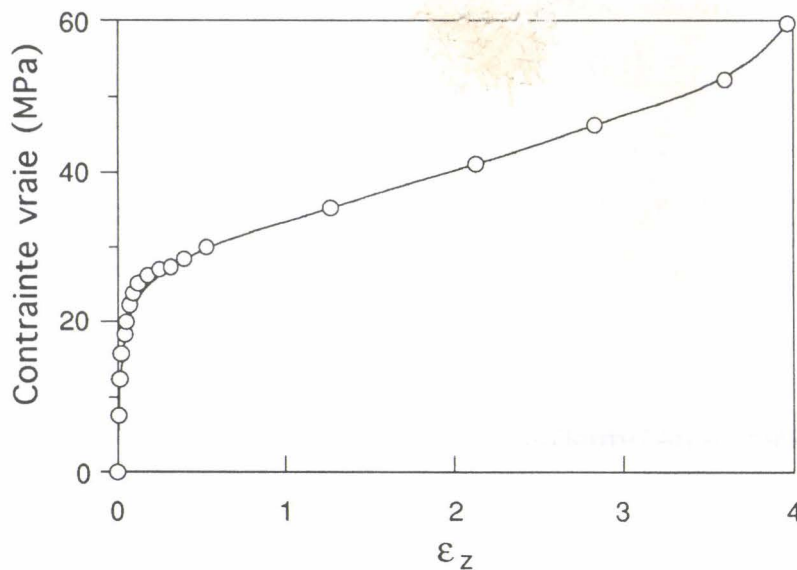


Figure V-2: Courbe de variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour le PE-2 correspondant à la situation de la Figure V-1.

V-1-2- Mécanique de la striction

Afin d'approfondir l'analyse du mécanisme de formation de la striction, nous avons comparé sur la Figure V-3 les courbes contrainte vraie-déformation vraie  $\sigma=f[\epsilon(z)]_{t=cste}$  enregistrées le long de l'éprouvette à des temps différents avec la courbe contrainte vraie-déformation vraie spécifique  $\sigma=f[\epsilon(t)]_{z_0}$  obtenue au coeur de la striction en fonction du temps. Les données correspondent à l'essai décrit ci-dessus.

Au seuil de plasticité (courbe (1)), les contraintes vraies enregistrées le long de l'éprouvette sont égales à celle enregistrée au centre de la striction pour une déformation équivalente. Cette observation confirme que, jusqu'au seuil de plasticité, la déformation est homogène, et la vitesse de déformation constante et uniforme dans l'échantillon.

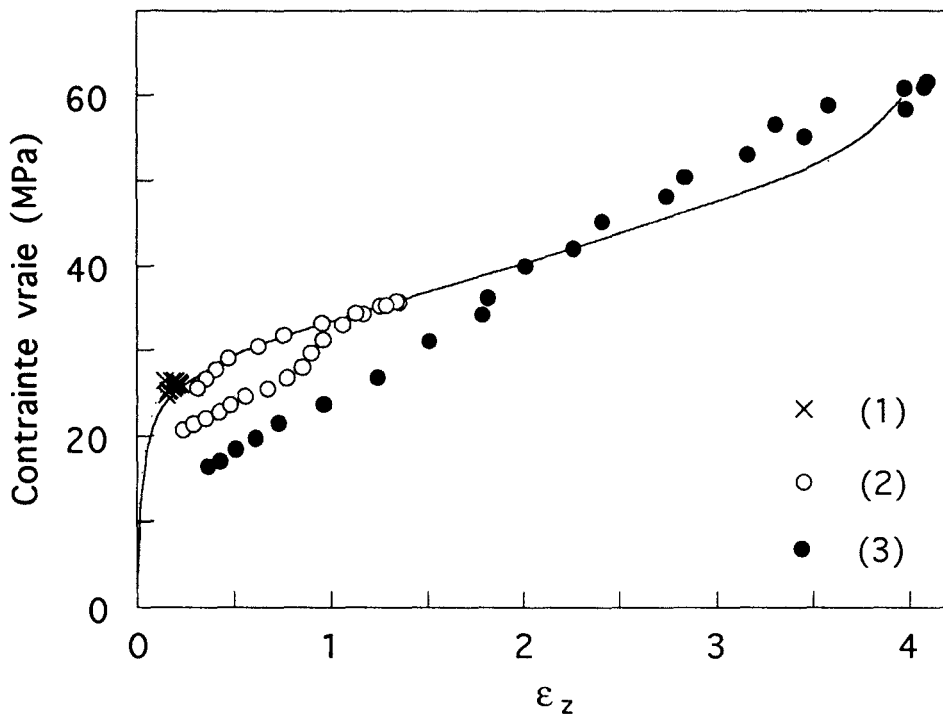


Figure V-3:  $\sigma_v = f(\epsilon_z)$  à 20°C

- :  $\sigma=f(\epsilon(t))_{z_0}$  au centre de la striction en fonction du temps
- (1) (2) (3) :  $\sigma=f(\epsilon(z))_{t=cste}$  le long de l'éprouvette à différents temps  
(cf. Figure V-1).



Au delà du seuil d'écoulement, les courbes (2) et (3) illustrant deux stades d'avancement de l'instabilité plastique mettent clairement en évidence une variation de la contrainte vraie le long de l'éprouvette. Deux régions dans l'échantillon peuvent être distinguées:

- les zones les moins déformées pour lesquelles les contraintes vraies sont inférieures à celles mesurées au centre de la striction pour des déformations équivalentes.
- les zones les plus déformées pour lesquelles les contraintes vraies sont égales (courbe 2) voire supérieures (courbe 3) à celles mesurées au centre de la striction à déformations équivalentes

Compte tenu de l'évolution des courbes ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) avec la vitesse de déformation pour le PE-2 rapportées sur la Figure V-4, nous pouvons conclure que les vitesses de déformation dans les zones les moins déformées sont inférieures à celles obtenues au coeur de la striction et peuvent atteindre des valeurs extrêmement faibles. La contrainte vraie chute même au niveau du seuil de plasticité mesuré à 0.005 mm/min ( voir courbe 3 à  $\epsilon_z = 0.25$ ).

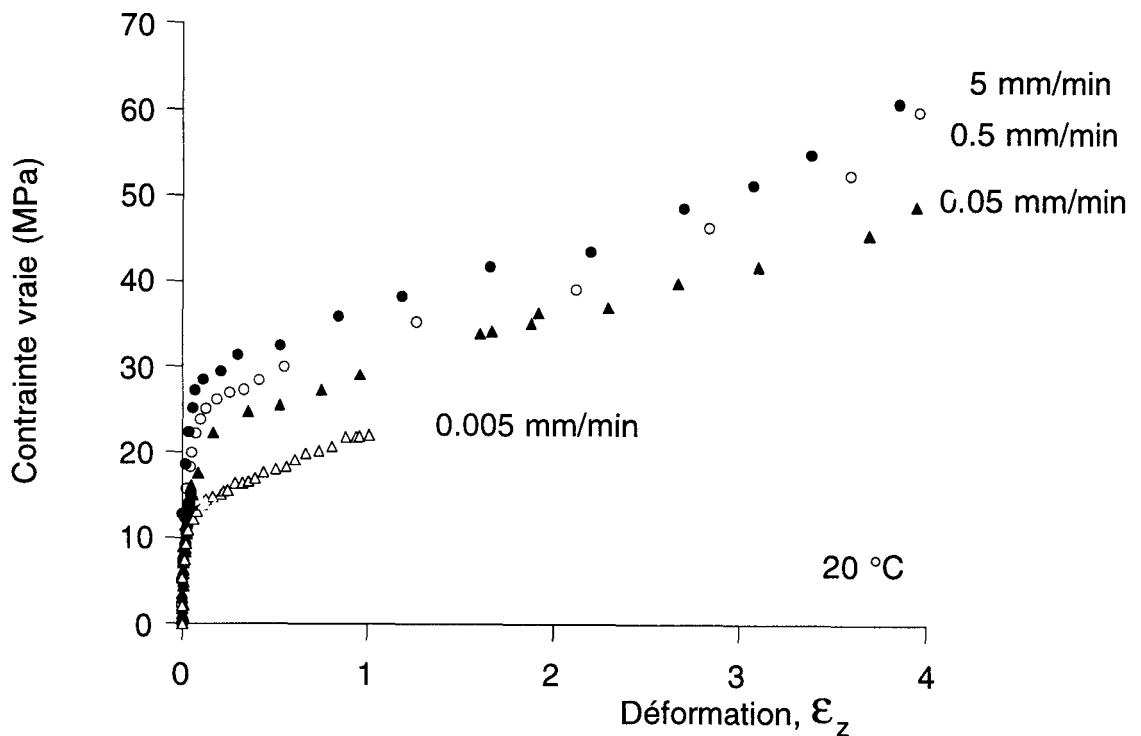


Figure V-4: Courbes de variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour différentes vitesses de traverse, dans le cas du PE-2 déformé à 20°C.

Les Figures V-5 et V-6 mettent en évidence le développement d'un gradient de vitesse de déformation le long de l'échantillon lors de la formation de la striction. En effet, dans les régions les moins déformées de l'éprouvette, la déformation ralentit progressivement et éventuellement s'arrête: le point d'abscisse  $Z=0$  a une ordonnée fixe au delà du stade (2). La coïncidence des différentes courbes  $\varepsilon_z(z)$  et  $\varepsilon_x(z)$  dans la partie gauche des Figures V-5 et V-6 au delà du stade (2) montre bien que l'arrêt de la déformation progresse vers l'intérieur de la striction. Cet arrêt est la conséquence de l'augmentation de la vitesse de déformation au centre de la striction.

Lorsque la déformation est stabilisée au coeur de la striction, cette dernière se propage dans les épaules de la striction, préférentiellement dans les parties les plus déformées où la vitesse est plus élevée.

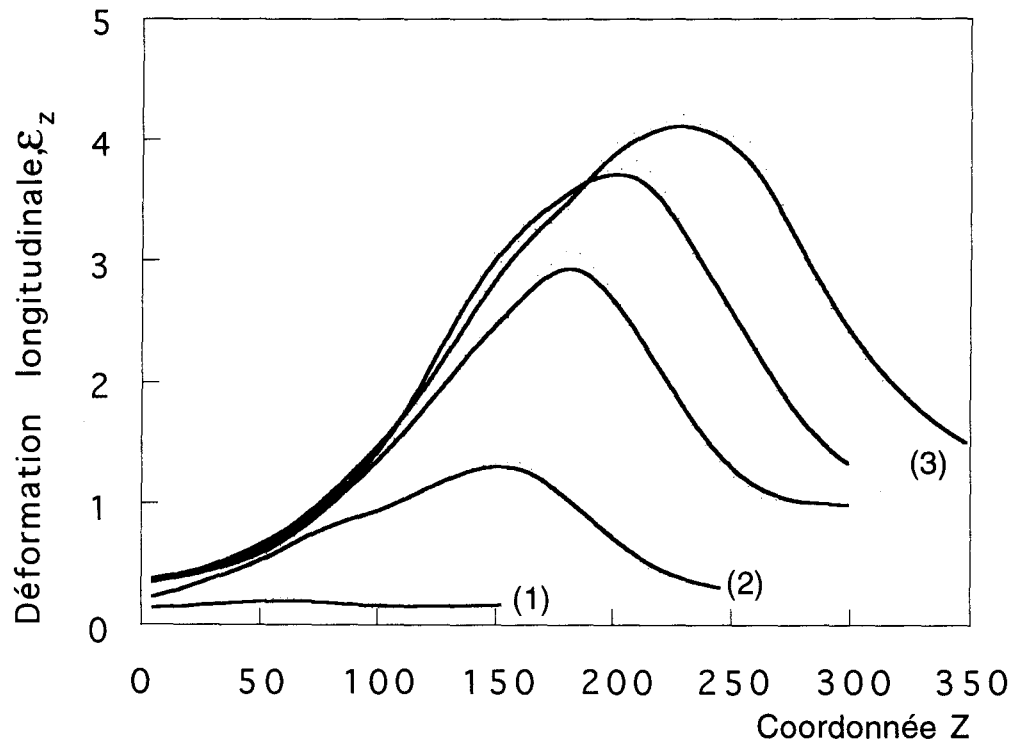


Figure V-5: Profil des déformations longitudinales,  $\epsilon_z$ , le long de l'éprouvette pour différents temps ( cf. Figure V-1)

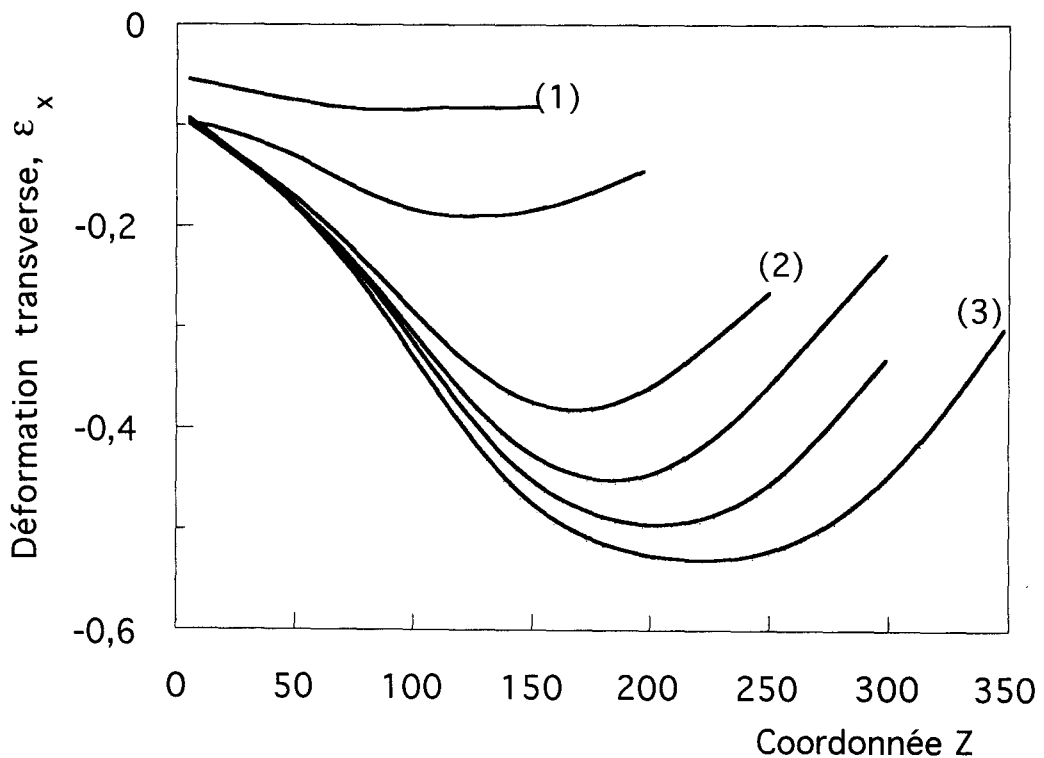


Figure V-6: Profil des déformations transverses,  $\epsilon_x$ , le long de l'éprouvette pour différents temps (cf. Figure V-1).

La phase de propagation de la striction le long de l'éprouvette est un phénomène spécifique aux matériaux polymères. G'Sell suppose que la propagation de la striction est due à un effet purement géométrique: la triaxialité des contraintes développée lors de la formation de la striction serait la force motrice de la propagation [38][39]. La Figure V-7 montre le schéma d'une striction et les zones subissant une contrainte normale de compression (partie convexe) ainsi que les zones subissant une contrainte normale de traction (partie concave).

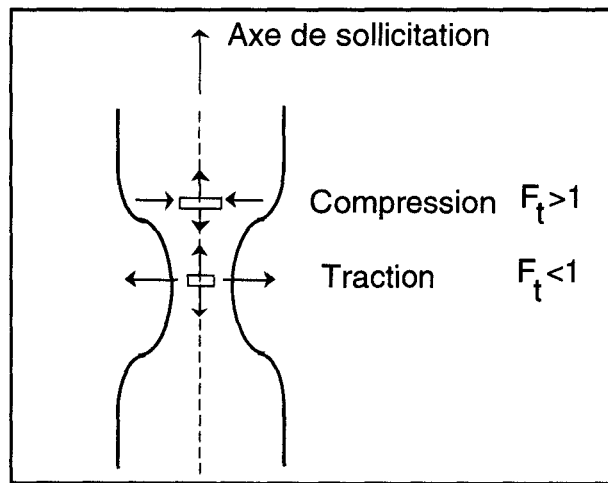


Figure V-7: Schéma d'une striction et les zones subissant des contraintes transversales de compression ou de traction.

Dans cette hypothèse, compte tenu de l'évolution du facteur de triaxialité,  $F_t$ , le long du profil de l'éprouvette, la déformation serait favorisée dans les parties convexes en raison d'une contrainte effective plus grande que celle agissant dans les parties concaves. Cependant, les Figures V-5 et V-6 montrent clairement que la déformation est plutôt favorisée dans les parties concaves.

Certes, la triaxialité des contraintes contribue au développement de la striction mais ne semble pas la cause principale de la propagation. Par contre, l'évolution de la vitesse maximale depuis le coeur de la striction vers les parties concaves pendant la formation de la striction est à l'origine de la propagation. Ce phénomène est étroitement lié au changement structural du matériau qui accompagne la déformation plastique des polymères semi-cristallins.

Nous précisons que la triaxialité des contraintes induites par la striction n'est pas prise en compte dans le calcul des contraintes vraies. A titre indicatif, le facteur de triaxialité,  $F_t$ , est inférieur à 1 dans les régions concaves et supérieur à 1 dans les régions convexes. Néanmoins, cela ne peut rendre compte entièrement des écarts des profils de contraintes le long de la striction par rapport à la variation de contrainte vraie enregistrée au centre de la striction en fonction du temps (Figure V-3).

### V-1-3- Relaxation des déformations après décharge

La Figure V-8 compare, dans le cas du PE-2, le profil des déformations transverses mesuré dans le stade de stabilisation de la striction pour une vitesse de déformation vraie constante  $\dot{\epsilon}_z = 0.005 \text{ s}^{-1}$ , avec le profil enregistré 3 heures après décharge.

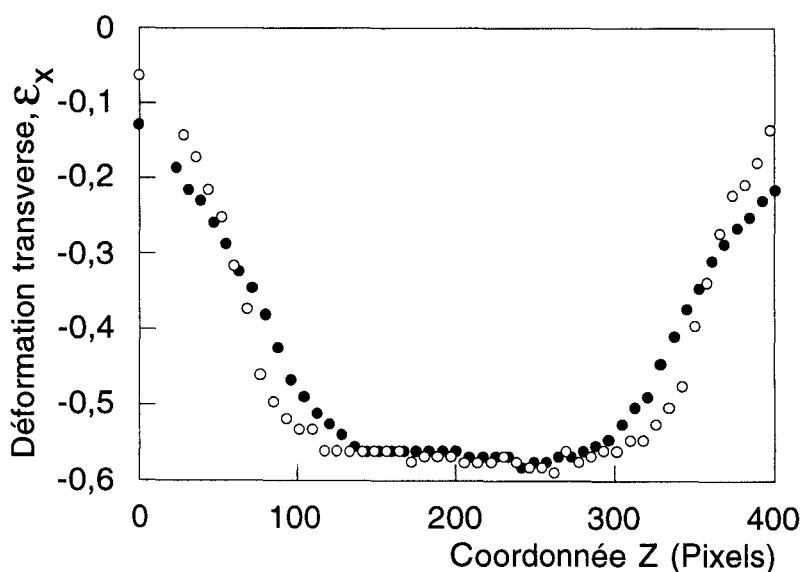


Figure V-8: Profil des déformations transverses le long de l'éprouvette

● : sous tension      ○ : déchargé

Aucune recouvrance n'est observée dans le coeur de la striction ( $\epsilon_x \approx -0.55$ ) ce qui montre que, dans cette région, la déformation est entièrement plastique, non réversible. Des effets transitoires sont décelables dans le domaine des déformations  $-0.10 > \epsilon_x > -0.55$ . Dans les parties convexes du profil de striction, soit  $-0.10 > \epsilon_x > -0.30$ , les déformations transverses sont en partie recouvrées après décharge. Cet effet de relaxation révèle la

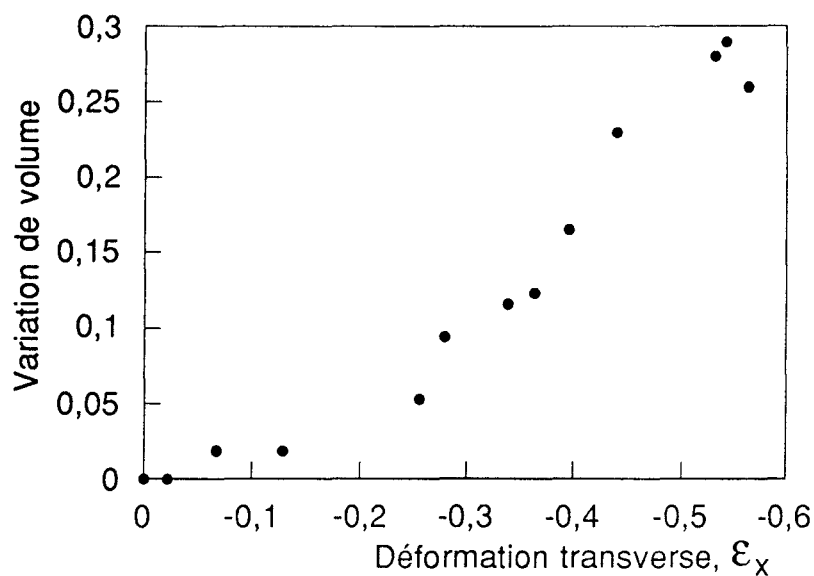


Figure V-9: Variation de volume en fonction de la déformation transverse

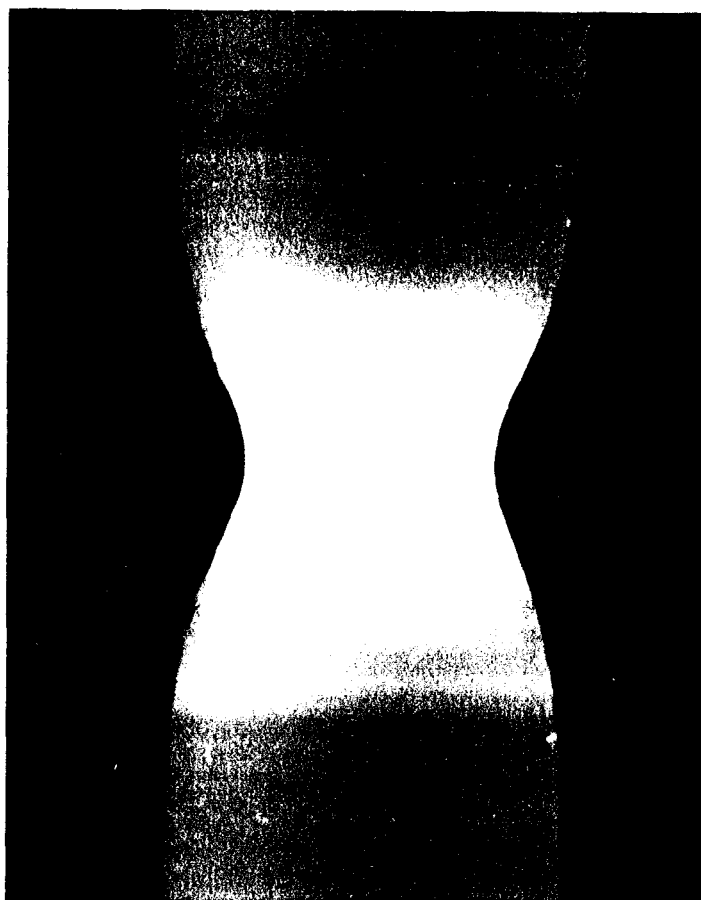


Figure V-10: Photographie d'un échantillon de PE-2 dans le stade de la formation de la striction.

contribution importante des déformations élastique et viscoélastique réversibles dans la déformation. Dans les parties concaves du profil de striction, soit  $-0.30 > \varepsilon_x > -0.55$ , on observe une augmentation importante de la valeur absolue des déformations transverses après décharge. Deux interprétations peuvent être proposées pour ce phénomène singulier:

- La première réside dans la variation de volume positive mesurée pendant la formation de la striction, comme le montre la Figure V-9. Ce phénomène correspond à l'ouverture des microvides générés par la transformation fibrillaire du matériau (cf. chapitre I) qui se traduit macroscopiquement par un blanchiment de l'échantillon illustré par la photographie de la Figure V-10. Lorsque l'éprouvette est déchargée, la mesure de la variation de volume devient négligeable, indiquant que les microvides se résorbent sous l'action de forces de recouvrance élastiques qui remettent les fibrilles en contact. Néanmoins, le blanchiment subsiste ce qui indique que les interfaces créées entre les fibrilles subsistent à température ambiante. Ainsi, dans les parties concaves de l'éprouvette (Figure V-8), l'état de triaxialité des contraintes impose une tension transverse qui ouvre les microvides dans le sens transverse (cf. Figure V-7). Lorsque l'échantillon est déchargé, la fermeture des microvides préférentiellement dans le sens transverse se traduit par une augmentation de  $\varepsilon_x$ . Par contre, dans les parties convexes de l'éprouvette, la compression transverse empêche l'ouverture des microvides lors de la traction, évitant ainsi l'effet de résorption à la décharge et permettant l'apparition de la recouvrance élastique et viscoélastique. Il est à noter que, dans cette optique, l'absence de modification de  $\varepsilon_x$  dans la partie centrale de la striction (Figure V-8) en dépit de la forte variation de volume à déformation équivalente (Figure V-9) signifie que l'ouverture et la fermeture des microvides s'effectuent essentiellement le long de l'axe Z dans la structure fibrillée. Ceci s'explique très bien par la disparition de tout effet de triaxialité et par l'apparition de porosités aux extrémités des fibrilles [93][94].

- La seconde explication s'appuie sur l'action retardée des ondes plastiques résultant du glissement des dislocations engendrées dans le cristal. Pendant la décharge, ces ondes vont continuer à se propager vers la surface de l'échantillon où elles vont émerger les unes après les autres jusqu'à épuisement. Cette explication est empruntée à G'Sell et Jonas qui ont ainsi interprété le comportement transitoire inverse du PE aux fortes déformations plastiques [95]. Dans les régions les moins déformées, la viscoélasticité est suffisamment importante pour contrebalancer largement ce phénomène, alors que dans les parties concaves, la perte de viscoélasticité liée aux dépliements des chaînes permet de mettre en évidence cette plasticité retardée.

#### V-1-4-Influence de la cristallinité

Suivant le taux de cristallinité, le matériau a une aptitude plus ou moins grande à développer une instabilité plastique. La Figure V-11 représente les profils de striction des trois copolymères pour un étirage global de 100%. Il est clair que la striction est d'autant plus diffuse que le taux de cristallinité est faible. Nous noterons, en particulier, la déformation homogène du PE-6 à ce stade de l'étirage.

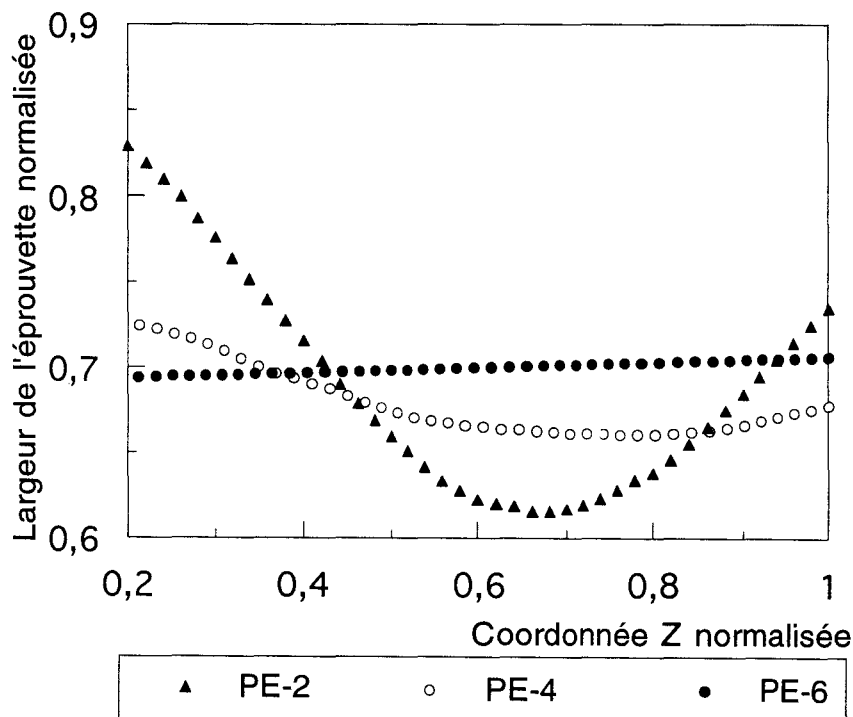


Figure V-11: Profil de striction des différents copolymères pour un étirage global de 100%.



### V-1-5-Critère d'instabilité plastique

La déformation plastique est instable dès lors que

$$\gamma + m < 1$$

où  $\gamma$  est le coefficient de durcissement et  $m$  le facteur de sensibilité à la vitesse de déformation. Ces deux paramètres qui permettent de rendre compte de la géométrie et de la propagation de la striction [96][97] sont définis par les relations suivantes:

$$\gamma = \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \lambda} \right)_{\lambda, T} \quad m = \left( \frac{\partial \ln \sigma_y}{\partial \ln \dot{\lambda}} \right)_{\lambda, T}$$

La valeur du facteur de sensibilité à la vitesse de déformation est très faible comparée à celle du coefficient de durcissement. Aussi, l'instabilité plastique est généralement jugée à partir de la simple relation  $\gamma < 1$ , c'est à dire  $\frac{\partial \lambda}{\lambda} < \frac{\partial \sigma}{\sigma}$  qui est équivalente au critère de Considère.

La Figure V-12 illustre les variations du coefficient de durcissement avec la déformation dans les cas du PE-2 et du PE-6 déformés à vitesse de traverse de 0.5 mm/min à 20°C.

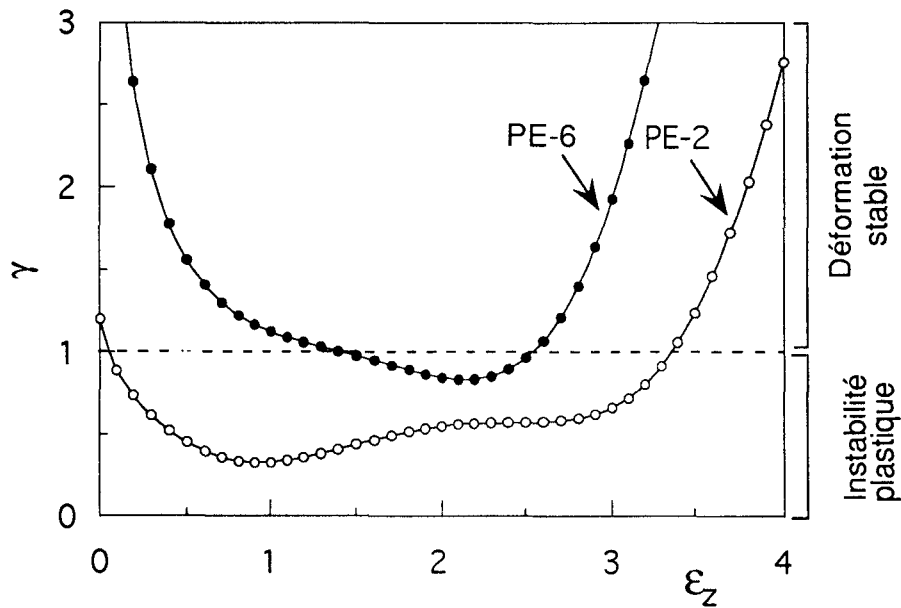


Figure V-12: Coefficient de durcissement du PE-2 et du PE-6 en fonction de la déformation longitudinale.

Dans le cas du PE-2, le domaine de déformation correspondant à l'instabilité plastique  $\gamma < 1$  est très large, i.e.  $0.1 < \varepsilon_z < 3.50$ . Par ailleurs, la propagation de la striction intervient pour une déformation très élevée. Ces différentes observations montrent que la grande étirabilité du PE-2 est due à la faible valeur du coefficient de durcissement pendant la formation de la striction.

Le PE-6 présente un comportement totalement différent. Jusqu'à  $\varepsilon_z = 1.50$ , la déformation plastique est homogène comme l'indique la valeur de  $\gamma$  supérieure à 1. La formation de la striction dans la zone  $1.50 < \varepsilon_z < 2.50$  est caractérisée par un coefficient de durcissement plus élevé que celui du PE-2 dans la même zone de déformation ce qui privilégie la stabilisation de la striction pour une déformation plus faible.

La variation du coefficient de durcissement entre les différents matériaux peut être analysée en terme de topologie moléculaire [47][7]: les copolymères de haute cristallinité ont une densité d'enchevêtrement beaucoup plus faible que celle des copolymères de basse cristallinité ce qui explique la grande étirabilité du PE-2 par rapport à celle du PE-6.

La sensibilité à la vitesse de déformation est plus élevée pour le PE-6 ( $m \approx 0.12$ ) que pour le PE-2 ( $m \approx 0.04$ ). Ce résultat contribue à la tendance du PE-6 à développer une déformation homogène car le facteur  $m$  joue un rôle amortisseur sur le facteur  $\gamma$ . En effet, la déformation plastique a lieu initialement dans les cristaux favorablement orientés pour lesquels le glissement dans les plans les plus complaisants est facilement activé. Cependant, dès que ce glissement a lieu, la vitesse de déformation locale augmente entraînant une augmentation de la contrainte critique résolue à cause de la sensibilité importante de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation. D'un autre côté, les cristaux initialement mal orientés commencent à tourner vers l'orientation préférentielle, entraînés par la déformation plastique des cristaux environnants. Ce phénomène a pour conséquence d'augmenter la cission résolue dans les plans les plus complaisants de ces derniers cristaux. Par ailleurs, la vitesse de déformation très faible dans ces cristaux entraîne une valeur minimum de la contrainte critique résolue. Il s'établit ainsi un équilibre dynamique entre la vitesse de déformation et l'orientation cristalline qui est à l'origine de l'homogénéité de la déformation mis en évidence sur la Figure V-11.

Au contraire, le PE-2 qui présente un coefficient de durcissement faible est également caractérisé par une faible sensibilité à la vitesse de déformation qui favorise d'autant plus la localisation de la déformation ce qui explique le profil de la striction très marqué présenté sur la Figure V-11.

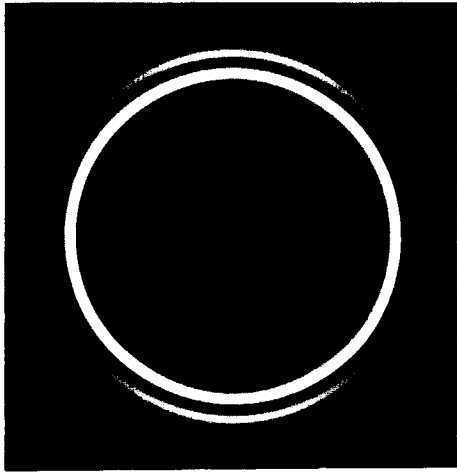
## V-2- ASPECTS STRUCTURAUX DE LA STRICTION

Suite à de nombreuses études de diffraction des rayons X et de microscopie électronique (cf. Chapitre I), Peterlin suggère que le phénomène de striction observé dans les polymères semi-cristallins résulte de la coalescence d'instabilités microscopiques formées dans un grand nombre de lamelles cristallines. Ces microstrictions sont engendrées par un mécanisme de glissement localisé dans les cristaux, notamment au niveau des interfaces défectueuses de la structure mosaïque, qui provoque une rotation et une fragmentation des lamelles cristallines en blocs cristallins. Le dépliage brutal des chaînes reliant ces blocs cristallins produit une importante déformation localisée qui s'étend de proche en proche aux lamelles cristallines voisines par effet d'avalanche entraînant ainsi la formation d'une striction macroscopique.

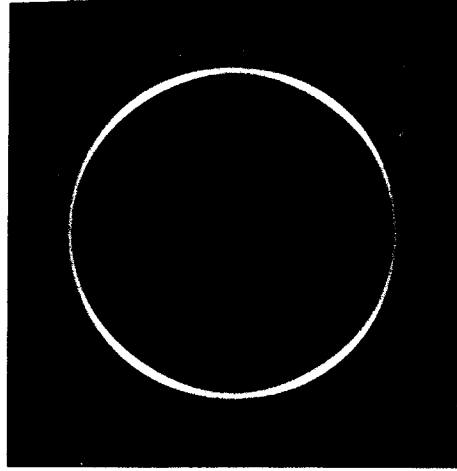
La Figure V-13 représente les clichés de diffraction des rayons X aux grands angles en fonction de la déformation locale, le long du profil de striction d'un échantillon de PE-2 étiré à 20°C jusqu'au stade de propagation de l'instabilité plastique.

La diminution d'intensité dans la zone méridionale et le renforcement équatorial de la réflexion (200) à  $\epsilon_z = 0.2$  indique une orientation préférentielle de l'axe cristallographique **a** perpendiculaire à l'axe de sollicitation. Ceci signifie que les plans (100) tendent à s'orienter parallèlement à l'axe d'étirage dès les faibles déformations par rotation des lamelles autour de l'axe **b**.

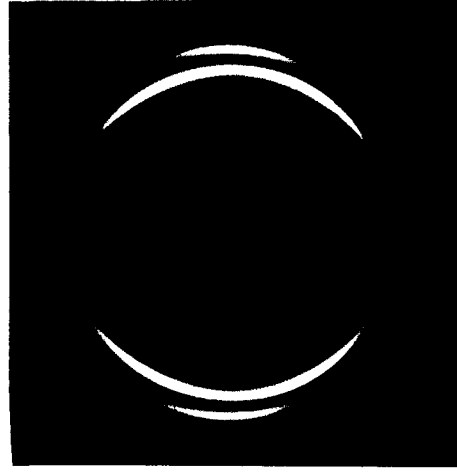
A  $\epsilon_z = 0.5$ , le renforcement équatorial plus important de la raie de diffraction (200) ainsi que la concentration dans 4 positions singulières de la réflexion (110) révèlent l'établissement d'une orientation privilégiée de l'axe cristallin **c** oblique par rapport à l'axe d'étirage. Cette orientation préférentielle est plus clairement développée au stade  $\epsilon_z = 1.6$  qui correspond à la déformation au point d'inflexion du profil de la striction. Lorsque la déformation augmente au-delà du point d'inflexion, c'est à dire  $\epsilon_z > 2.5$ , les chaînes s'orientent progressivement dans l'axe d'étirage comme l'indique le caractère équatorial très prononcé des deux raies de diffraction (110) et (200).



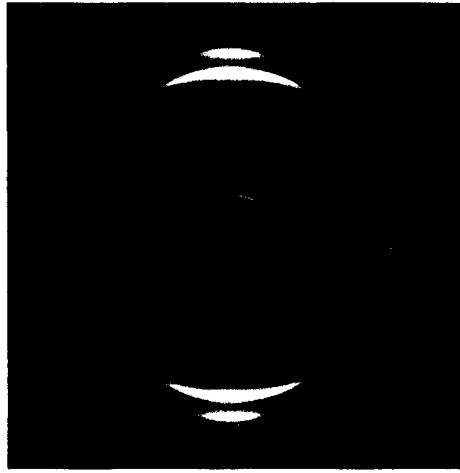
$\epsilon_z = 0.2$



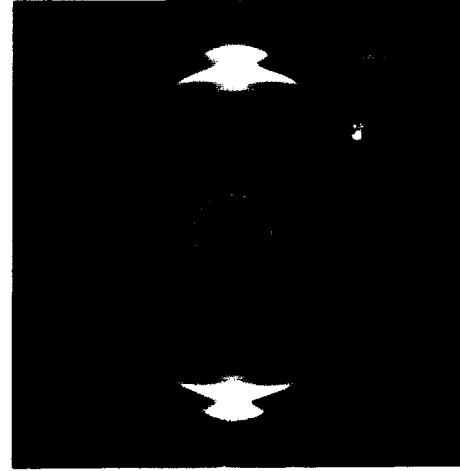
$\epsilon_z = 0.5$



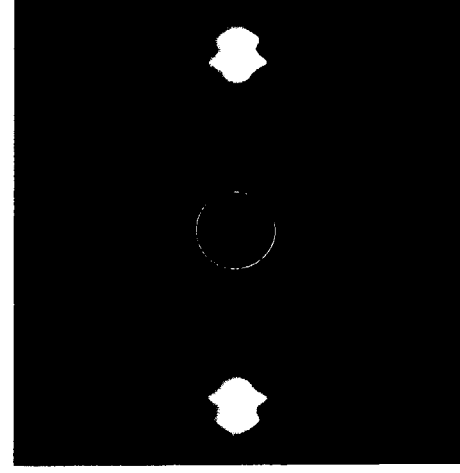
$\epsilon_z = 1.6$



$\epsilon_z = 2.5$



$\epsilon_z = 3.4$



$\epsilon_z = 5.0$

Les clichés de diffraction des rayons X aux grands angles enregistrés au centre de la striction, à deux stades de sa formation, sont rapportés sur la Figure V-14. Ces clichés présentent les mêmes caractéristiques que ceux de la Figure V-13 à taux de déformation équivalent. Ceci montre que l'initiation et la propagation de l'instabilité plastique procèdent par les mêmes mécanismes d'orientation des chaînes cristallines.

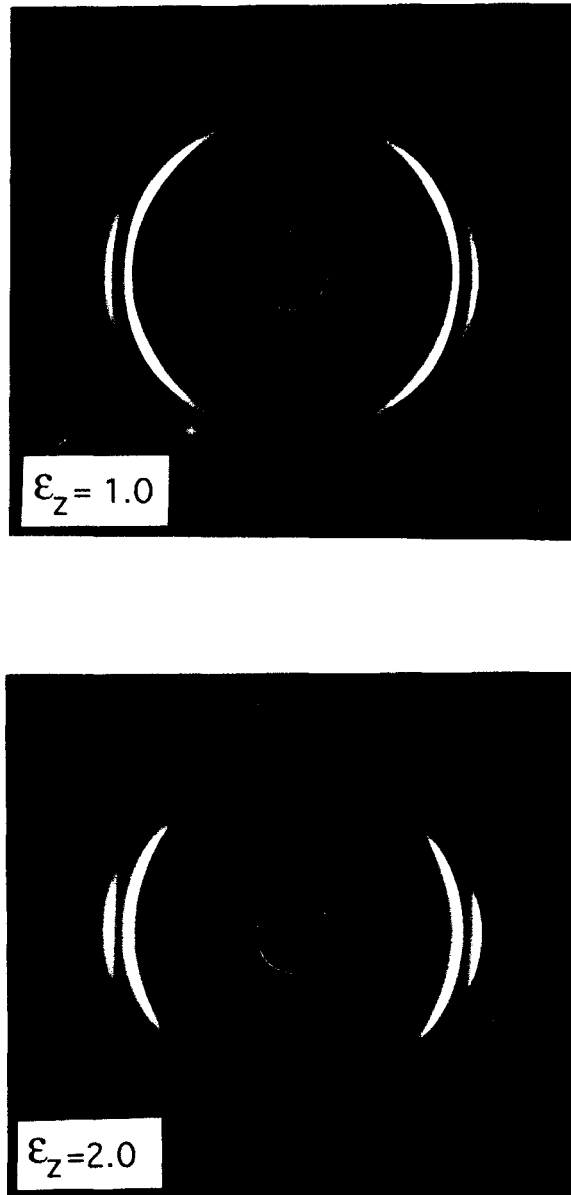


Figure V-14: Clichés de diffraction des RX aux grands angles dans le cas du PE-2 enregistrés au coeur de la striction, à deux stades de sa formation.

L'explication du phénomène d'orientation privilégiée oblique de l'axe  $c$  observée dans le stade initial de la striction réside dans le principe d'énergie minimum. Les plans cristallographiques les plus complaisants sont activés lorsque la cission résolue dans ces plans est optimale. De façon générale, la cission résolue,  $\tau$ , pour un système de glissement donné s'exprime par la relation de Schmid:

$$\tau = \sigma \cos \alpha \cos \beta$$

où  $\sigma$  est la contrainte de traction appliquée,  $\alpha$  l'angle entre la direction de sollicitation et la normale au plan de glissement,  $\beta$  l'angle entre la direction de sollicitation et la direction de glissement. La valeur optimale de la cission résolue est obtenue lorsque  $\alpha = \beta = 45^\circ$ .

Les systèmes de glissement les plus complaisants dans le polyéthylène sont (100) [001] et (010) [001] (cf. Chapitre I). Toutefois, le premier système de glissement ne semble pas activé dans le cas des matériaux étudiés. En effet, la cission est nulle sur les plans (100) compte tenu de l'orientation parallèle de ces plans par rapport à l'axe d'étirage. Par conséquent, dans le cas des polyéthylènes sphérolitiques, il semble que le système de glissement le plus facile soit (010)[001].

Dans le cas du PE-2, l'orientation préférentielle est difficilement atteinte en raison de la proportion importante de gros cristaux qui crée un obstacle à leur mouvement. Aussi, les clichés de diffraction montrent-ils que l'orientation oblique dans ce matériau est un processus très progressif.

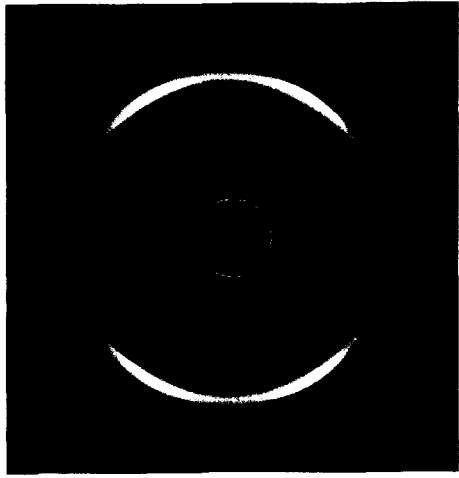
L'orientation préférentielle est d'abord développée dans la région de section minimale où la contrainte est plus élevée que dans le reste de l'échantillon. Cette région est la première pour laquelle la cission résolue dans les plans (010) atteint la valeur critique de la contrainte de cisaillement entraînant une concentration de la déformation (naissance de la striction) et une augmentation de la vitesse de déformation dans cette région. Compte tenu des faibles valeurs du coefficient de durcissement et du facteur de sensibilité à la vitesse de déformation pour le PE-2 (cf. §V-1-5), la localisation de la déformation est favorisée dans le coeur de la striction. La vitesse de traverse étant maintenue constante, la vitesse de déformation locale diminue dans les épaules de la striction où l'orientation des chaînes est plus faible que dans le centre. Lorsque le taux d'étirage augmente, l'orientation préférentielle

de l'axe  $c$  pivote graduellement vers l'axe de sollicitation en raison de l'entraînement des cristaux par les molécules liantes amorphes qui se tendent. Une fragmentation des lamelles cristallines intervient parallèlement accompagnée d'un dépliement des chaînes issues des surfaces de fracture des blocs cristallins: c'est la transformation fibrillaire qui engendre un matériau orienté renforcé. Dans ce stade de consolidation entropique, la plasticité ne peut plus avoir lieu que par glissement le long de l'axe des fibrilles.

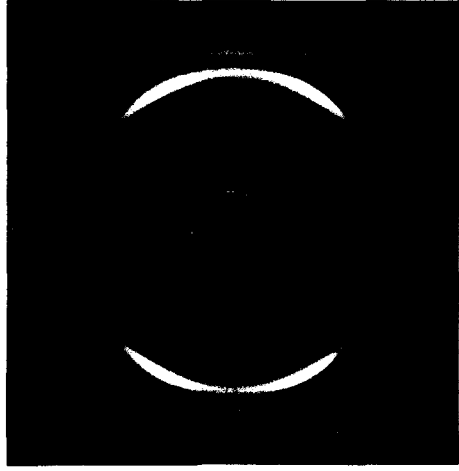
L'orientation oblique mieux définie autour du point d'inflexion du profil de striction, i.e.  $\epsilon_z \approx 1.6$  (cf. Figure V-13), résulte de l'optimisation du glissement. La convexité du profil reflète le développement de l'orientation oblique préférentielle alors que la concavité traduit l'effet dominant de la consolidation due au dépliement des chaînes dans le cristal.

La Figure V-15 représente les clichés de diffraction de RX aux grands angles dans le cas du PE-6. Un net renforcement équatorial de la raie (200) ainsi que 4 taches de diffraction au niveau de la raie (110) apparaissent dès  $\epsilon_z = 0.2$ . Dans le domaine de déformation  $0.2 < \epsilon_z < 1.6$ , l'allure des clichés est conservée. Ces observations montrent que l'orientation préférentielle des chaînes cristallines est plus rapide et plus stable que dans le cas précédent du PE-2. Ce résultat peut s'expliquer, d'une part, par la petite taille des cristaux et la quantité importante de la phase amorphe (70%) dans le PE-6 qui facilitent le mouvement rapide des cristaux vers la position du cisaillement optimal. D'autre part, la forte sensibilité du PE-6 à la vitesse de déformation déjà discutée dans le § V-1-5 est un facteur d'équilibre entre vitesse et orientation.

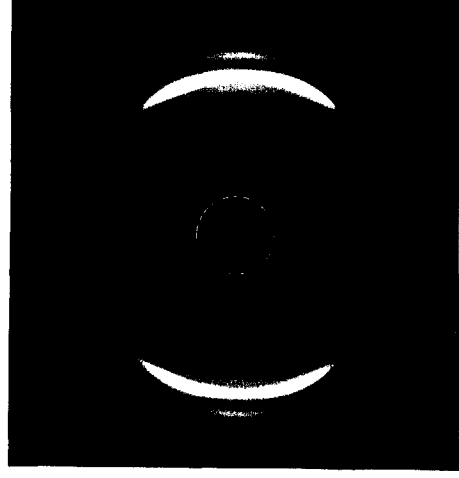
Au delà de  $\epsilon_z = 1.6$ , la diffraction équatoriale des deux réflexions (200) et (110) révèle l'orientation des chaînes vers la direction d'étirage qui provoque un effet de consolidation.



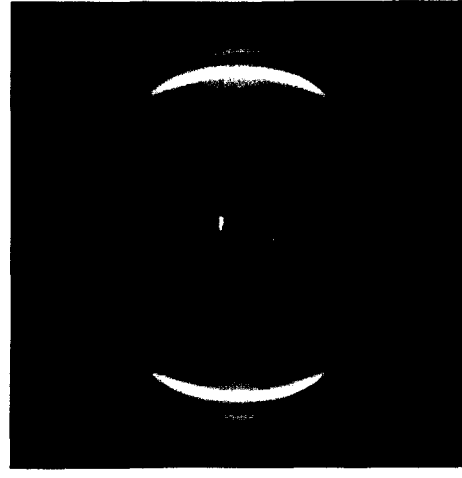
$\epsilon_z = 0.2$



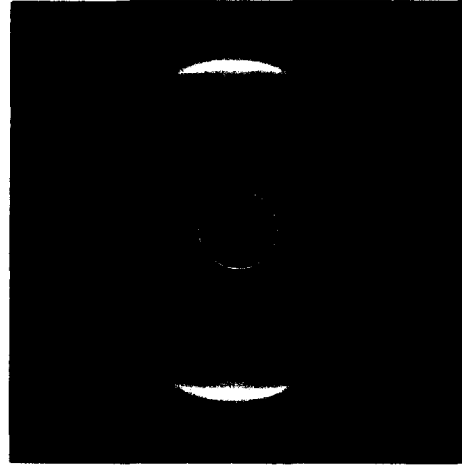
$\epsilon_z = 0.4$



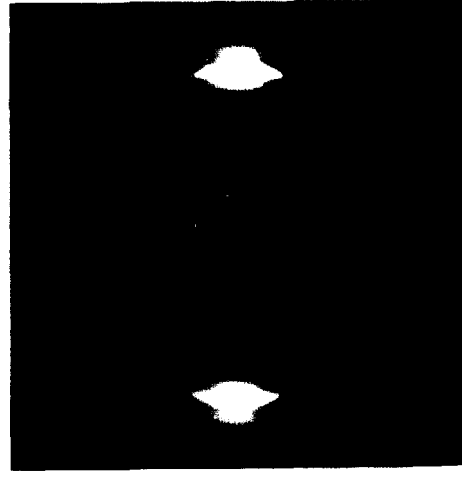
$\epsilon_z = 1.0$



$\epsilon_z = 1.6$



$\epsilon_z = 2.3$



$\epsilon_z = 3.3$



## RESUME

☞ La striction du polyéthylène en traction uniaxiale est le siège d'un gradient de vitesse de déformation et d'un développement de contraintes normales dans les parties concaves du profil de la striction. Par ailleurs, il apparaît clairement que la propagation de l'instabilité plastique a lieu à partir des zones concaves du profil de striction.

☞ La diffraction des RX montre que le système de glissement le plus favorisé dans le polyéthylène sphérolitique est (010)[001].

☞ Le système de glissement (010)[001] s'oriente plus rapidement dans le cas du copolymère de basse densité à cause de la faible taille des cristaux qui permet une distribution plus homogène de la contrainte. L'instabilité plastique est beaucoup moins marquée dans ce copolymère en raison d'une plus forte consolidation et d'une plus grande dépendance en vitesse de la contrainte au seuil d'écoulement.

☞ L'orientation progressive de l'axe c dans la direction d'étirage conduit à un durcissement du matériau et entraîne la stabilisation de la striction.

## VI-1-ASPECTS MECANQUES DU COMPORTEMENT PLASTIQUE

## VI-1-1- Influence de la cristallinité sur le comportement plastique

La Figure VI-1 représente la variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour les trois matériaux déformés à 20°C, à 0.5 mm/min. Nous observons une forte augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement plastique,  $\sigma_y$ , avec la cristallinité. A titre indicatif,  $\sigma_y$  est estimée à 24 MPa dans le cas du PE-2 et à 6 MPa pour le PE-6.

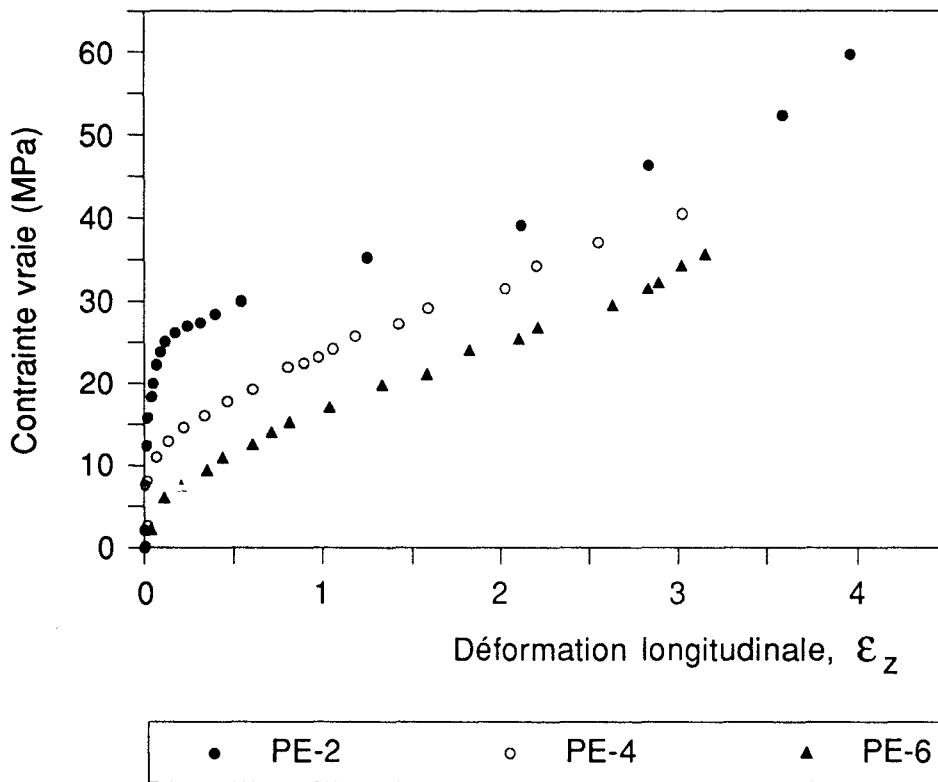


Figure VI-1: Variation de la contrainte vraie avec la déformation vraie pour les 3 matériaux déformés à 20°C, à 0.5 mm/min.

Toutefois, la vitesse de déformation vraie n'est pas constante entre les différents matériaux. La Figure VI-2 montre clairement que la vitesse de déformation locale, représentée par la pente de la courbe  $\epsilon_z = f(\text{temps})$ , augmente avec la cristallinité. Aussi, afin de confirmer que l'augmentation de la contrainte au seuil avec la cristallinité n'est pas essentiellement liée à un effet de vitesse, nous avons réalisé des essais de traction à vitesse de déformation vraie constante, égale à  $0.005 \text{ s}^{-1}$ . Les résultats rapportés dans la Figure VI-3 pour les trois matériaux montrent bien le rôle déterminant du taux de cristallinité.

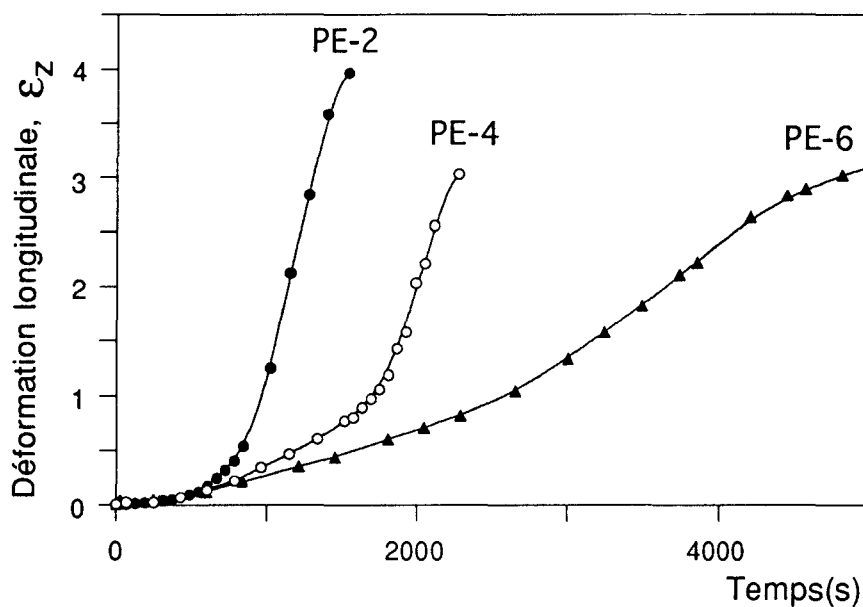


Figure VI-2: Variation des déformations vraies en fonction du temps pour les trois matériaux.

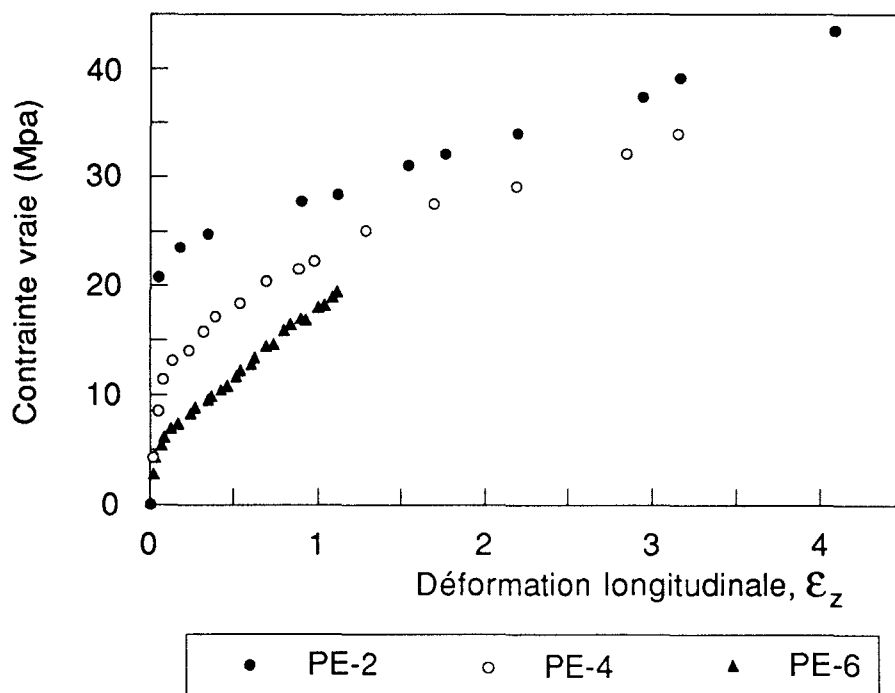


Figure VI-3: Variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie à une vitesse de déformation vraie constante de  $0.005 \text{ s}^{-1}$ , à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### VI-1-2- Influence des conditions expérimentales

L'influence de la vitesse et de la température sur le comportement plastique des trois matériaux peut être analysée à partir des Figures V-4, VI-4 et VI-5. L'augmentation de la vitesse de déformation s'accompagne d'une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement. Typiquement, la valeur de  $\sigma_y$  double entre 0.05 mm/min et 5 mm/min. Parallèlement, nous constatons une diminution de  $\sigma_y$  avec l'augmentation de la température qui semble d'autant plus importante que le taux de cristallinité est faible. A titre indicatif, à 0.5mm/min, lorsque la température passe de 0°C à 60°C,  $\sigma_y$  décroît:

- de 34 à 13 MPa pour le PE-2 ( $\approx$  facteur 2.5)
- de 22 à 8 MPa pour le PE-4 ( $\approx$  facteur 2.7)
- de 9 à 2 MPa pour le PE-6 ( $\approx$  facteur 4.5).

Ces différentes observations montrent le caractère très thermiquement activé de la plasticité du PE.

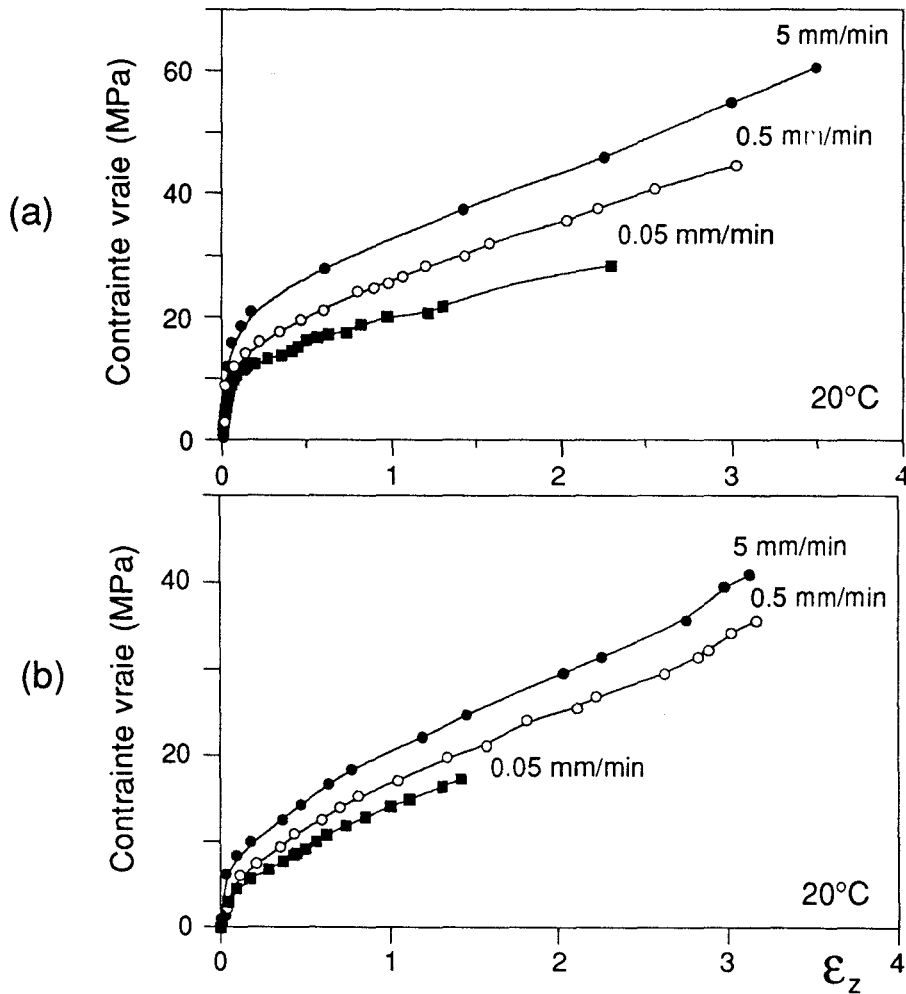


Figure VI-4: Variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie à différentes vitesses de traverse: (a) : Cas du PE-4 (b) : Cas du PE-6

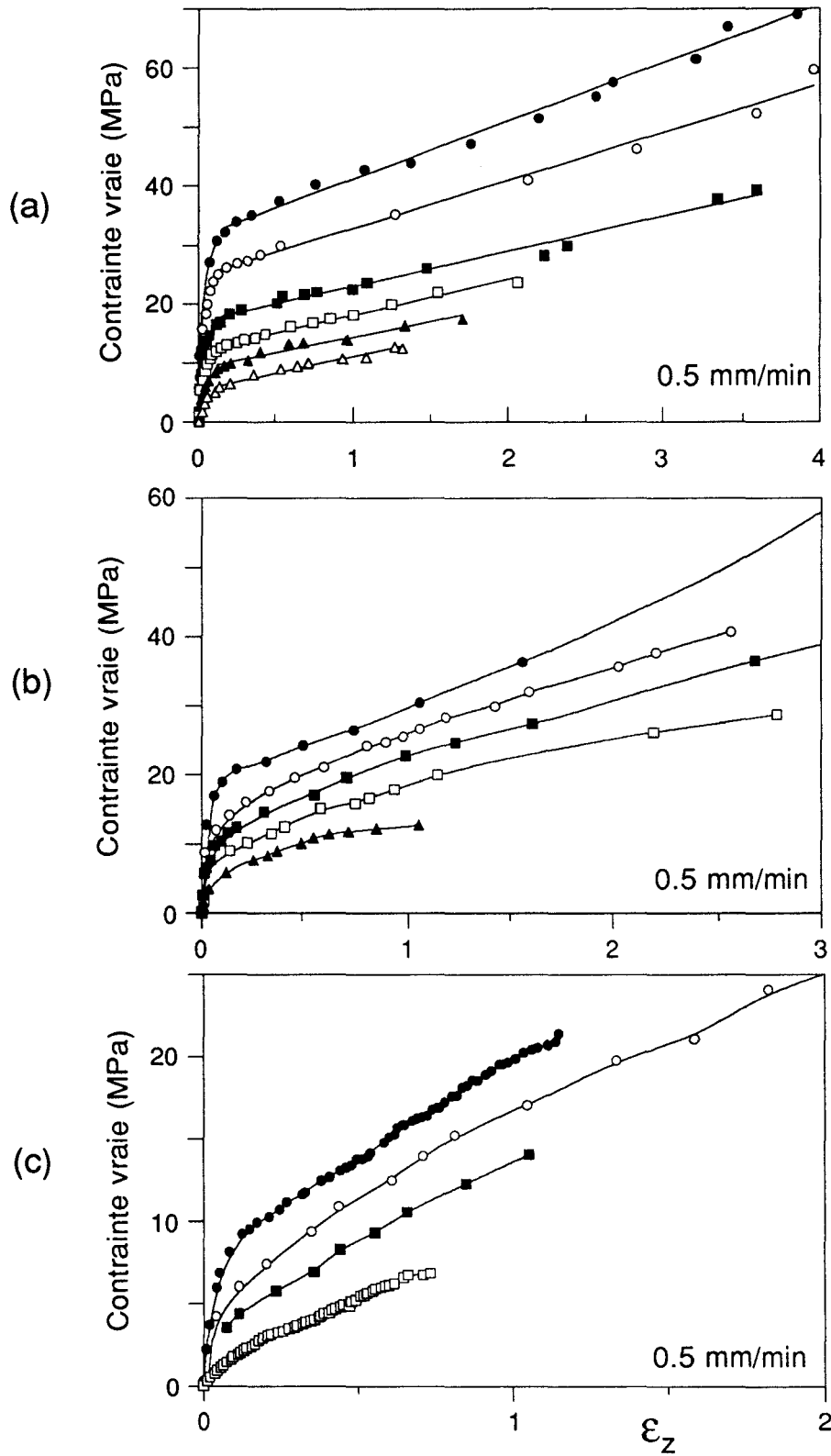


Figure VI-5: Variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie à différentes températures. (a): PE-2 (b): PE-4 (c):PE-6

### VI-1-3- Mise en évidence de deux mécanismes de déformation plastique

Outre la variation de la contrainte d'écoulement, l'étude du comportement plastique en fonction de la température et de la vitesse nous a permis de mettre en évidence deux régimes de déformation plastique. Ceci est illustré sur la Figure VI-6-a qui représente les variations de la contrainte nominale et de la déformation au coeur de la striction en fonction du temps dans le cas du PE-4 déformé à 0 °C, 40 °C et 80 °C.

A 0°C, le stade de déformation élastique est immédiatement suivi de la formation de la striction comme on peut en juger par l'augmentation très forte de la vitesse locale de déformation  $\frac{d\varepsilon_z}{dt}$  pour  $\varepsilon_z > 0,1$

A 40 °C, on observe un domaine de déformation plastique compris entre  $0,1 < \varepsilon_z < 0,7$  pour lequel la vitesse de déformation locale est plus faible que celle enregistrée pendant la formation de la striction. La variation du coefficient de durcissement en fonction de l'étirage rapportée sur la Figure VI-7 montre clairement que ce domaine correspond à un régime de déformation homogène. En effet, à 40°C, la condition d'instabilité plastique simplifiée  $\gamma < 1$  (cf. § V1-5) n'est vérifiée qu'à partir de  $\varepsilon_z > 0,7$ .

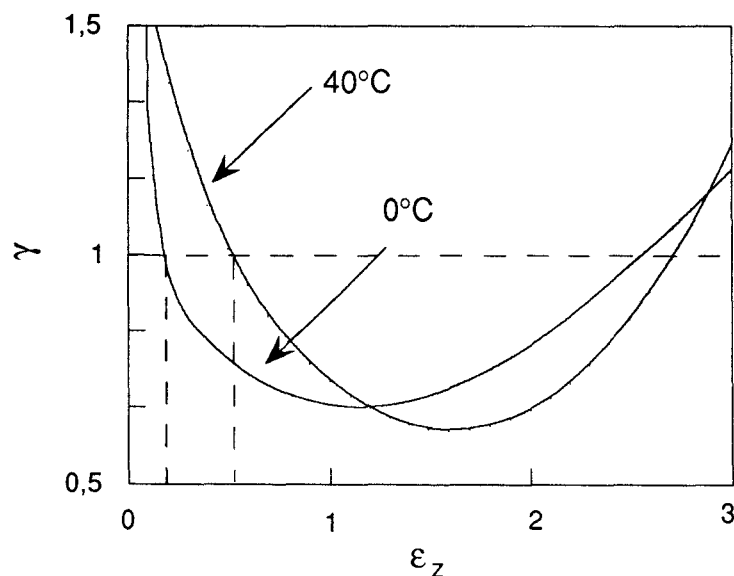


Figure VI-7: Variation du coefficient de durcissement en fonction de l'étirage pour le PE-4 déformé à 5 mm/min à 0°C et 40°C.

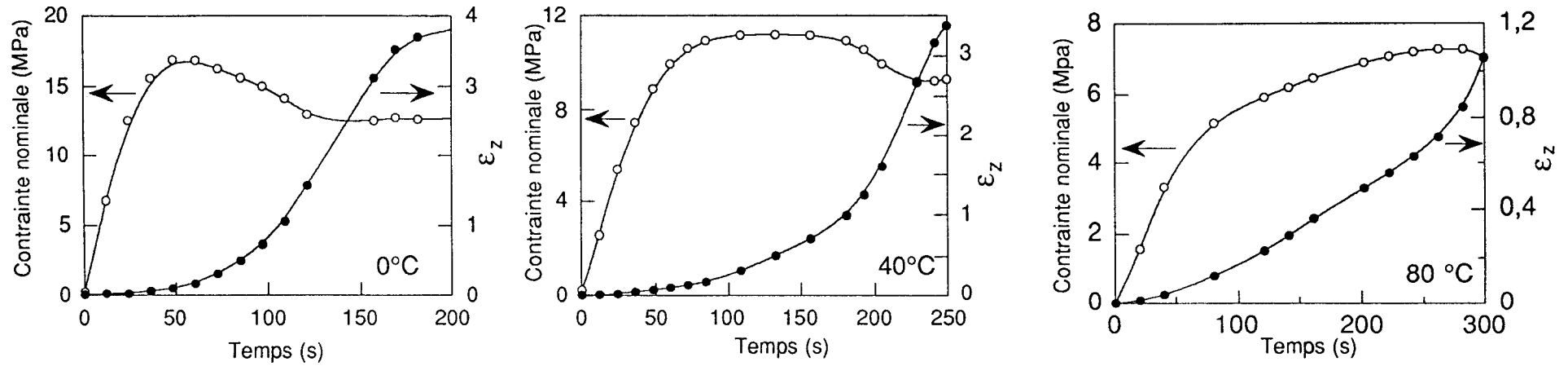


Figure VI-6-a: Variation de la contrainte nominale et de la déformation vraie en fonction du temps dans le cas du PE-4 déformé à 5mm/min à 0°C, 40°C et 80°C

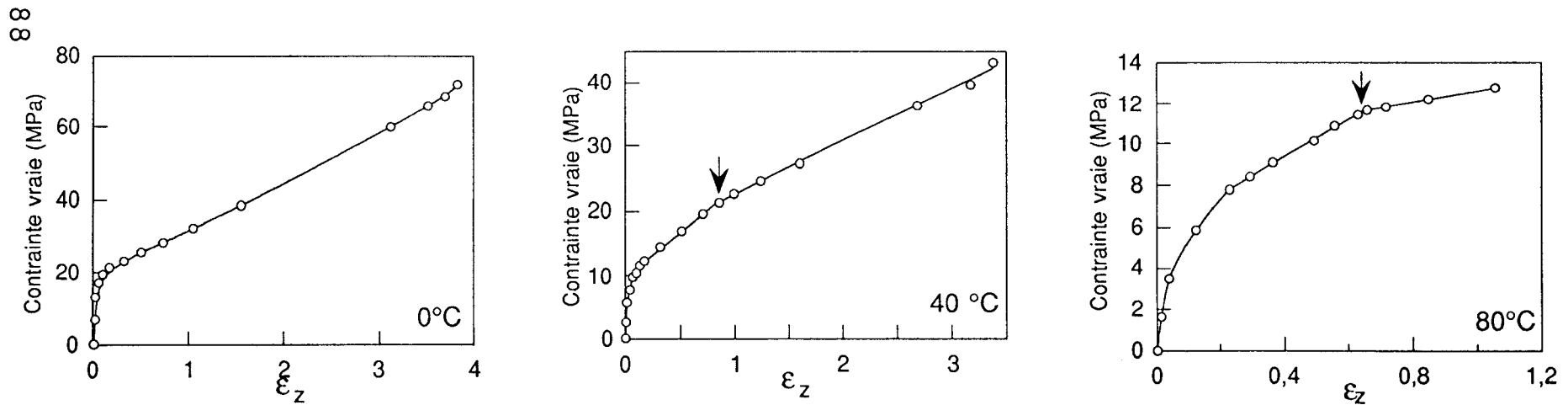


Figure VI-6-b: Variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour le PE-4 déformé à 5mm/min à 0°C, 40°C et 80°C.

Lorsque la température augmente de 40°C à 80°C (Figure VI-6-a), on peut noter une diminution de la vitesse de déformation locale,  $\dot{\epsilon}_z$ , dans le domaine de déformation homogène. En effet, à 40°C,  $\dot{\epsilon}_z$  est estimée à  $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  alors qu'à 80°C, elle n'est plus que de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Cela signifie que la déformation tend à devenir de plus en plus homogène lorsque la température augmente.

Les courbes contrainte-déformation vraies correspondantes sont représentées sur la Figure VI-6-b. La rupture de la pente ( $\frac{d\sigma}{d\epsilon}$ ) qui apparaît pour  $\epsilon_z \approx 0.8$  correspond au changement de vitesse de déformation déjà observé sur la Figure VI-6-a.

Les résultats présentés dans le cas du PE-4 à différentes températures, pour une vitesse constante sont également observés en fonction de la vitesse de traverse, à température constante. La Figure VI-8-a représente les variations de la contrainte nominale et de la déformation vraie en fonction du temps pour le PE-4 déformé à deux vitesses de traverse, à 20°C. On remarque l'apparition d'un régime de déformation homogène lorsque la vitesse de déformation imposée diminue. Parallèlement, une rupture de la pente ( $\frac{d\sigma}{d\epsilon}$ ) correspondant au changement de régime de déformation observé sur la Figure VI-8-a est mise en évidence sur la Figure VI-8-b.

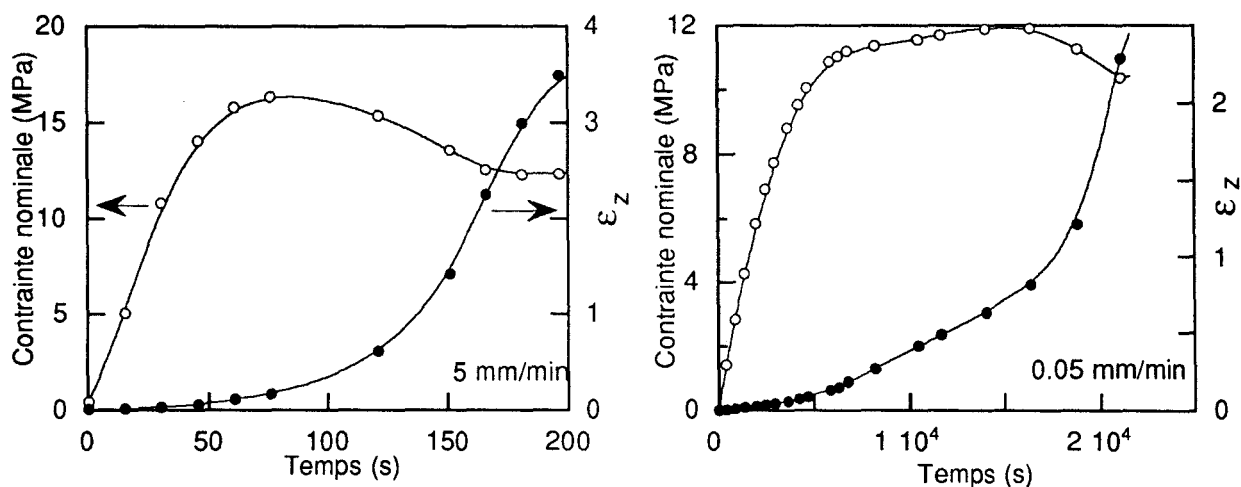


Figure VI-8-a: Variations de la contrainte nominale et de la déformation vraie en fonction du temps pour le PE-4 déformé à 20°C à deux vitesses de traverse différentes.

○:  $\sigma_{nom}$

●:  $\epsilon_z$



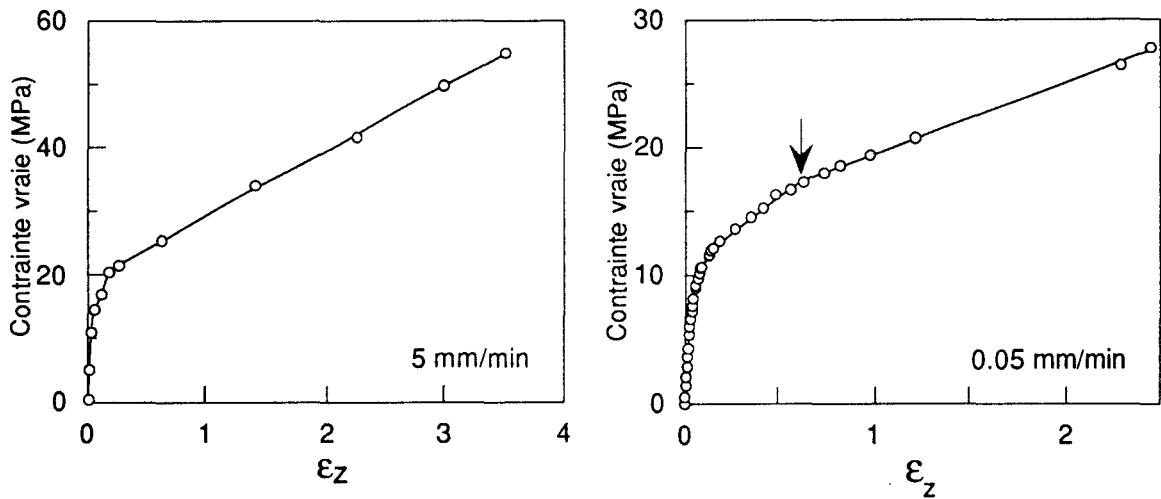


Figure VI-8-b: Courbes représentant  $\sigma_v$  en fonction de  $f(\epsilon_z)$  correspondant à la situation de la Figure VI-8-a.

Ces différentes observations révèlent la présence de deux processus de déformation indépendants plus ou moins favorisés suivant les conditions expérimentales. Le schéma de la Figure VI-9 montre les combinaisons d'un processus A et d'un processus B respectivement associés au régime de déformation homogène et au régime de formation de la striction.

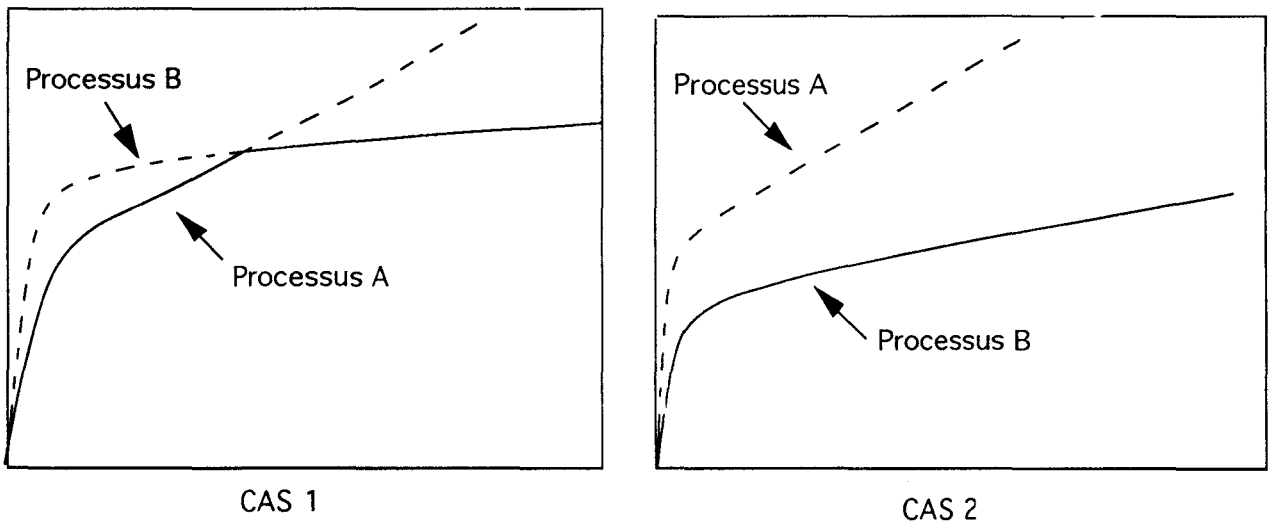


Figure VI-9: Combinaison de deux processus de déformation.

L'interprétation de ces résultats est fondée sur l'hypothèse que le processus A est plus thermiquement activé et a une consolidation plus forte que le processus B.

*Cas 1: deux régimes de déformation plastique consécutifs (homogène et hétérogène)*

A faible vitesse ou à haute température, la contrainte au seuil du processus A,  $\sigma_{yA}$ , est faible comparée à celle du processus B. Aussi, le processus A est-il préférentiellement activé au début de la déformation plastique. Néanmoins, le processus B contribue légèrement à la déformation totale. En effet, ce processus peut présenter une contrainte au seuil égale à  $\sigma_{yA}$  mais à une vitesse vraie de déformation très inférieure à celle du processus A. Lorsque la température augmente,  $\sigma_{yA}$  diminue plus vite que  $\sigma_{yB}$  impliquant une diminution de la contribution du processus B. Aussi, lorsque la température augmente, la déformation devient de plus en plus homogène. Par ailleurs, lorsque la déformation croît, la contrainte augmente rapidement par suite du durcissement important du matériau (hypothèse de forte consolidation du processus A). Ceci va favoriser de plus en plus la contribution du processus B dans la déformation totale. La rupture de la pente  $\left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right)$  correspond au stade de déformation à partir duquel le processus B devient le mode de déformation préférentiel.

*Cas 2: un seul régime de déformation plastique (hétérogène)*

A grande vitesse ou à basse température, la contrainte d'écoulement du processus A est supérieure à celle du processus B (hypothèse de faible activation thermique du processus B). Ce dernier est alors préférentiellement activé. Toutefois, le processus A contribue quelque peu à la déformation totale pour les mêmes considérations de vitesses discutées au-dessus. Cependant, du fait de la faible consolidation du processus B, ce dernier reste le mécanisme de déformation préférentiel.

Cette analyse des résultats mécaniques en termes de deux processus indépendants nous conduit naturellement à identifier le processus B (formation de la striction) à un micromécanisme hétérogène et le processus A (déformation homogène) à un micromécanisme homogène.

L'étude du comportement plastique du PE-2 en fonction des conditions de sollicitation a révélée des singularités équivalentes à celles du PE-4 comme cela est illustré sur les Figures VI-10-a et VI-10-b. Toutefois, pour la même vitesse de traverse, la température "critique" du PE-2 au-dessus de laquelle 2 régimes de déformation sont mis en évidence, i.e. 100°C, est nettement supérieure à celle du PE-4, i.e. 40°C, pour la même vitesse de traverse.

Dans le cas du PE-6, tous les essais de traction réalisés dans les gammes de température et de vitesse de traverse [0°C; 60°C] et [5.10<sup>-3</sup> mm/min; 5 mm/min] présentent 2 régimes de déformation plastique. La Figure VI-11 illustre le cas de l'essai réalisé à 20°C, à 5 mm/min. Par conséquent, on peut en conclure que la température "critique" du PE-6 est inférieure à 0°C.

Ces différents résultats révèlent une diminution avec le taux de cristallinité de la température "critique" d'apparition du processus de déformation homogène. Il semble donc qu'outre les différences d'activation thermique et de consolidation des deux processus de déformation, des aspects structuraux modifient les contributions de ces deux mécanismes.

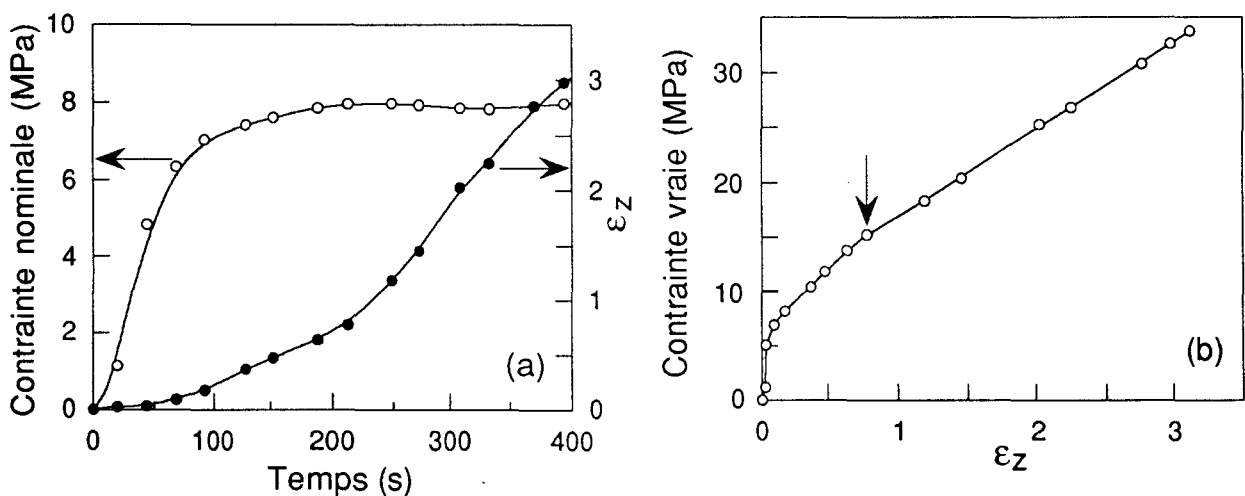


Figure VI-11: PE-6 déformé à 20°C, à 5 mm/min

- (a): Variation de la contrainte nominale et de la déformation vraie en fonction du temps
- (b): Variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie.

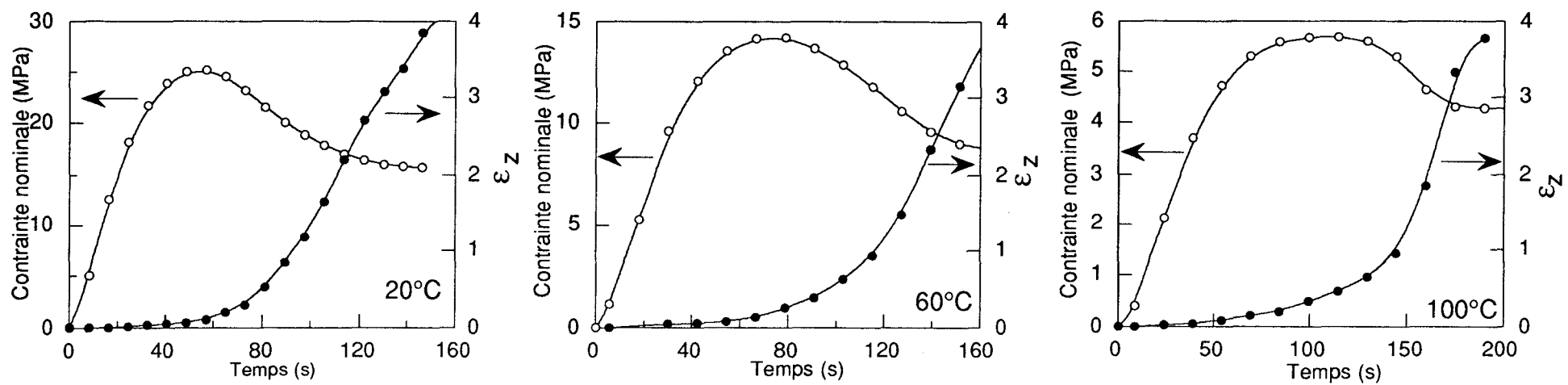


Figure VI-10-a: Variation de la contrainte nominale et de la déformation vraie en fonction du temps dans le cas du PE-2 déformé à 5mm/min à 20°C, 60°C et 100°C

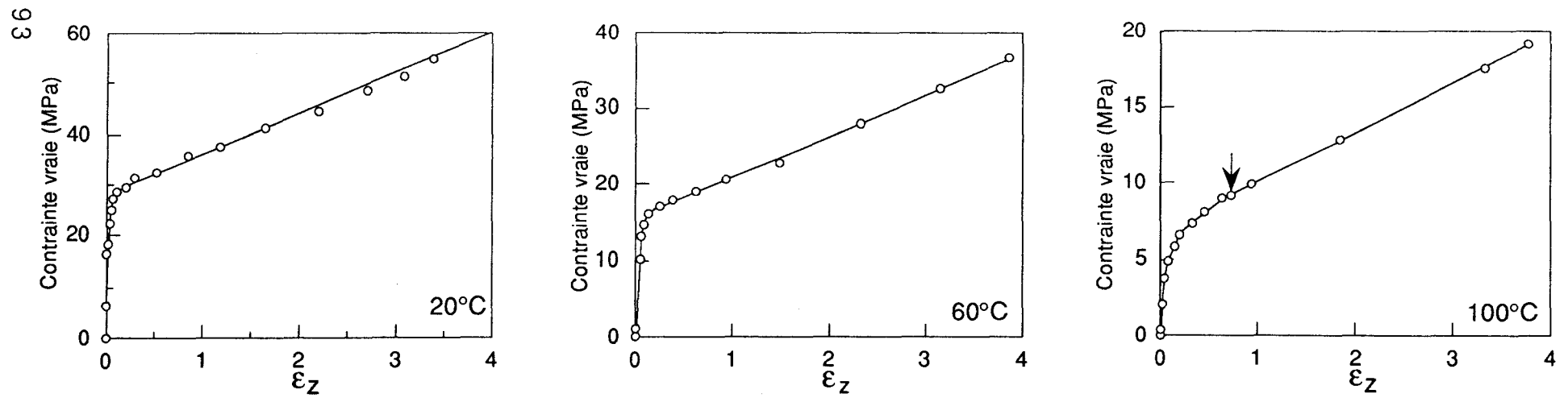


Figure VI-10-b: Variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour le PE-2 déformé à 5mm/min à 20°C, 60°C et 100°C.

#### VI-1-4- Ebauche d'un modèle mécanique analogique

L'analyse précédente révèle que la plasticité émane de deux mécanismes ou processus de déformation indépendants, pouvant opérer consécutivement ou simultanément. Ce résultat suggère que les deux processus de déformation sont en association série et qu'ils sont, par conséquent, attachés à deux régions cristallines distinctes. Cette association implique que la contrainte appliquée est distribuée uniformément sur les deux régions cristallines et que la déformation totale est égale à la somme des déformations dans chacune des deux régions.

La Figure VI-12 représente l'association série de deux éléments de Kelvin-Voigt définis chacun par un ressort de type caoutchoutique en parallèle avec un piston thermiquement activé de type Eyring. Ce dernier obéit à une loi de vitesse de déformation du type

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \exp\left(\frac{V\sigma^*}{2kT}\right)$$

où  $\Delta H$  est l'énergie d'activation,  $V$  le volume d'activation apparent,  $\sigma^*$  la contrainte effective appliquée sur le piston.

Le choix des éléments de Kelvin-Voigt pour décrire chaque processus de déformation sera justifié dans la suite de ce chapitre. L'élément A qui correspond au mécanisme homogène est constitué d'un ressort de raideur élevée et d'un piston de forte activation thermique (forte dépendance de  $T$  et  $\dot{\epsilon}$ ). Au contraire, l'élément B qui représente le mécanisme hétérogène est défini par un ressort de plus faible raideur et un amortisseur de plus faible activation thermique.

L'association série de ces deux éléments ainsi définis permet de rendre compte de l'activation de l'un ou de l'autre des deux processus suivant leur seuil de plasticité.

Dans le cas où la contrainte au seuil de l'amortisseur A est très inférieure à celle de l'amortisseur B, l'élément A commence à se déformer dès que la contrainte appliquée atteint la contrainte au seuil de l'amortisseur A. Toutefois, compte tenu de la raideur importante du ressort caoutchoutique en parallèle, la contrainte augmente fortement pour poursuivre la déformation. Dès que la contrainte appliquée égale la contrainte au seuil du piston B, ce dernier commence alors à se déformer. Compte tenu de la faible raideur du

ressort B, seul l'élément B continue de se déformer. La vitesse de déformation liée à l'élément A est quasiment nulle.

Dans le cas où la contrainte au seuil d'écoulement du piston B est inférieure à celle du piston A, seul l'élément B se déforme.

Par ailleurs, il est à noter que ce modèle analogique permet également de rendre compte de la recouvrance importante des déformations dans le domaine homogène comme l'ont observé Brooks et al [52], lié à la raideur importante du ressort de l'élément A.

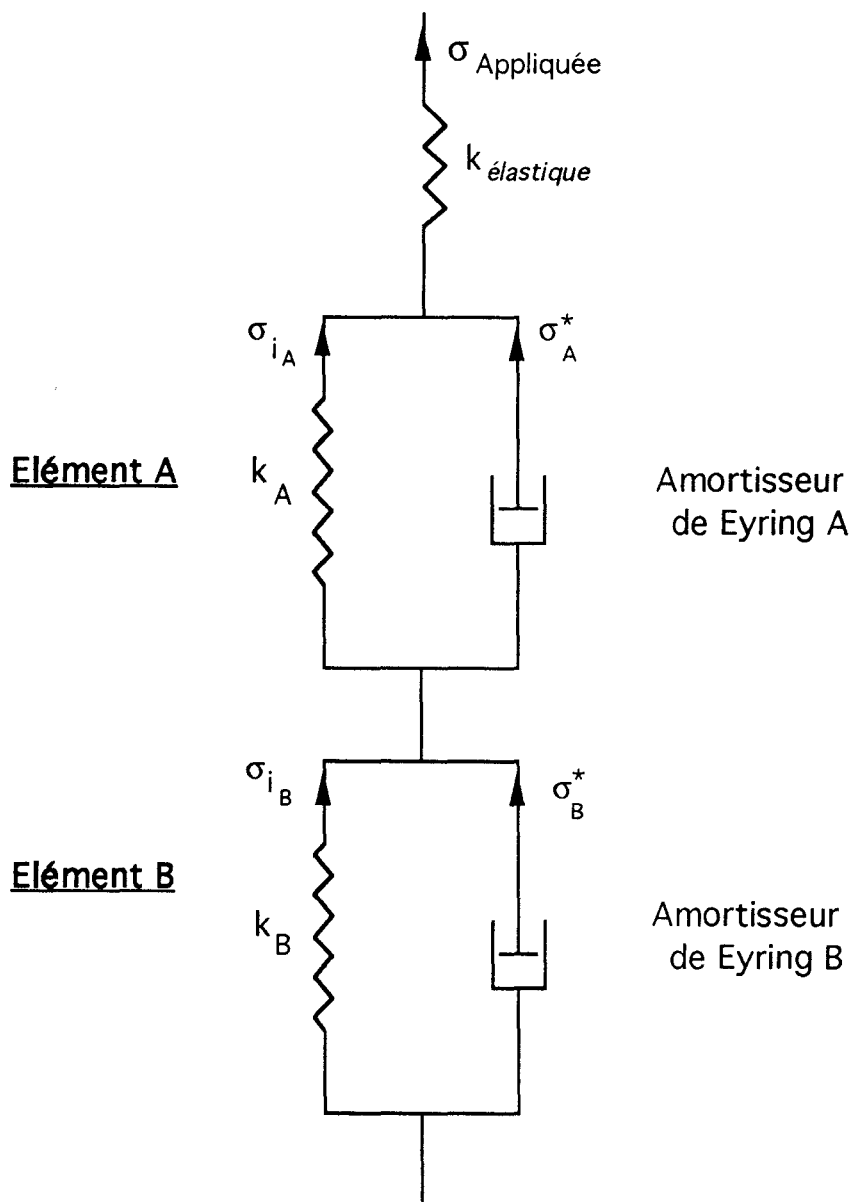


Figure VI-12: Modèle mécanique des deux processus de déformation

### VI-1-5- Proposition d'une origine structurale aux deux mécanismes

Sur la base d'études en diffraction des rayons X, plusieurs auteurs [7][54][98] ont proposé l'existence de deux mécanismes de déformation schématisés sur la Figure VI-13-. L'un d'eux est un glissement homogène, l'autre un glissement localisé au sein du cristal.

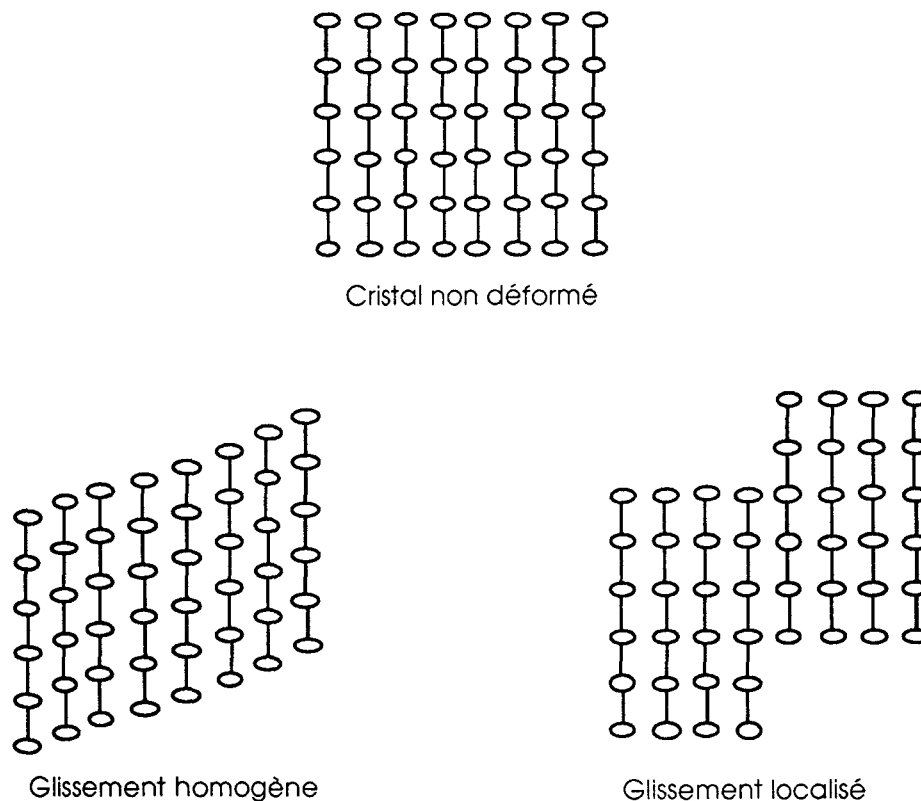


Figure VI-13: Représentation structurale des deux mécanismes de déformation

En outre, Takayanagi et ses collaborateurs [54] précisent l'origine structurale de ces deux mécanismes de déformation. D'après ces auteurs, la structure paracrystalline des lamelles cristallines est responsable de l'existence de ces deux mécanismes. Dans cette hypothèse, le glissement homogène a lieu dans le coeur des blocs de la structure mosaïque, le glissement localisé se produit dans les interfaces de défauts. Dans la suite de notre travail, nous nous attacherons à confirmer ce modèle par des approches mécanique et structurale en associant le mécanisme de glissement homogène au régime de déformation homogène et le glissement localisé au régime de déformation hétérogène.

### VI-1-6- Activation thermique des mécanismes de déformation

L'objectif de cette étude est de caractériser les deux processus de déformation par leur enthalpie d'activation liée à la thermo-dépendance de la contrainte d'écoulement, et leur volume d'activation  $V$  lié à la chrono-dépendance. Pour cela, le seuil d'écoulement plastique est étudié dans le cadre de l'analyse thermodynamique de la déformation.

#### *a- Rappels théoriques sur l'analyse thermodynamique*

La déformation plastique des polymères est analysée suivant les concepts de la métallurgie physique qui reposent sur l'existence de défauts mobiles dans l'édifice cristallin du matériau. Dans le cas des polymères semi-cristallins au-dessus de leur température de transition vitreuse, il s'agit plus particulièrement de défauts d'arrangement des chaînes macromoléculaires dans les lamelles cristallines. Dans cette approche, les défauts sont créés pendant le stade pré-plastique de la déformation. Au fur et à mesure que  $\sigma$  augmente, le processus de germination s'intensifie alors que les premiers défauts commencent à se propager dans le matériau. Le seuil d'écoulement plastique correspond au stade où la propagation de défauts prend le pas sur la germination lorsque le stock de défauts est suffisant pour assurer la déformation plastique à vitesse imposée [26][99].

Dans le cas où le seuil d'écoulement plastique est gouverné par un processus unique, la vitesse de déformation,  $\dot{\epsilon}$ , peut s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhénius:

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

où  $\Delta G_a$  est la barrière d'énergie à franchir pour propager le défaut et  $\sigma^*$  la contrainte effective. Cette dernière représente la composante thermiquement activée de la contrainte appliquée, c'est à dire la contrainte effectivement disponible pour aider le franchissement de la barrière d'énergie. Le terme pré-exponentiel,  $\dot{\epsilon}_0$ , tient compte de la taille et du nombre de défauts.



Le volume d'activation,  $V_a$ , et l'enthalpie d'activation,  $\Delta H_a$ , sont alors définis par les relations:

$$V_a = - \left( \frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right)_{P, T, \text{ structure}} \quad \Delta H_a = \Delta G_a - T \left( \frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right)_{P, \sigma, \text{ structure}}$$

Les grandeurs accessibles à l'expérience sont l'enthalpie opérationnelle,  $\Delta H_o$ , et le volume opérationnel,  $V_o$ , qui sont reliées aux paramètres d'activation par

$$V_o = kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{ structure}} = V_a + kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_o}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{ structure}} \quad (\text{Eq. VI-1})$$

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

Pour un essai à vitesse de déformation,  $\dot{\epsilon}_p$ , constante, l'enthalpie d'activation opérationnelle peut s'exprimer en fonction du volume d'activation opérationnel :

$$\Delta H_o = - T V_o \left( \frac{d\sigma_y}{dT} \right)_{\dot{\epsilon}_p, \text{ structure}} \quad (\text{Eq. VI-2})$$

$V_o$  peut être obtenu à l'aide d'un essai de relaxation de la contrainte réalisé au seuil de plasticité [99] ou à partir de la variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation. Dans notre cas, la seconde méthode s'est avérée plus appropriée. En effet, les matériaux étudiés sont très viscoélastiques rendant l'exploitation des essais de relaxation de contrainte très complexe (cf. annexe 2).

Par ailleurs, la contrainte d'écoulement peut être décomposée en deux termes [36][44][95]:

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

où  $\sigma_i$  est la contrainte interne qui rend compte des interactions élastiques à *longue portée* et  $\sigma^*$  est la contrainte effective qui correspond à la contrainte disponible par le défaut lors du franchissement des obstacles à *courtes distances*.

Dans le cas des polymères semi-cristallins, la contrainte interne représente un effet de réseau par suite de modifications topologiques dues à l'étirage (dépliement des chaînes). Ainsi,  $\sigma_i$  correspond à des forces entropiques de type caoutchoutique [43][95][100]. Ces dernières sont à l'origine du durcissement du matériau avec la déformation. Au seuil d'écoulement, on admet que  $\sigma_i$  est nulle car la topologie macromoléculaire n'est pas encore affectée.

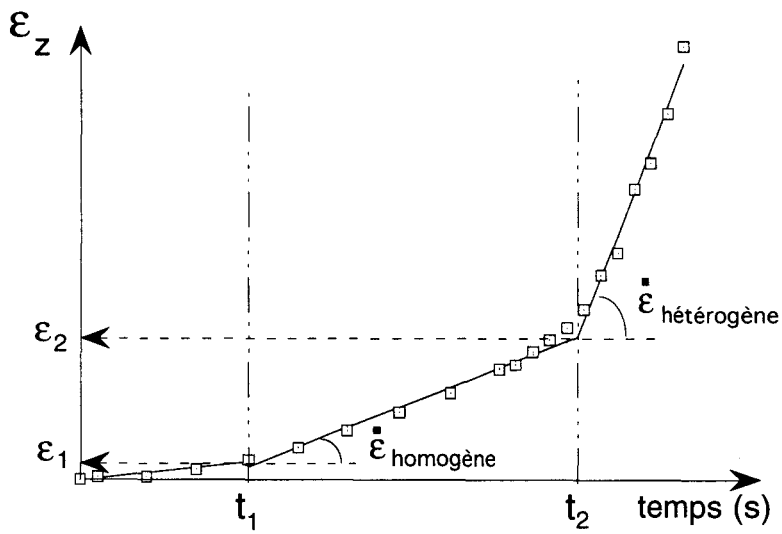
Il est à noter que cette décomposition additive de  $\sigma$  en deux contraintes justifie le choix des éléments de Kelvin-Voigt pour décrire chaque processus de déformation dans le modèle analogique proposé précédemment .

*b- Détermination de la contrainte au seuil d'écoulement et de la vitesse de déformation des deux processus de déformation.*

Les processus homogène et hétérogène interviennent simultanément dans les deux domaines de déformation comme nous l'avons souligné dans le paragraphe 1-3 de ce chapitre. Toutefois, en première approximation, on peut négliger la contribution du processus hétérogène dans le domaine homogène. En effet, le processus hétérogène intervient à très faible vitesse par rapport au processus homogène. Pour des considérations analogues, le processus homogène est négligeable dans le stade de formation de la striction. Ainsi, pour chaque essai à vitesse de traverse imposée, les valeurs

de  $\dot{\epsilon}_p$  de chaque processus sont déterminées à partir des vitesses de déformation mesurées dans chacun des deux domaines de déformation, et les valeurs de  $\sigma_y$  à partir des contraintes vraies correspondant aux

changements de régime. La Figure VI-14 schématise la procédure utilisée. La variation de  $\epsilon_z$  en fonction du temps, dans chacun des deux domaines de déformation plastique est quasi-linéaire, ce qui permet d'attribuer une vitesse vraie constante à chacun des deux régimes.



□ Points expérimentaux

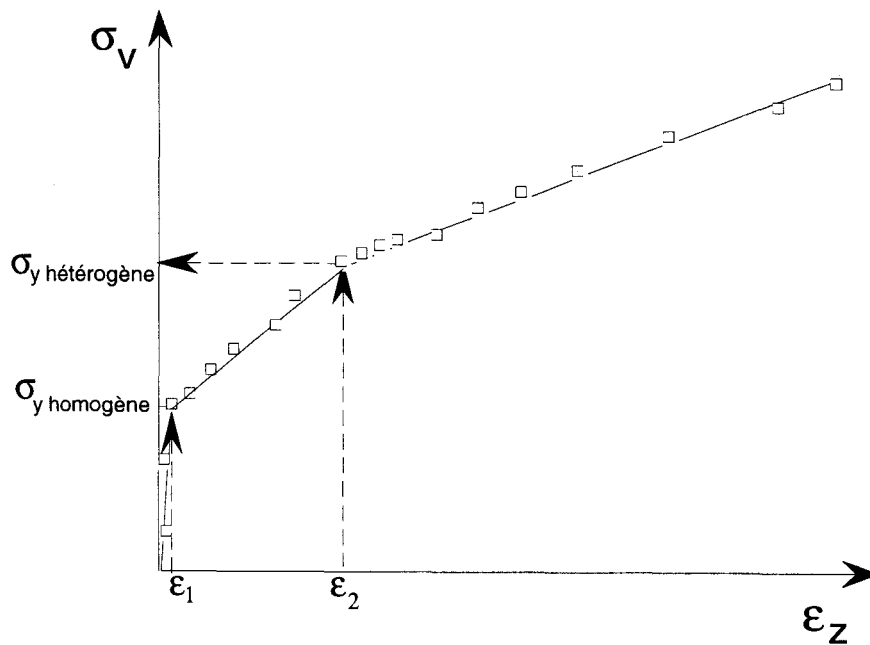


Figure VI-14: Méthode de détermination de  $\epsilon_p$  et de  $\sigma_y$  pour chaque mécanisme.

*c- Résultats*

Les Figures VI-15 et VI-16 représentent, à différentes températures, la variation de  $\sigma_y$  (MPa) en fonction de  $\dot{\epsilon}_p$  pour les deux régimes de déformation, dans le cas des trois matériaux étudiés.

On observe, à vitesse de déformation vraie constante, une diminution de  $\sigma_y$  (MPa) lorsque la température augmente pour les deux régimes de déformation. Ceci révèle la chute de la contrainte effective lorsque la température augmente. Ce résultat s'explique non seulement par la chute du module de cisaillement avec la température mais aussi par l'augmentation de l'agitation thermique qui facilite la propagation des défauts.

Par ailleurs, les Figures VI-15 et VI-16 montrent que la dépendance de la contrainte au seuil d'écoulement avec la cristallinité est plus importante pour le régime homogène que pour le régime hétérogène. A titre indicatif, à 60°C, pour  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , la contrainte au seuil d'écoulement du régime homogène est estimée à 12 MPa pour le PE-2, 7 MPa pour le PE-4 et 3 MPa pour le PE-6 alors que pour le régime hétérogène,  $\sigma_y$  est d'environ 16 MPa pour le PE-2 et de 15 MPa pour le PE-4. Par conséquent, le processus associé au régime hétérogène semble moins dépendant de la cristallinité que le processus associé au régime homogène. L'approche théorique développée dans le chapitre VII pour rendre compte de la plasticité permet d'expliquer cette observation.

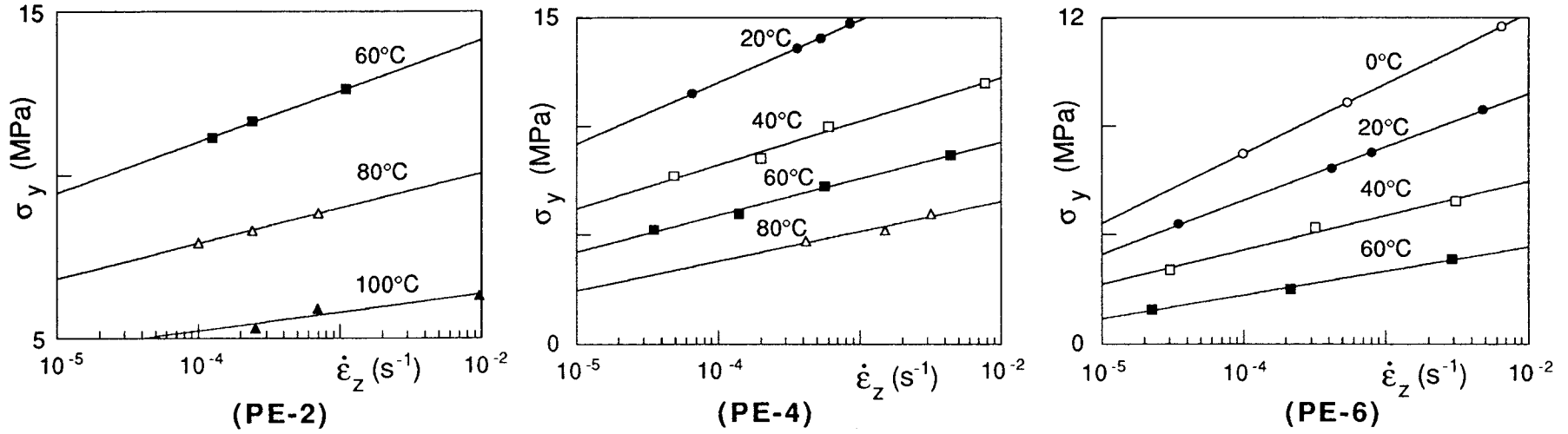


Figure VI-15: Variation de  $\sigma_y$  (MPa) en fonction de  $\dot{\epsilon}_p$  à différentes températures pour le régime homogène.

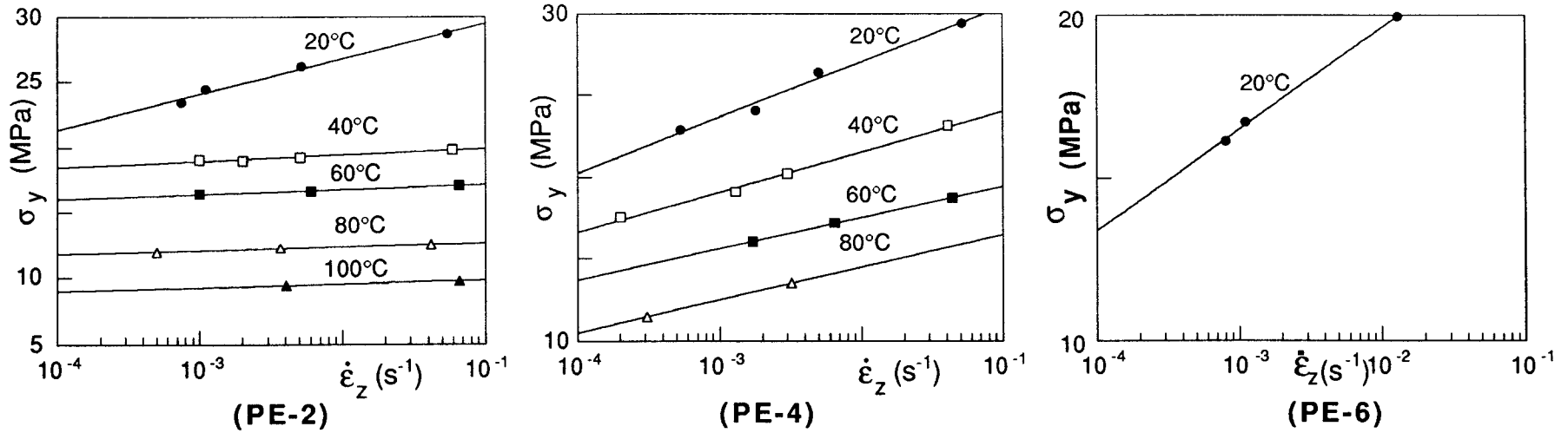


Figure VI-16: Variation de  $\sigma_y$  (MPa) en fonction de  $\dot{\epsilon}_p$  à différentes températures pour le régime hétérogène.

Les Figures VI-17 et VI-18 illustrent les variations des paramètres d'activation thermique pour chacun des processus associés aux 2 régimes de déformation. Ces paramètres sont calculés à partir des équations [Eq.VI-1] et [Eq. VI-2]. Mise à part l'augmentation systématique de  $V_0$  et  $\Delta H_0$  avec la température, les résultats obtenus sont assez dispersés et ne permettent pas de dégager des caractéristiques uniques pour les deux mécanismes de déformation. En effet, dans le cas du PE-2, les paramètres d'activation thermique du processus hétérogène sont relativement importants comparés à ceux du processus homogène. Au contraire, les processus de déformation dans le cas du PE-4 présentent des paramètres d'activation thermique peu différents, inférieurs à ceux du PE-2.

L'incohérence apparente des résultats expérimentaux suggère que l'hypothèse estimant les mécanismes de déformation totalement séparés (cf. § VI-1-6 b) est plus ou moins vérifiée suivant le matériau et le domaine de déformation considéré. En effet, dans le cas du PE-4, la similitude des paramètres d'activation thermique déterminés dans les 2 régimes de déformation indique que chacun des deux mécanismes de déformation intervient de façon non négligeable dans les 2 domaines de déformation. De même, les valeurs importantes de  $\Delta H$  relatives au mécanisme homogène dans le cas du PE-2 révèlent la participation non négligeable du processus hétérogène dans le régime de déformation homogène. Compte tenu de ses considérations, il semble, par conséquent, plus approprié de caractériser l'activation thermique du processus hétérogène à partir du régime de déformation hétérogène du PE-2 et celle du processus homogène à partir du régime de déformation homogène du PE-6.

Les valeurs importantes des paramètres d'activation thermique relatives au processus hétérogène, i.e.  $\Delta V \approx 40 \text{ nm}^3$  et  $\Delta H \approx 1200 \text{ kJ/mol}$ , montrent que ce processus est peu thermiquement activé, comparé au processus homogène, comme cela a été proposé dans l'interprétation des changements de régime du § VI-1-3.

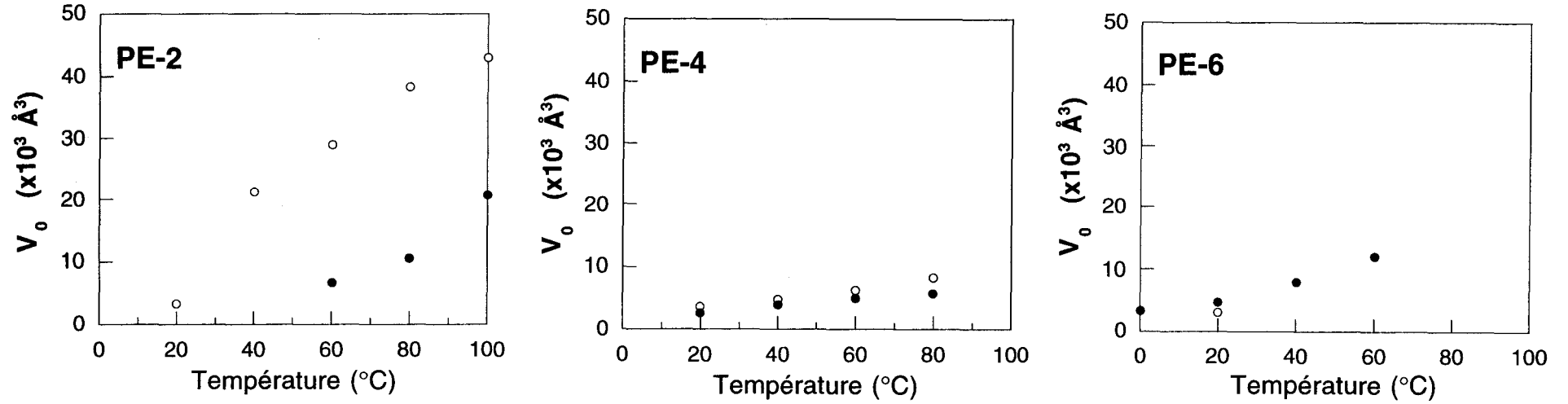


Figure VI-17: Variation des volumes d'activation en fonction de la température, pour les 3 matériaux étudiés

● : Processus homogène

○ : Processus hétérogène

104

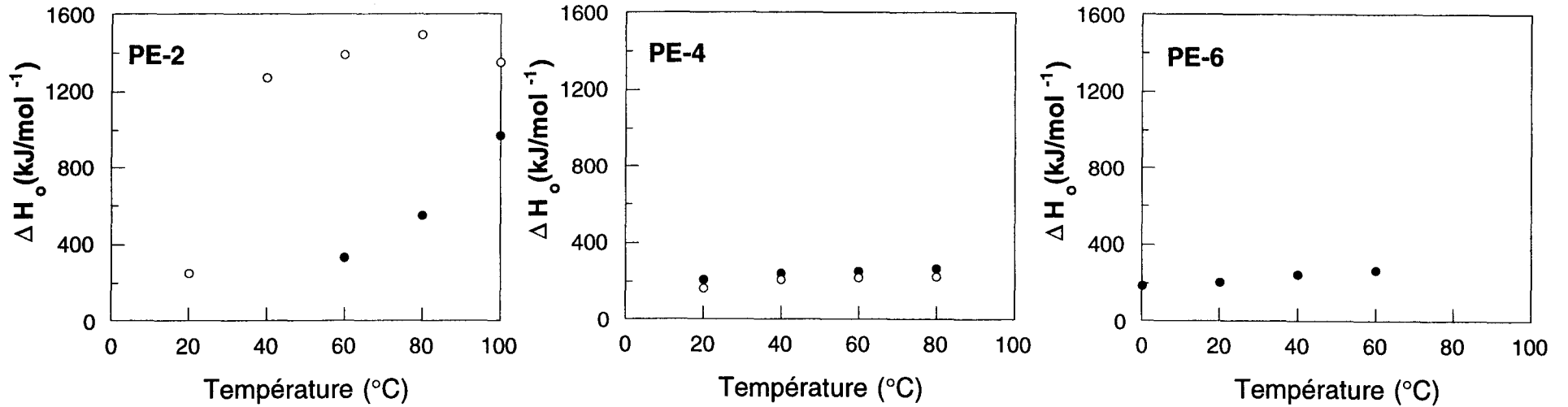


Figure VI-18: Variation des énergies d'activation en fonction de la température, pour les 3 matériaux étudiés

● : Processus homogène

○ : Processus hétérogène

### VI-1-7- Etude de la consolidation des mécanismes de déformation

Le taux de consolidation vrai,  $\gamma$ , défini par le rapport  $\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \lambda}$  (cf. § V-1-5) atténue considérablement les variations de la pente  $\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}$  observées sur les courbes expérimentales contrainte vraie-déformation vraie. Cette différence est essentiellement due à l'effet de dilatation de l'échelle logarithmique pour les faibles déformations et l'effet de compression pour les déformations élevées. Aussi, avons-nous utilisé un coefficient de durcissement expérimental  $K$  défini directement à partir de la pente  $\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}$  des courbes contrainte vraie-déformation vraie.

#### *a- Variation de la consolidation avec le mécanisme de déformation.*

Les Figures VI-6-b, VI-8-b, VI-10-b et VI-11-b montrent clairement que le durcissement lié au mécanisme homogène est supérieure à celui du mécanisme hétérogène. Ce résultat signifie que la variation de la contrainte interne avec la déformation est différente c'est à dire que l'effet de réseau diffère selon le mécanisme de déformation.

Le mécanisme de déformation homogène correspondant à un glissement cristallin homogène (cf. modèle structural § VI-1-5) sollicite un nombre important de boucles de repliements très courtes. Ces dernières constituent un réseau de très faible masse molaire moyenne entre enchevêtrements, i.e. un réseau de grande densité de noeuds physiques. En effet, les points d'ancrage des boucles de repliements à la surface des lamelles constituent des noeuds physiques permanents dans le contexte du glissement homogène. Ainsi, ces chaînes adoptent très rapidement un comportement de type Langevin ce qui explique la valeur élevée du taux de durcissement.

Le mécanisme hétérogène correspondant au glissement cristallin localisé est accompagné d'un dépliage de chaînes. Ces chaînes, une fois dépliées, sont équivalentes à la déformation d'un réseau de forte masse molaire entre enchevêtrement dont le comportement est plutôt de type gaussien. Les points d'ancrage des boucles de repliement ne représentent que des noeuds physiques labiles dans le contexte du glissement localisé,



i.e. seuls les enchevêtrements des chaînes dans la phase amorphe sont capables d'agir comme des noeuds permanents. Aussi, le durcissement lié au mécanisme hétérogène est-il beaucoup plus faible que le précédent.

Il est à noter que l'augmentation de la contrainte vraie avec la déformation favorise la mise en jeu progressive de systèmes de glissement qui n'ont pas la plus faible cission critique. Par ailleurs, la variation du durcissement ainsi constatée entre les deux mécanismes de déformation justifie la différence de raideur des ressorts de type caoutchoutique postulée dans le modèle analogique du §VI-1-4.

*b- Variation de la consolidation avec les matériaux*

Le Tableau VI-1 représente les valeurs des consolidations apparentes de chaque mécanisme dans le cas du PE-2 et du PE-4 déformés à 80°C. On constate que les consolidations augmentent lorsque la cristallinité diminue. Ce résultat suggère, par conséquent, que la densité d'enchevêtrements croît lorsque la cristallinité diminue. Ceci est conforme aux observations réalisées par ailleurs qui révèlent la décroissance de l'étirabilité des copolymères avec la cristallinité par suite d'une augmentation de la densité d'enchevêtrement [47].

	$K_{\text{homogène}}$	$K_{\text{hétérogène}}$
<b>PE-2</b>	8	4
<b>PE-4</b>	10.5	7

Tableau VI-1: Coefficient de durcissement expérimental des régimes de déformation homogène et hétérogène pour le PE-2 et le PE-4, à 80°C et à 0.5 mm/min.

*c - Variation de la consolidation avec la température*

Le durcissement de chaque mécanisme de déformation diminue lorsque la température augmente (Figure VI-19). Ce phénomène ne peut pas s'expliquer par un effet de réseau qui, au contraire, devrait augmenter avec la température. Cette variation du durcissement suggère, par conséquent, que la déformation plastique du matériau s'accompagne d'une diffusion des chaînes macromoléculaires liée à l'augmentation de la mobilité moléculaire avec la température. Dans cette hypothèse, le caractère permanent ou labile des points d'ancrage des boucles de repliements sous contrainte pourrait alors évoluer avec la température. Le fluage bien connu des PE de haute cristallinité est un élément qui milite dans ce sens.

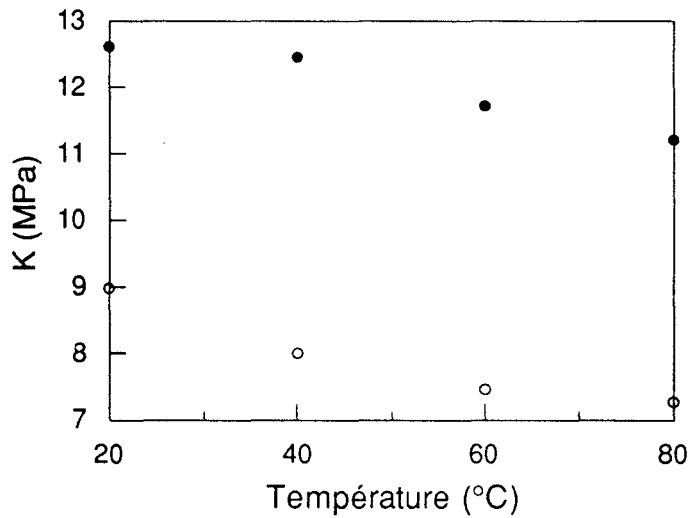


Figure VI-19: Variations des taux de durcissement,  $K$ , en fonction de la température dans le cas du PE-4 déformé à 0.5 mm/min:  
 ●:  $K_{\text{homogène}}$       ○:  $K_{\text{hétérogène}}$

## VI-2- ASPECTS STRUCTURAUX DES MECANISMES DE DEFORMATION

Les mécanismes de déformation sont caractérisés structurellement par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Les mesures sont réalisées en fonction du taux de déformation sur des échantillons étirés jusqu'au stade de stabilisation de la striction. Les taux d'étirage mesurés *a posteriori* le long du profil de la striction correspondent aux déformations plastiques vraies. En effet, on peut estimer que les déformations élastiques et viscoélastiques sont entièrement recouvertes dans les échantillons déchargés depuis plusieurs jours.

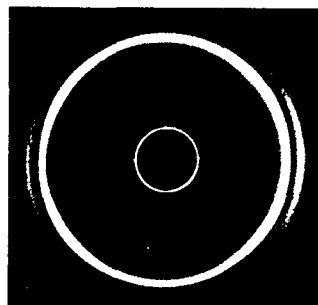
### VI-2-1- Caractérisation des mécanismes de déformation par diffraction des rayons X

La Figure VI-20 représente les clichés de diffraction des RX enregistrés aux petits et aux grands angles en fonction du taux d'étirage, dans le cas du PE-4 déformé à 20°C, à 0.5 mm/min.

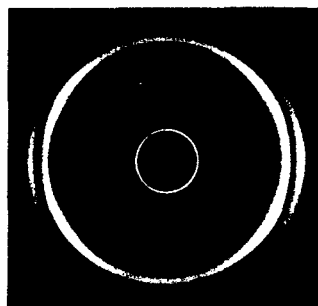
Dans le domaine de déformation,  $0.2 < \varepsilon_z < 0.8$ , la diffraction des RX aux petits angles tend à se concentrer vers l'équateur indiquant que les lamelles pivotent vers la direction d'étirage.

Entre  $0.8 < \varepsilon_z < 2.0$ , on remarque l'établissement progressif de 4 taches de diffraction qui révèle une orientation préférentielle oblique des lamelles par rapport à l'axe de sollicitation. La mesure de l'angle entre les taches de diffraction et l'axe de sollicitation à  $\varepsilon_z \approx 1.3$  indique que la normale aux surfaces des lamelles cristallines est à  $51 \pm 1^\circ$  de l'axe d'étirage. Par ailleurs, la position équatoriale de la raie (200) sur les clichés de diffraction aux grands angles montre que l'axe a tend à s'orienter perpendiculairement à l'axe d'étirage: les plans (100) parallèles à l'axe de sollicitation ont de ce fait une cission nulle (cf. §V-II). L'axe c tend à s'orienter obliquement par rapport à l'axe de sollicitation comme en témoignent les 4 taches de diffraction (110). Ce phénomène résulte de l'orientation des plans (010) qui s'inclinent par rapport à l'axe de sollicitation pour des raisons de cission résolue optimale. L'angle entre l'axe des chaînes et l'axe d'étirage, déterminé à partir des relations de Wilchinsky (cf. §II-2-2-1), est estimé à  $33^\circ \pm 1^\circ$  à  $\varepsilon_z \approx 1.3$ . Compte tenu de l'orientation de la normale aux surfaces des lamelles par rapport à

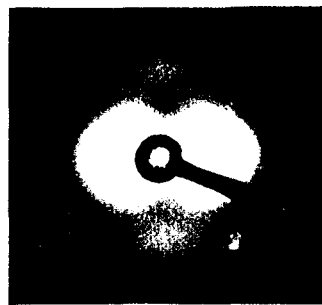
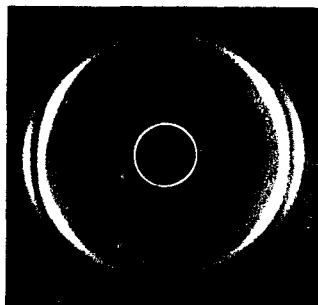
$\epsilon_z=0.2$



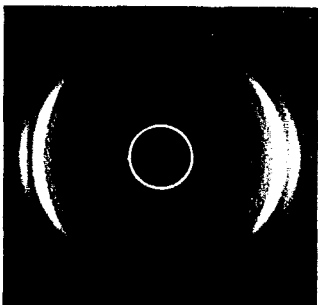
$\epsilon_z=0.4$



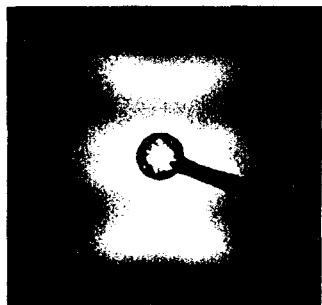
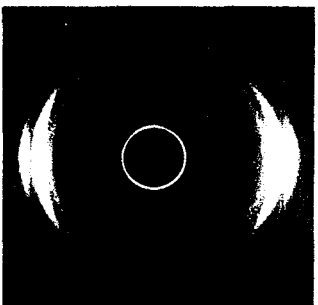
$\epsilon_z=0.8$



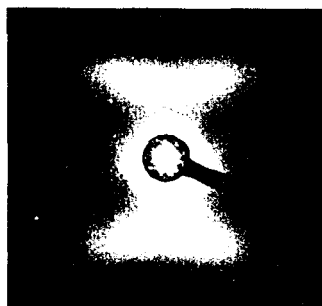
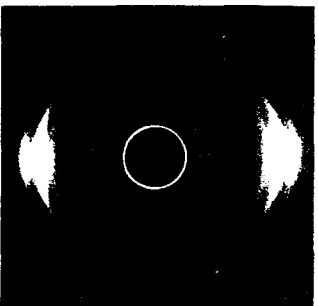
$\epsilon_z=1.3$



$\epsilon_z=2.0$



$\epsilon_z=3.0$



l'axe d'étirage, ce résultat montre qu'un cisaillement des chaînes dans les plans (010) a eu lieu dans le domaine  $0.8 < \varepsilon_z < 2.0$  correspondant au domaine de déformation homogène. En effet, l'axe des chaînes est à  $108 \pm 2^\circ$  de la surface des cristaux. Ceci est en parfait accord avec le modèle structural des mécanismes de déformation ébauché au § VI-1-5 qui associe le régime de déformation homogène à un cisaillement des lamelles cristallines.

L'activation du glissement dans les plans (010) au détriment des plans (100) qui sont pourtant plus complaisants souligne le rôle essentiel de la rotation des lamelles cristallines. Il est plus facile de faire tourner les lamelles autour de l'axe **b** en raison de la dimension beaucoup plus faible des plans (010) comparé à celle des plans (100) (plans de croissance des lamelles cristallines). Aussi, l'orientation des axes cristallographiques est initialement d'origine morphologique. Le chemin de déformation plastique d'énergie minimum ne se détermine qu'après une étape de réorganisation structurale des cristaux.

Il est à noter que dès le stade de déformation  $\varepsilon_z=0.4$ , on assiste à l'apparition d'une diffraction méridionale sur les clichés SAXS. Cette observation révèle un début de fragmentation qui accompagne le mécanisme de déformation hétérogène. Ceci est en parfait accord avec l'analyse mécanique précédente qui suggère la contribution des deux mécanismes dans les deux régimes de déformations pour le PE-4.

Le renforcement de l'intensité des taches méridionales avec la déformation croissante, i.e.  $\varepsilon_z > 0.8$ , révèle l'augmentation de la contribution du mécanisme hétérogène. A  $\varepsilon_z \approx 3.3$ , l'ensemble du matériau est transformé en structure fibrillaire. Le cliché correspondant montre que la diffraction méridionale est composée de 4 taches. Ce résultat suggère que la structure fibrillaire obtenue est constituée de blocs cristallins cisailés, comme le montre le schéma de la Figure VI-21-a.

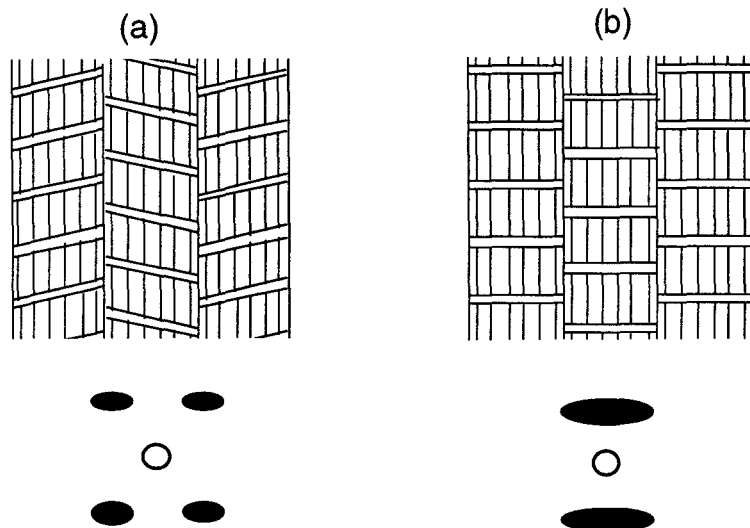


Figure VI-21: Structures fibrillaires et diagrammes de diffraction des RX aux petits angles correspondants

Dans le cas du PE-2, les clichés de diffraction aux petits angles ne permettent pas de distinguer, aux faibles déformations, le cisaillement homogène du glissement de blocs en raison de la superposition d'une forte diffraction équatoriale due aux microvides interfibrillaires qui masque en partie la diffraction des lamelles cristallines. Toutefois, sa présence accrédite, par la même occasion, le phénomène de séparation de blocs.

Le cliché SAXS correspondant à la structure fibrillaire à  $\epsilon_z \approx 5.0$  (Figure VI-22-a) montre une diffraction méridionale de 2 taches qui indique clairement l'absence de cisaillement des blocs cristallins, comme schématisé sur la Figure VI-21-b. Ceci suggère que la contribution du mécanisme de cisaillement est très faible pour ce matériau dans les conditions de sollicitation imposées ce qui conforte les résultats établis lors de l'étude mécanique précédente.

Le PE-6 ne permet pas non plus une étude fine de l'évolution des clichés SAXS en raison de la nature très diffuse de la diffraction liée à la large distribution de l'épaisseur des lamelles cristallines. Néanmoins, le cliché SAXS à  $\epsilon_z \approx 4.0$  (Figure VI-22-b) correspondant à la structure fibrillaire montre une diffraction méridionale de 4 taches caractéristique d'une structure à blocs cisailés (cf. Figure VI-21-a).

En résumé, les résultats obtenus par diffraction des RX sont en parfait accord avec l'étude mécanique précédente et confortent l'ébauche du modèle structural du §VI-1-5.

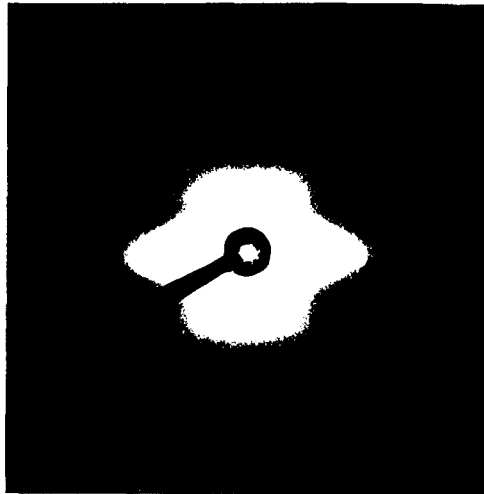


Figure VI-22-a: Cliché de diffraction des RX aux petits angles du PE-2 déformé à  $\epsilon_z \approx 5.0$ , à 20°C.



Figure VI-22-b: Cliché de diffraction des RX aux petits angles du PE-6 déformé à  $\epsilon_z \approx 4.0$ , à 20°C.

### VI-2-2- Caractérisation des mécanismes de déformation par spectroscopie infrarouge

Afin d'améliorer la connaissance des processus de déformation, une analyse des modifications conformationnelles des chaînes éthyléniques est réalisée par microscopie infrarouge en fonction de l'étirage. La Figure VI-23 illustre les variations des absorbances réduites,  $A^*$ , relatives aux bandes situées à 1080, 1303, 1352, 1368, 1894 et 2016  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la déformation, dans le cas du PE-4 déformé à 20°C. L'attribution des différentes raies est spécifiée dans le Tableau II-2 (cf. § II-2-2).

Dans les premiers stades de déformation, i.e.  $\varepsilon_z < 2$ , on constate que les concentrations des conformations *gtg*, *gg* et *gtg'* augmentent dans la phase amorphe comme en témoignent les accroissements des absorbances réduites des bandes à 1303, 1352 et 1368  $\text{cm}^{-1}$  (cf. Figure VI-23-a). On observe également une augmentation des conformations *trans* totales indiquée par la croissance de l'absorbance réduite de la bande à 2016  $\text{cm}^{-1}$ . Par ailleurs, la chute de l'absorbance réduite de la bande à 1894  $\text{cm}^{-1}$  révèle une diminution des conformations *trans* dans la phase cristalline. Par conséquent, la variation de l'absorbance de la bande à 2016  $\text{cm}^{-1}$  est due à l'augmentation des conformations *trans* dans la phase amorphe. D'autre part, on note que le nombre total des conformations dans la phase amorphe est constant, l'absorbance de la bande à 1080  $\text{cm}^{-1}$  n'évoluant pas avec la déformation.

Ces observations indiquent qu'une partie des conformations *g* isolées disparaissent progressivement dans la phase amorphe déformée au profit des conformations *trans* dont l'augmentation a été souligné au-dessus. Ceci indique que la phase amorphe demeure partiellement contrainte après décharge du matériau déformé plastiquement dans le stade homogène. Au vu des phénomènes d'orientation observés dans l'étude par diffraction X, il est aisé d'imaginer que la rotation des lamelles cristallines entraîne un glissement interlamellaire accompagnée d'une extension des chaînes amorphes notamment les chaînes liées intercristallines. Ce glissement est partiellement conservé dans le matériau déchargé en raison de la gêne stérique entre les lamelles de grandes dimensions qui ne permet pas une relaxation complète des chaînes amorphes.



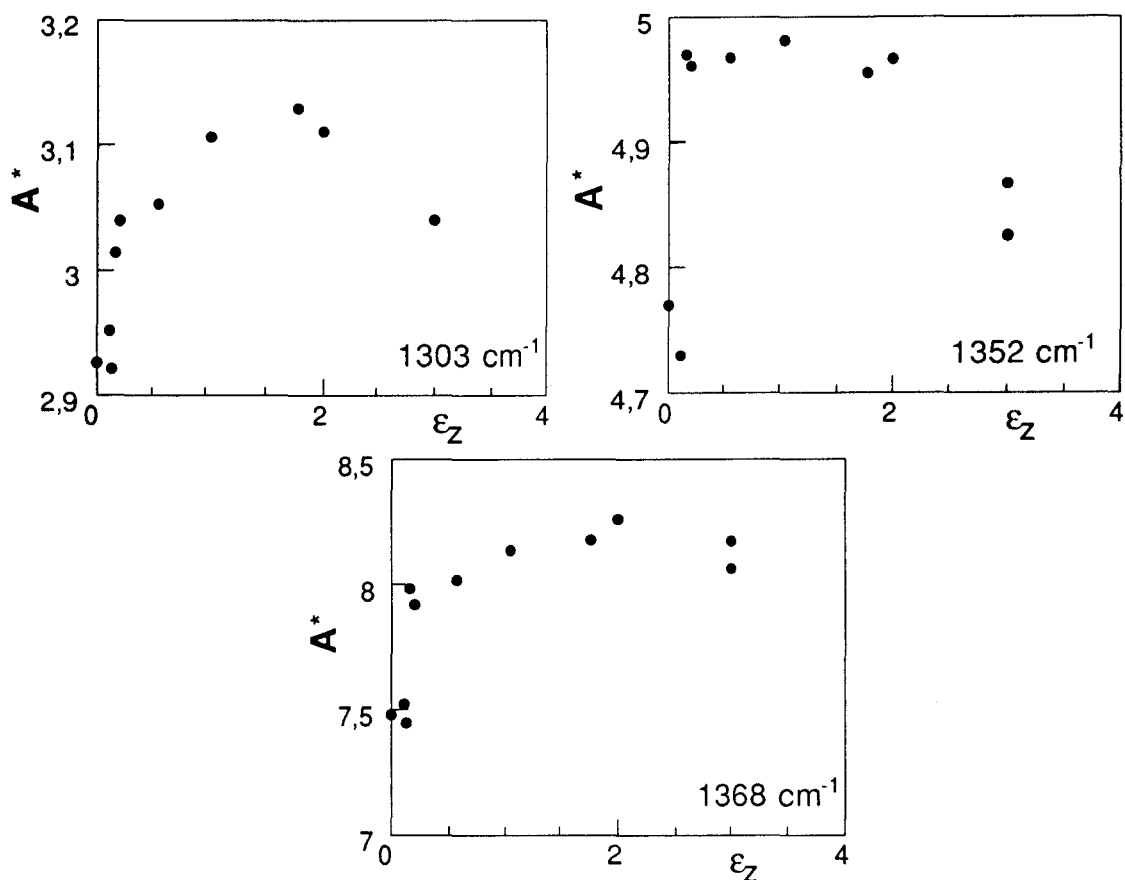


Figure VI-23-a: Variation de l'absorbance réduite des bandes à 1303, 1352, 1368  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de l'étrirage, dans le cas du PE-4 déformé à 20°C.

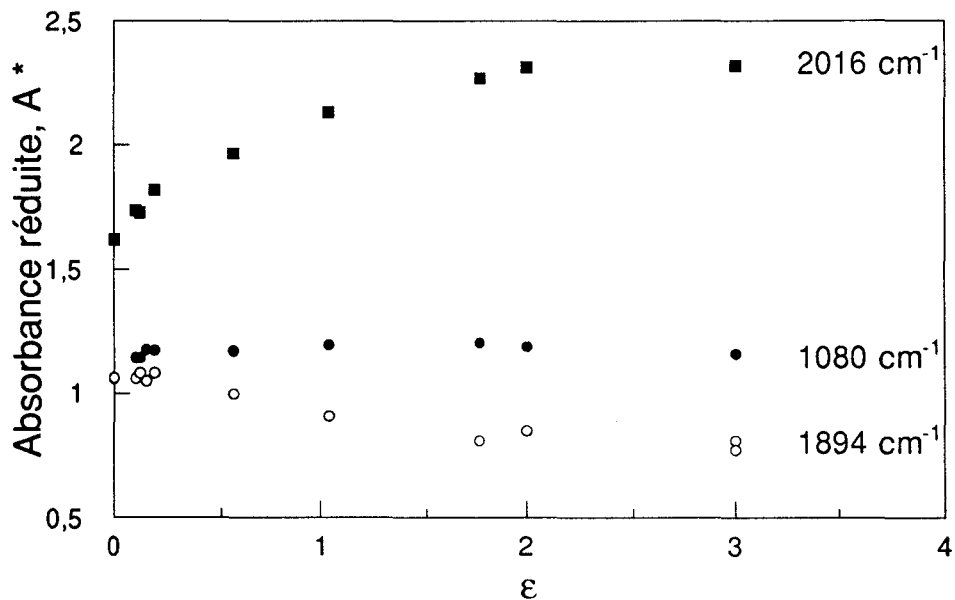


Figure VI-23-b: Variation de l'absorbance réduite des bandes à 1080, 1894, 2016  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de l'étrirage, dans le cas du PE-4 déformé à 20°C.

Par ailleurs, l'augmentation des conformations  $gg$ ,  $gtg$  et  $gtg'$  révèle la présence de contraintes topologiques qui favorisent les formes associées de conformations  $g$  à l'intérieur des chaînes amorphes. La Figure VI-24 représente ces contraintes topologiques.

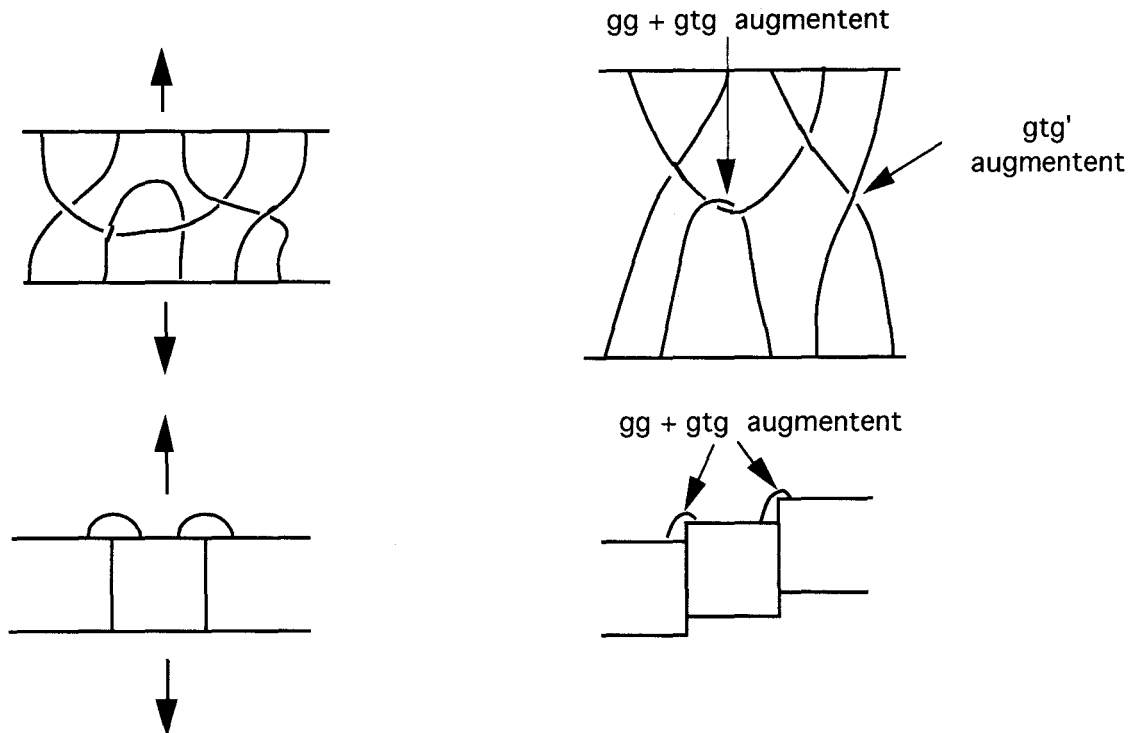


Figure VI-24: Représentation des contraintes topologiques dans la phase amorphe

Les conformations  $gg$  et  $gtg$ , très défavorables du point de vue énergétique, sont particulièrement concentrées dans les boucles de repliements courtes en raison de leur caractère extrêmement contraint. La concentration accrue de ces conformations avec la déformation souligne l'augmentation de contraintes sur les repliements réguliers. Ce phénomène est parfaitement en accord avec un glissement dans la lamelle cristalline. Ceci confirme l'attribution du régime de déformation homogène à un glissement dans les lamelles cristallines.

Les conformations  $gtg'$  qui sont au contraire très dépliées sont vraisemblablement localisées dans les molécules liantes intercristallines. Les enlacements de ces chaînes sont des sites privilégiés de formation de décrochements de chaînes dans l'état contraint (Figure VI-24) ce qui explique l'augmentation des conformations  $gtg'$  avec la déformation dans le domaine de déformation homogène.

Enfin, la chute des conformations *trans* dans la phase cristalline dans le domaine de déformation homogène, indiquée par la diminution de  $A^*$  de la bande à  $1894\text{ cm}^{-1}$  (cf. Figure VI-23-b) n'est pas due à une diminution de la cristallinité. En effet, l'enthalpie de fusion du PE-4 est quasi-constante dans le domaine  $0 < \varepsilon_z < 5$ . Par ailleurs, l'absorbance réduite de la bande à  $1080\text{ cm}^{-1}$  est stable en fonction de l'étirage ce qui confirme l'invariance de la quantité de la phase amorphe. Par conséquent, il est clair que des défauts de plasticité d'origine conformationnelle sont introduits dans les lamelles cristallines par le processus de déformation homogène. Le modèle de dislocations proposé dans le chapitre suivant rend parfaitement compte de ce phénomène en considérant la création de nombreux défauts de torsion de chaîne.

A partir de  $\varepsilon_z=2$ , la Figure VI-23-a montre que les conformations *gtg*, *gg* et *gtg'* dans la phase amorphe diminuent. Cette variation révèle une diminution du nombre de repliements par suite du dépliage de chaînes au niveau des surfaces de fracture des blocs cristallins dans le domaine de déformation hétérogène. Par ailleurs, la concentration des conformations *trans* de la phase cristalline est constante dans ce domaine de déformation. Cela signifie que les défauts conformationnels introduits dans la phase cristalline pendant le domaine de déformation homogène sont conservés dans le domaine de déformation hétérogène.

Par conséquent, les caractéristiques des processus de déformation à l'échelle moléculaire qui émanent de cette étude peuvent être résumés ainsi: les modifications conformationnelles liées au processus de déformation homogène sont conformes au glissement au sein des lamelles cristallines impliquant la création de défauts dans la phase cristalline. Par ailleurs, le processus de déformation hétérogène procède par dépliage des chaînes.

### VI-3- ETUDE DES VARIATIONS DE VOLUME

#### VI-3-1- Evolution de la variation de volume avec les matériaux

La Figure VI-25 illustre les variations de volume,  $\Delta V/V$ , et de  $\epsilon_z$  en fonction du temps pour les trois matériaux déformés à 20°C. On distingue une dispersion des résultats expérimentaux autour de zéro dans le domaine élastique ( $\epsilon_z < 10\%$ ), en particulier dans le cas du PE-2. Cette dispersion est due à la méthode d'extensométrie optique qui est plutôt adaptée à la mesure de grandes déformations et ne permet pas une détermination correcte des variations de volume élastique. Néanmoins, la Figure VI-25 montre clairement que le régime hétérogène est systématiquement accompagné d'une expansion volumique qui peut atteindre des proportions importantes. En effet, le PE-2 présente, dans le stade de formation de la striction, une variation de volume de l'ordre de 20%. Par ailleurs, on observe une plus faible expansion volumique avec la cristallinité décroissante. A titre indicatif, pour  $\epsilon_z=3$ ,  $\Delta V/V$  est de l'ordre de 18% pour le PE-2, 14% pour le PE-4 et 7% pour le PE-6.

L'origine de la variation de volume positive réside dans l'ouverture de microvides interfibrillaires. Il existe des microvides interfibrillaires qui se résorbent une fois la striction établie (cf. § V-1-3) et des microvides en bout de fibrilles qui continuent à se développer pendant le stade de propagation de la striction. Les premiers sont parfaitement mis en évidence par la diffraction des RX aux petits angles. En effet, dans le cas du PE-2, la raie équatoriale observée sur le cliché de la Figure VI-22-a résulte de la différence de densité électronique entre les microfibrilles et les vides interfibrillaires qui, malgré leur résorption, conservent des interfaces de désaccollement entre les fibrilles. Les seconds se résorbent quasi totalement après décharge. Les chaînes liantes, préalablement tendues pendant la déformation relaxent vers une conformation de pelote statistique sous l'effet de la rétraction entropique ce qui rétablit ainsi le contact longitudinal des fibrilles. Il est à noter que la variation de volume positive est liée à la fragmentation des lamelles cristallines qui est le mécanisme de *crazing* dans les polymères semi-cristallins [19].

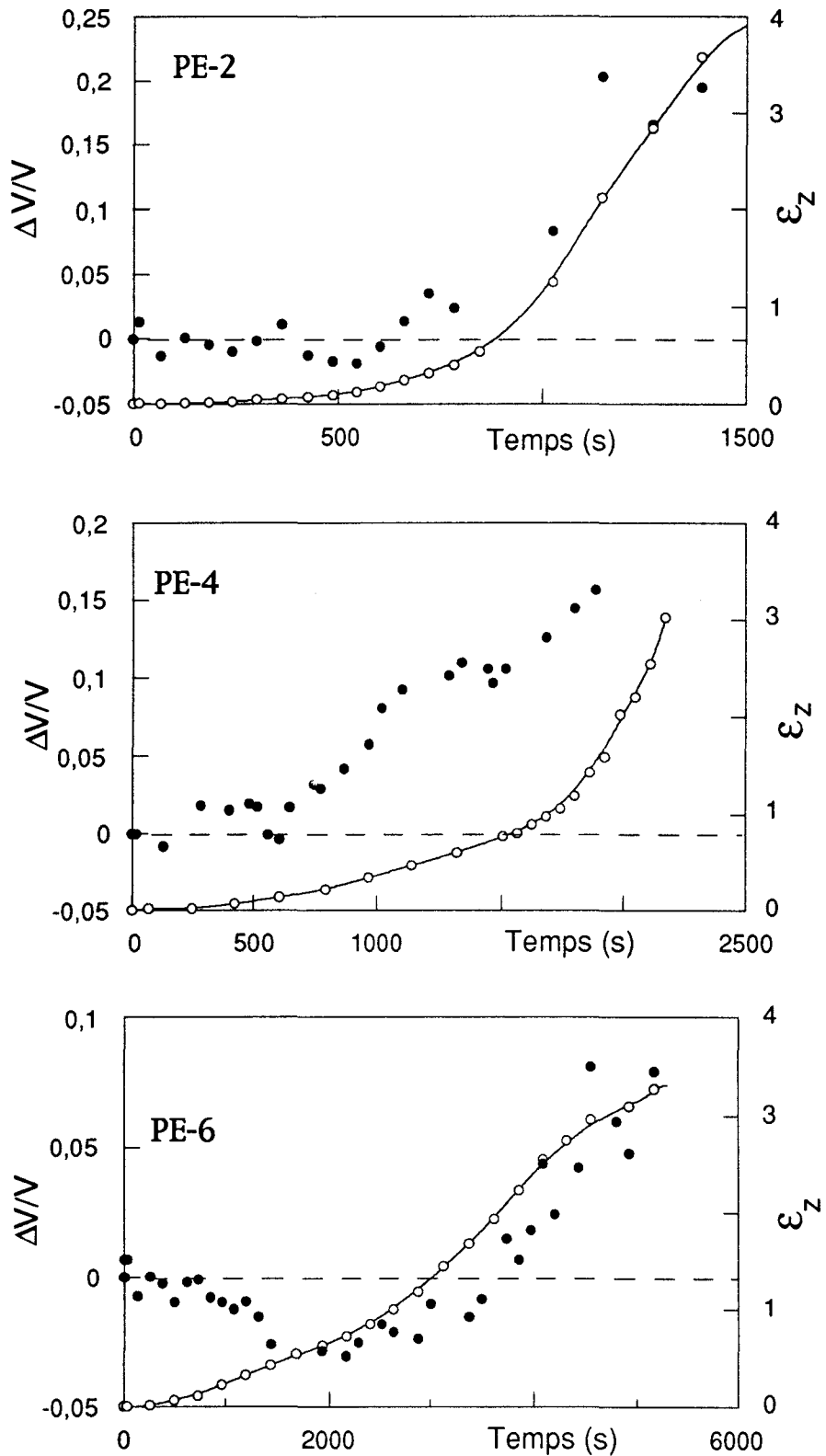


Figure VI-25: Evolution de  $\Delta V/V$  et  $\epsilon_z$  en fonction du temps pour les différents matériaux déformés à 0.5 mm/min, à 20°C.

• :  $\Delta V/V$     ○ :  $\epsilon_z$

La formation des microvides induit également un blanchiment des échantillons (cf. Figure V-10 ). Ce phénomène résulte de la différence d'indice de réfraction de la lumière entre la matière et le vide. Lorsque la cristallinité décroît, le blanchiment des éprouvettes tend à disparaître ce qui semble montrer une diminution du nombre des microvides.

Il est à noter que, suivant le mode de sollicitation, l'ouverture des microvides induits par la fragmentation des lamelles cristallines est plus ou moins facilitée. En effet, en compression, les échantillons ne présentent pas de microcavités [102]. Ceci peut s'expliquer par l'état de contrainte qui s'oppose à l'ouverture des microvides.

La Figure VI-25 révèle, dans le cas du PE-6, un comportement très particulier dans le domaine de déformation plastique homogène, i.e.  $\epsilon_z < 1$ . En effet, il semble qu'un phénomène de densification se produise au sein du matériau comme en témoigne la variation de volume négative de l'ordre de -4% mesurée dans le domaine  $0.1 < \epsilon_z < 1.2$ . Par ailleurs, après décharge rapide à contrainte nulle, on observe un flambage du matériau indiquant un effet de dilatation retardé. Ceci montre la réversibilité du phénomène de densification sous charge à 20 °C dont l'origine sera discutée dans le § VI-3-3.

Contrairement au cas précédent, le PE-4 présente une variation de volume positive dans le domaine homogène. Compte tenu de la contribution non négligeable du processus hétérogène dans le domaine de déformation plastique homogène (cf. § VI-1-6 c), ce résultat suggère que l'ouverture des microvides compense largement le phénomène de densification.

La réduction de l'expansion volumique avec la cristallinité décroissante soulignée précédemment peut s'expliquer par une réduction des microvides et/ou une densification du matériau qui se superpose à l'ouverture des microvides.

**VI-3-2- Evolution de la variation de volume avec la température.**

La Figure VI-26 représente les variations de volume du PE-2 et du PE-6 déformés à 60°C. La comparaison de  $\Delta V/V$  entre 20°C ( Figure VI-25) et 60°C dans le cas du PE-6 montre que le phénomène de densification s'amplifie lorsque la température augmente. Par ailleurs, on observe une diminution de l'expansion volumique dans le cas du PE-2 lorsque la température augmente. En effet, à  $\epsilon_z=2.5$ ,  $\Delta V/V$  décroît d'environ 8% entre 20°C et 60°C. Ce phénomène résulte de la contribution du processus homogène qui augmente avec la température et de la réduction de la formation des microvides. En effet, on constate que le blanchiment des échantillons tend à disparaître lorsque la température croît.

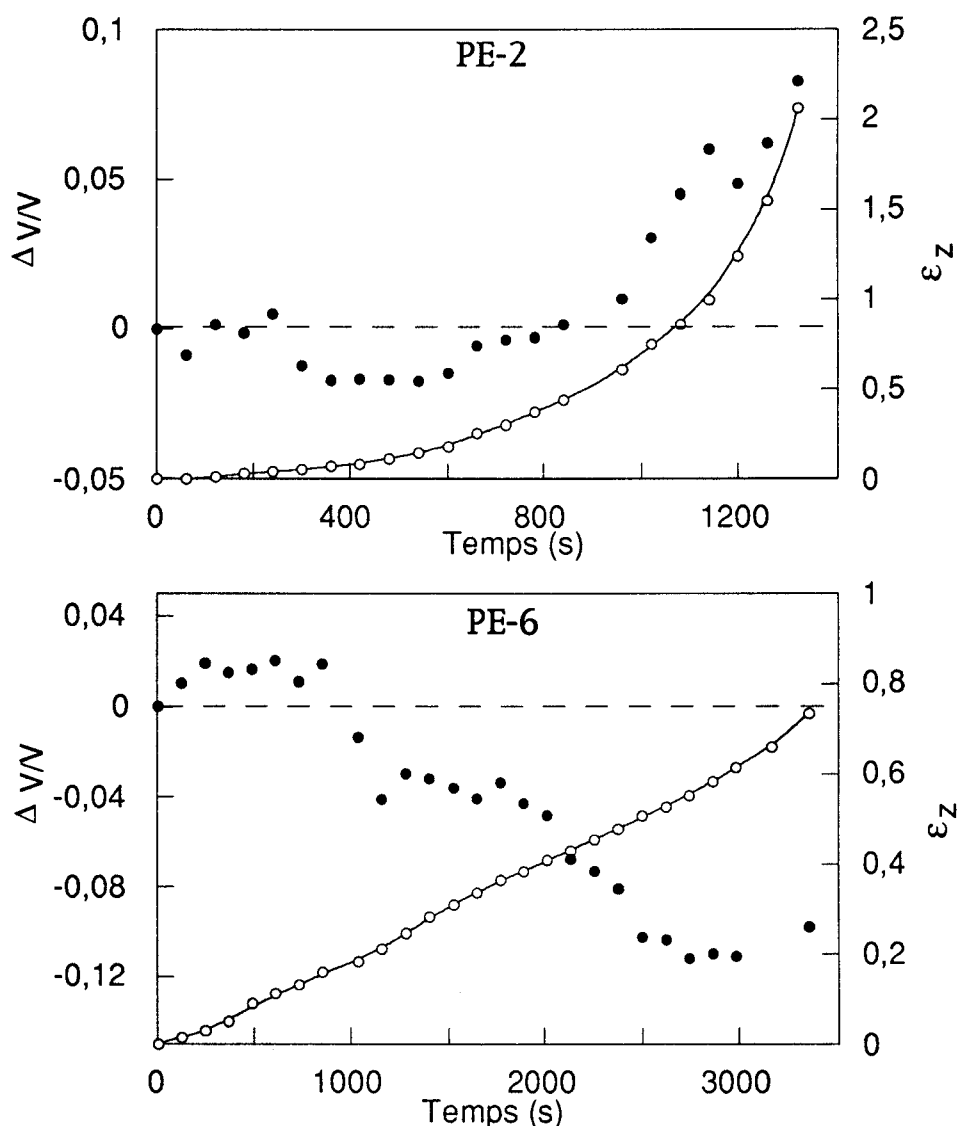


Figure VI-26: Variations de  $\epsilon_z$  et  $\Delta V/V$  en fonction du temps dans le cas du PE-2 et du PE-6 déformés à 60°C, à 0.5 mm/min.

o:  $\epsilon_z$       •:  $\Delta V/V$

## VI-3-3-Analyse mécanique du phénomène de densification

Afin d'approfondir l'origine du phénomène de densification, nous avons mesuré les variations de volume d'un échantillon de PE-6 au cours du traitement décrit ci-dessous:

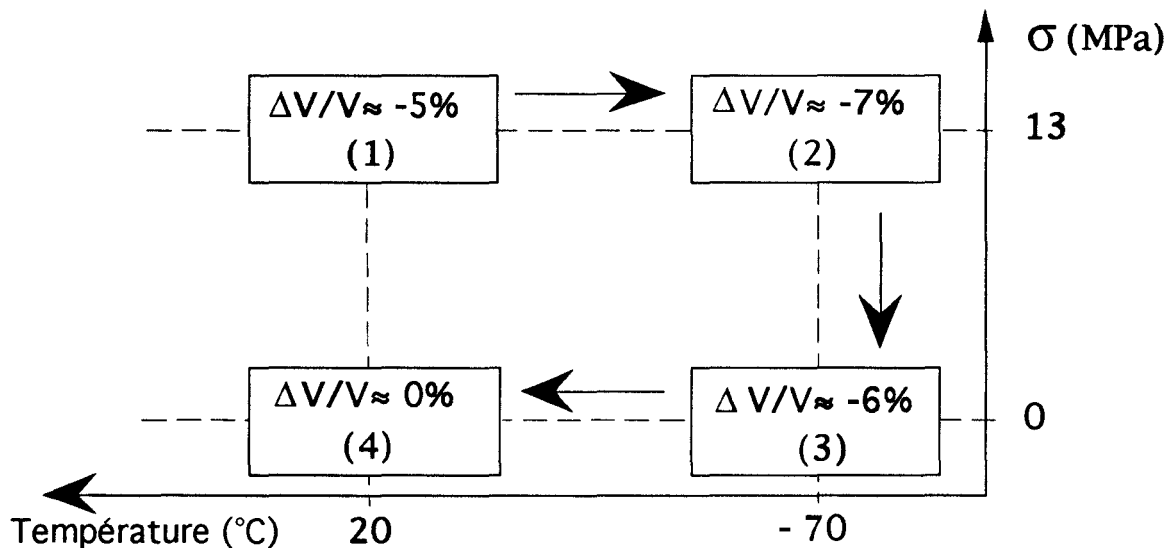


Figure VI-27: Mesures des variations de volume du PE-6 déformé à  $\epsilon_z=1$  à  $20^{\circ}\text{C}$ , à  $0.5\text{ mm/min}$  à différentes températures sous tension puis déchargé.

Le stade (1) est un état déformé à  $20^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $\epsilon_z=1$  équivalent à une contrainte vraie de  $13\text{ MPa}$ . Entre les étapes (1) et (2), l'échantillon est refroidi de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $-70^{\circ}\text{C}$ . La contrainte appliquée est maintenue constante afin de conserver l'état de déformation de l'échantillon. La diminution de volume observée peut être due à la contraction thermique de l'échantillon mais reste dans la marge d'erreur des mesures. Entre les étapes (2) et (3), l'échantillon est déchargé à température constante de  $-70^{\circ}\text{C}$ . On constate alors que la variation de volume négative subsiste dans l'échantillon. Ceci montre que le phénomène de densification n'est pas réversible à  $-70^{\circ}\text{C}$ , c'est à dire au-dessous de la température de la transition  $\beta$  (cf. § IV-1-2). Le passage de (3) à (4) correspond à une augmentation de la température de  $-70^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$  au cours de laquelle la variation de volume est récupérée.

Ces observations montrent que la partie du matériau densifiée met en jeu la transition  $\beta$ . Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, cette transition a été clairement attribuée par Mandelkern à la zone interfaciale située entre le cristal et la phase amorphe [88][103]. Cette zone constitue une phase mésomorphe en raison de la forte orientation parallèle des chaînes à



la sortie du cristal et de la perte du registre cristallographique (cf. § III-1-3). La libération des mobilités moléculaires dans cette phase a donc lieu à plus haute température que dans le reste de la phase amorphe.

Au cours de la déformation, il semble qu'une partie de la phase amorphe se transforme en une phase mésomorphe semblable à celle qui donne lieu à la transition  $\beta$ . Cette transformation induite sous contrainte peut être attribuée à l'effet d'orientation des chaînes amorphes tendues avec la déformation. Par ailleurs, la phase interfaciale mésomorphe, de par ses caractéristiques, a une densité voisine de celle du cristal et par conséquent supérieure à celle de la phase amorphe. Aussi, cette transformation de phase produit-elle une densification du matériau, réversible au-dessus de la température de la transition  $\beta$ .

#### **VI-3-4-Analyse structurale du phénomène de densification**

De nombreux auteurs ont montré que la spectroscopie RAMAN permet une observation directe de la zone interfaciale [56-57][80-81][103-104]. Aussi, afin de confirmer l'origine de la variation de volume négative, avons-nous réalisé une étude par spectroscopie RAMAN d'un film de PE-6 préalablement étiré à  $\epsilon_z=1.5$  à 20°C. Dans ce travail, seul un aspect qualitatif du changement de phase est abordé. En effet, l'étude de modes de vibration très polarisés à l'aide d'un dispositif lui-même polarisé complique considérablement la quantification des phases dans l'échantillon étiré.

Les spectres présentés sur les Figures VI-28 et VI-29 relatifs à l'échantillon étiré non contraint puis chargé à 25 MPa sont enregistrés dans deux directions de polarisation de la radiation incidente afin de tenir compte de la polarisation des différents modes de vibration.

Dans le cas où le polariseur est perpendiculaire à l'axe d'étirage (Figure VI-28), on constate une coïncidence quasi-parfaite entre le spectre de l'échantillon non chargé et celui de l'échantillon contraint.

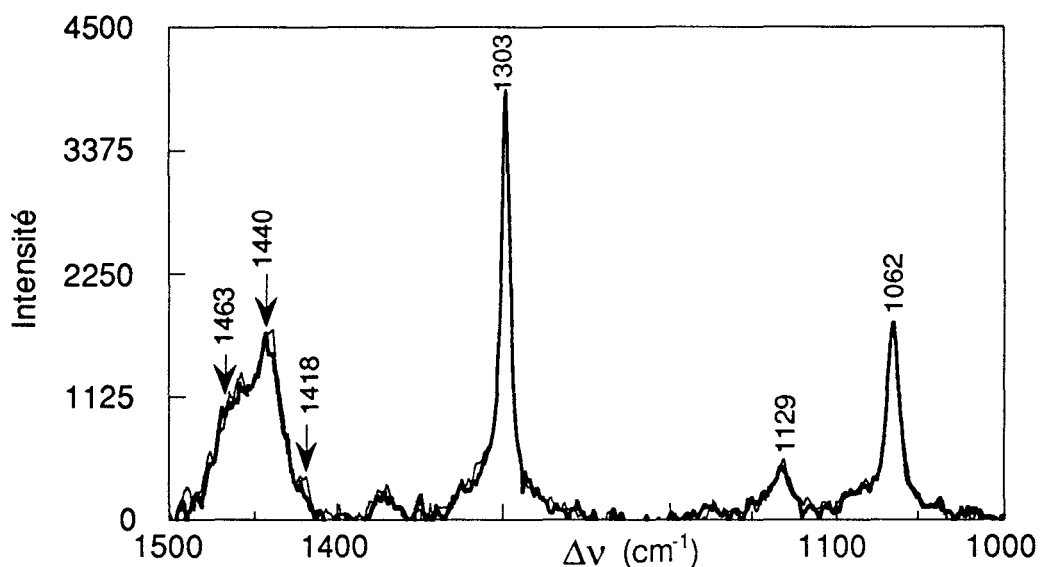


Figure VI-28: Spectre RAMAN du PE-6 déformé à 20°C à  $\epsilon_z=1.5$ - Polariseur  $\perp$  axe d'étirage. — chargé à 25 MPa — déchargé

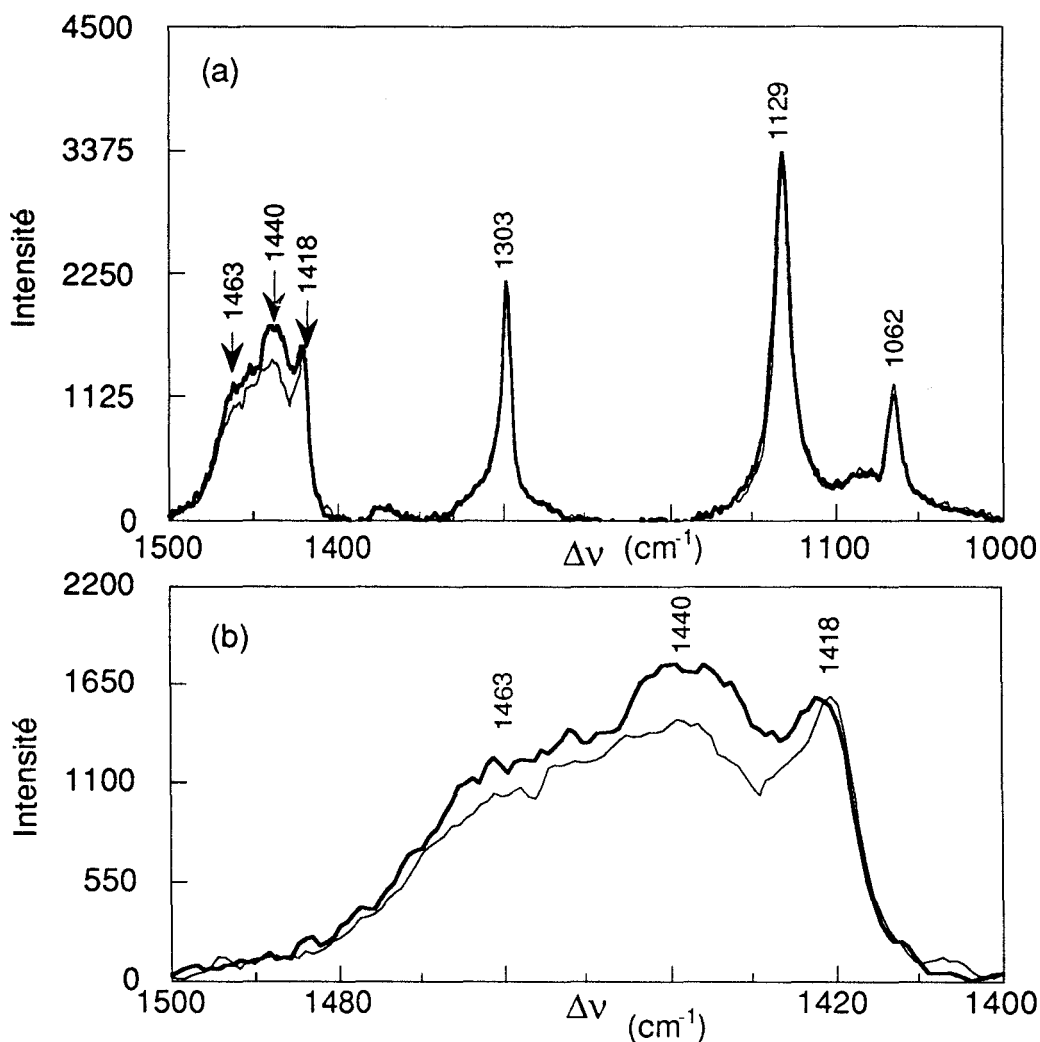


Figure VI-29: Spectre RAMAN du PE-6 déformé à 20°C à  $\epsilon_z=1.5$ - Polariseur parallèle à l'axe d'étirage. — chargé à 25 MPa — déchargé

Dans le cas où le polariseur est parallèle à l'axe d'orientation de l'échantillon (Figure VI-29), une augmentation substantielle de l'intensité de la bande située à  $1440\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration en flexion des groupements  $\text{CH}_2$  de la phase intermédiaire apparaît avec l'effet de charge. Par ailleurs, la bande à  $1418\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la phase cristalline est invariante entre les deux états de charge ce qui indique que le spectre de la phase cristalline n'est pas affectée par la charge. Aussi, l'accroissement de l'intensité à  $1440\text{ cm}^{-1}$  peut-il s'expliquer par une augmentation de la phase intermédiaire. Par conséquent, l'augmentation de la phase intermédiaire lors de la mise en charge de l'échantillon peut être associée à la transformation d'une partie de la phase amorphe en phase intermédiaire comme proposé dans le § précédent.

L'approche mécanique (cf. §VI-3-3) et l'analyse spectroscopique précédente du phénomène de densification convergent vers l'interprétation suivante: la variation de volume négative résulte de la transformation de la phase amorphe en phase mésomorphe analogue à la zone interfaciale. Les chaînes de la phase amorphe s'orientent parallèlement les unes aux autres dans l'axe d'étirage sous l'effet de la contrainte. Les chaînes liantes intercrystallines et les boucles de repliements enchevêtrées sont particulièrement impliquées dans ce processus, les boucles de repliements réguliers ne pouvant y contribuer.

## RESUME

☞ Les études mécaniques et structurales ont montré que la déformation plastique du polyéthylène émane de deux mécanismes de déformation qui interviennent en compétition et non pas en coopération. Leur contribution relative dépend du matériau et des conditions de sollicitation.

☞ Le **mécanisme homogène** résulte d'un cisaillement des lamelles cristallines préférentiellement dans les plans (010). Il est caractérisé par une consolidation élevée et des paramètres d'activation thermique relativement faibles. Ce processus est d'autant plus favorisé que la cristallinité est faible.

☞ Le **mécanisme hétérogène** qui correspond à un glissement localisé au sein des lamelles cristallines est à l'origine du phénomène de striction. Il est caractérisé par une faible consolidation. Ce mécanisme est moins dépendant de la température et de la cristallinité que le précédent. Aussi, lorsqu'il est activé en premier, il reste le mécanisme de déformation préférentiel.

☞ La mesure des variations de volume en fonction de l'étirage et du matériau montre

- une expansion volumique liée au mécanisme hétérogène qui correspond à l'ouverture de microvides interfibrillaires
- un phénomène de densification au sein du matériau qui résulte d'une transformation induite sous contrainte de la phase amorphe en phase intermédiaire.



L'objectif de ce chapitre est de contribuer à une meilleure compréhension de la plasticité des polyéthylènes au-dessus de la température de transition vitreuse. L'étude présentée dans le chapitre VI établit que la déformation plastique des polyéthylènes émane de deux mécanismes fondamentalement différents: l'un homogène, l'autre hétérogène. En outre, les résultats montrent que les deux mécanismes interviennent en compétition et non pas en coopération. Ceci suggère que ces derniers sont localisés dans des régions distinctes au sein des lamelles cristallines et peuvent ainsi opérer indépendamment l'un de l'autre. La phase amorphe, pour sa part, n'offre aucune résistance plastique au-dessus de la température de transition vitreuse.

Parmi les nombreux auteurs qui ont montré l'existence de deux mécanismes de déformation [7][54][98], Takayanagi et ses collaborateurs ont proposé un modèle structural répondant parfaitement aux conclusions de notre étude. Celui-ci repose sur la structure mosaïque des lamelles cristallines mise en évidence par Hosemann (cf. § VI-1-5). Il propose l'existence de deux mécanismes de déformation situés dans deux régions distinctes des lamelles cristallines, comme schématisé sur la Figure VII-1. Le premier mécanisme est un cisaillement des blocs mosaïques ou glissement cristallin homogène. Le second mécanisme est un glissement des blocs mosaïques dans les interfaces de défauts qui correspond à un glissement cristallin hétérogène.

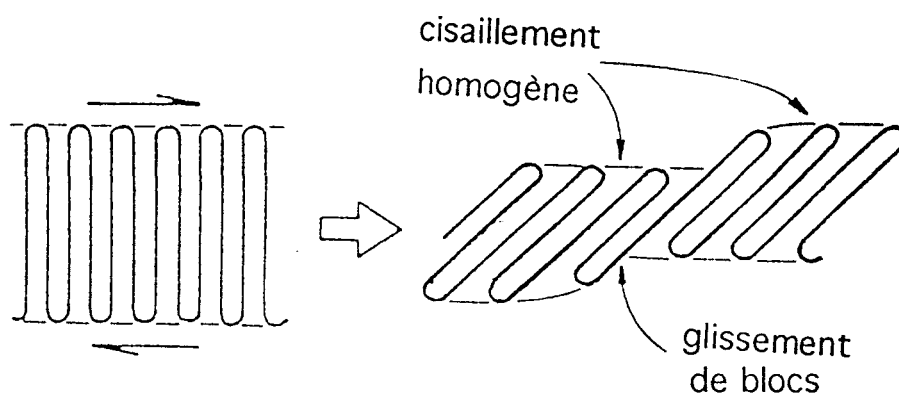


Figure VII-1: Régionalisation des deux mécanismes de déformation

L'approche théorique de la plasticité des polyéthylènes, développée dans ce chapitre, est basée sur le modèle structural de Takayanagi et s'appuie sur des concepts mécaniques de la physique du solide.

### VII-1-MECANISME DE GLISSEMENT CRISTALLIN HOMOGENE

De façon générale, la déformation plastique est un processus thermiquement activé, contrôlé par la germination et la propagation de dislocations. Les dislocations les plus probables sont celles qui ont la plus faible énergie de ligne. Dans le cas du polyéthylène, elles correspondent aux dislocations vis dont le vecteur de Burgers est parallèle à l'axe des chaînes. Les observations en microscopie électronique confirment ces résultats. Petermann et Gleiter [28] ont notamment mis en évidence la présence de ces dislocations vis dans des monocristaux de polyéthylène. De plus, ces auteurs ont montré que ces dislocations vis étaient à l'origine du glissement dans la direction de la chaîne.

La tension de ligne des dislocations vis parallèles à l'axe des chaînes est trop élevée pour permettre leur multiplication sous un champ de contrainte [34]. Compte tenu de la faible épaisseur des lamelles cristallines de l'ordre de 200 Å, Peterson suggère que ces dislocations vis puissent être générées thermiquement à partir de la surface latérale des lamelles cristallines sous l'action d'une contrainte de cisaillement [30]. Un tel processus semble raisonnable dans les cristaux de polyéthylène, étant donné la faible valeur du module de cisaillement dans les plans (hk0). Peterson montre, en outre, que la contrainte de Peierls nécessaire pour propager ces dislocations est plus faible que la contrainte pour les générer. Aussi, il conclut que la plasticité du polyéthylène est un phénomène contrôlé par la génération de dislocations vis.

S'inspirant des travaux de Peterson, Young développe un modèle de plasticité basé sur la génération homogène de dislocations vis parallèles à l'axe des chaînes à partir de la surface latérale des lamelles cristallines [33][105]. Les dislocations se propagent ensuite à travers le cristal dans les plans (hk0). Ce modèle convient, *à priori*, pour décrire l'amorçage du glissement cristallin homogène. En effet, le cisaillement des blocs mosaïques peut être considéré comme le résultat du glissement d'un nombre important de dislocations vis parallèles à l'axe des chaînes. Dans cette hypothèse, la contrainte au seuil d'écoulement du mécanisme homogène est assimilée à la contrainte nécessaire pour engendrer ces dislocations vis.

### VII-1-1-Dislocation vis dans un cristal de polyéthylène

La Figure VII-2 représente une dislocation vis dans un cristal de polyéthylène. Après génération (Figure VII-a), la dislocation vis se propage dans son plan de glissement (Figure VII-2-b) jusqu'à émerger du cristal (Figure VII-2-c).

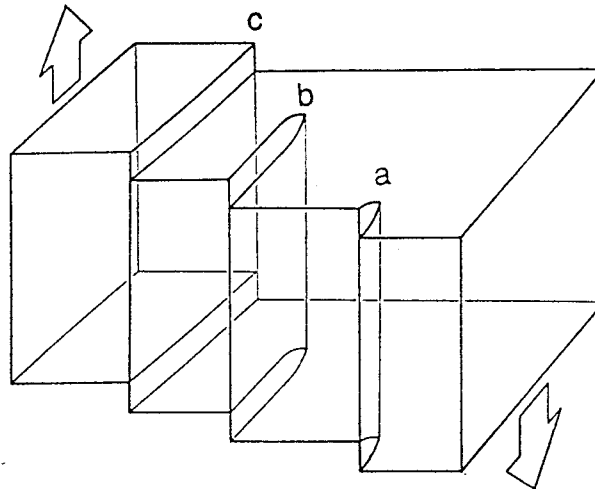


Figure VII-2: Représentation d'une dislocation vis dans un cristal de polyéthylène (a): générée (b): en cours de propagation (c) : propagée.

La Figure VII-3 représente le front de la dislocation dans son plan de glissement. Les rubans parallélépipédiques longitudinaux schématisent les chaînes éthyléniques en conformation zig-zag planaire. Pour des raisons de clarté de la figure, les rubans sont représentés à plat dans les plans de glissement. La disposition réelle dans la maille cristalline du polyéthylène n'altère en rien le raisonnement qui suit.

Après passage de la dislocation, les chaînes sont traduites parallèlement à leur axe, d'une distance  $b$  correspondant au vecteur de Burgers de la dislocation telle que la structure cristalline soit conservée. Afin d'expliquer la translation de la chaîne éthylénique située sur la ligne de dislocation, on considère la formation d'un défaut de torsion de  $180^\circ$  qui se propage le long de la chaîne sous l'action de la contrainte appliquée. Ce processus a pour effet de retourner et de traduire progressivement la chaîne éthylénique d'une distance  $c/2$ . Le point important à souligner est que la chaîne ainsi déplacée se retrouve en registre cristallographique après seulement une translation de la moitié du paramètre cristallin le plus petit, comme schématisé sur la Figure VII-4.



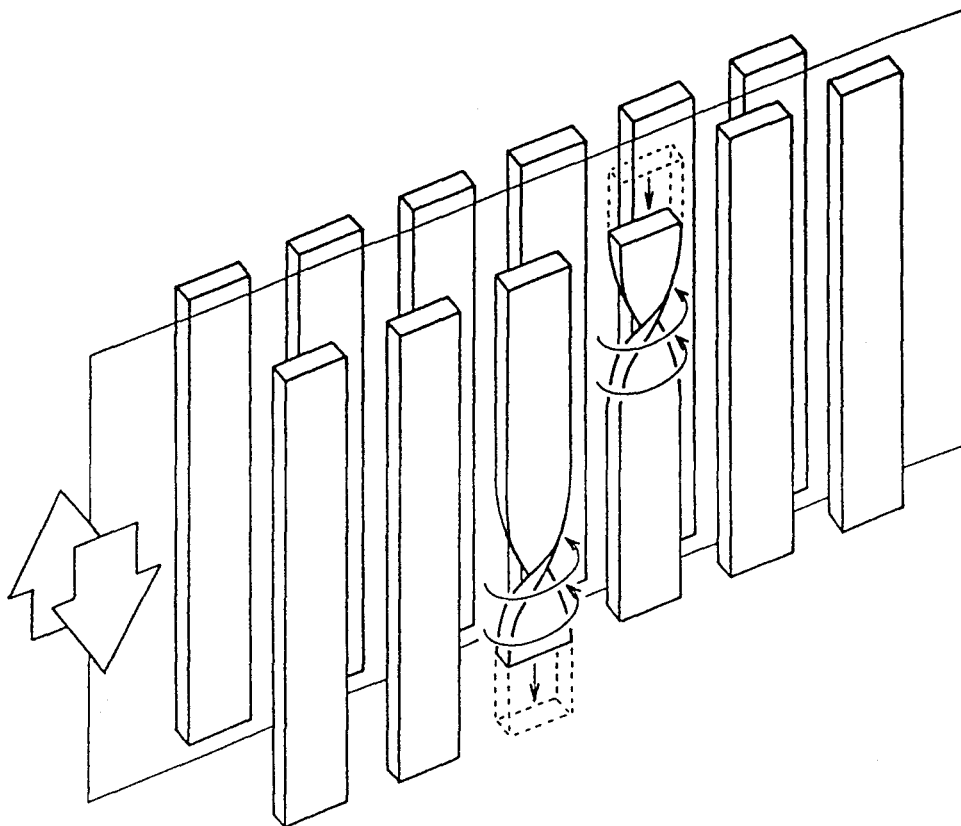


Figure VII-3: Front de la dislocation vis dans son plan de glissement.

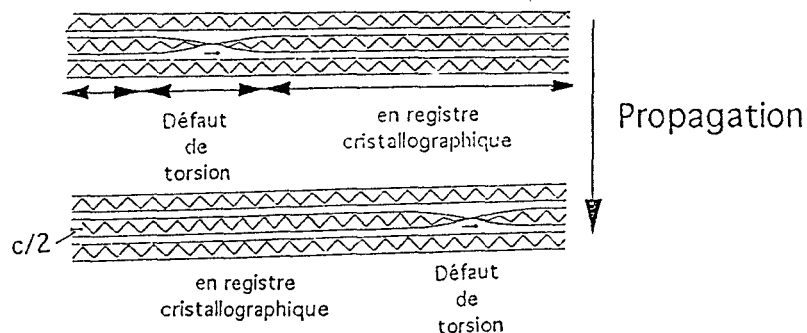


Figure VII-4: Propagation d'un défaut de torsion dans une chaîne éthylénique.

L'existence des défauts de torsion de  $180^\circ$  dans les chaînes éthyléniques a été proposée par plusieurs auteurs afin de modéliser les processus de relaxation dans les polymères semi-cristallins [106][107]. Le défaut de Reneker qui contient des conformations gauches semble plus particulièrement approprié pour décrire le processus d'avancement d'une dislocation vis. En effet, ce défaut permet de rendre compte de la perte de conformations trans dans la phase cristalline, observée par spectrométrie infrarouge durant le stade de déformation homogène (§ VI-2-2).

### VII-1-2- Modèle théorique de dislocations vis imparfaites

La Figure VII-5 représente une lamelle cristalline de polyéthylène de largeur  $d$  dans laquelle se développe une dislocation vis dans le plan (010) parallèle à l'axe des chaînes à une distance  $l_c$  du bord du cristal, sous l'effet d'une contrainte de cisaillement,  $\tau$ .

En dépit de la contrainte de génération plus élevée, les dislocations vis dans les plans (010) sont statistiquement beaucoup plus nombreuses que celles dans les plans (100) en raison du nombre plus important de plans (010) et de l'orientation rapidement défavorable des plans (100) (cf. § VI-2-1).

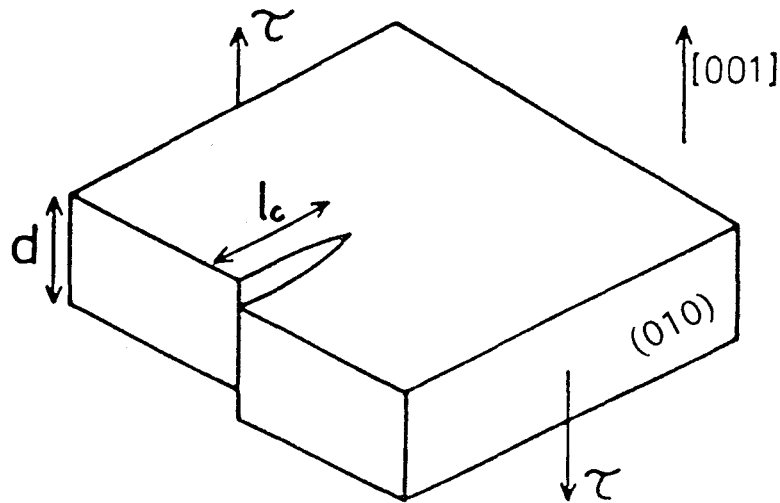


Figure VII-5: Modèle de génération d'une dislocation vis parallèle à l'axe des chaînes dans une lamelle cristalline

La contrainte de traction pour générer une telle dislocation,  $\sigma_g$ , est donnée par l'équation suivante, démontrée dans l'annexe 3:

$$\sigma_g = \frac{Kb}{\pi r_0} \exp\left(-\frac{2\pi\Delta G_c}{Kb^2d} - 1\right) \quad [\text{Eq. VII-1}]$$

où  $K$  est le module de cisaillement dans les plans impliqués dans le glissement,  $b$  le vecteur de Burgers de la dislocation vis,  $r_0$  le rayon du coeur de la dislocation et  $\Delta G_c$  la barrière d'énergie à franchir pour générer la dislocation.

Cette équation repose sur les hypothèses suivantes (cf. Annexe 3):

- la répartition des contraintes est homogène entre la phase cristalline et la phase amorphe. Cette supposition est raisonnable jusqu'au seuil de plasticité [17][34][108] .
- le facteur de Schmid du système de glissement activé est de 0.5. Au seuil d'écoulement, on considère que le système (010)[001] satisfait approximativement cette condition comme en témoignent les clichés de diffraction des RX aux grands angles. A titre indicatif, dans le cas du PE-4 déformé à  $\epsilon_z \approx 1.3$  (cf. § VI-2-1), la normale au plan (010) est orientée à  $57^\circ$  et la direction [001] à  $33^\circ$  de l'axe de sollicitation ce qui est équivalent à un facteur de Schmid de 0.46.

Le vecteur de Burgers est considéré égal à  $c/2 \approx 0.127$  nm dans le modèle du § VII-1-1 qui suppose que la dislocation résulte de l'activation de défauts de torsion.

Compte tenu de la nature anisotropique de la maille cristalline du polyéthylène,  $r_0$  est estimé au double de la distance interréticulaire des plans (010) soit environ 1nm.

Les valeurs les plus probables de  $\Delta G_c$  pour générer les dislocations dans un temps d'expérience raisonnable sont comprises entre 30 kT et 50kT, où k est la constante de Boltzman et T la température absolue [34]. A titre indicatif, une décroissance de  $\Delta G_c$  de 10kT est équivalente à une augmentation de la vitesse de déformation de 3 décades [34].

La dépendance du module de cisaillement dans les plans (010) avec la température est déterminée à partir des calculs théoriques développés par Peterson et McCullough [109]. Ces calculs sont basés sur les potentiels d'interaction atomique de Lennard-Jones et la variation des distances interréticulaires avec la température. Le module  $K_{(010)}$  est ainsi donné par la relation suivante:

$$K_{(010)}(MPa) = 4.95 \times 10^3 - 6.54 \times T + 4.50 \times 10^{-3} \times T^2 \quad [\text{Eq. VII-2}]$$

où T est la température absolue.

Il est à noter que d'autres estimations théoriques des constantes élastiques, à température ambiante, dans le polyéthylène ont été proposées [1]. Suivant les auteurs, le module de cisaillement  $K_{(010)}$  varie entre 2.83 GPa et 31.9 GPa. Ceci souligne la difficulté du calcul et le degré de confiance que l'on peut accorder aux valeurs des modules.

VII-1-3- Exploitation du modèle de génération de dislocations vis

La Figure VII-6 représente, pour les trois copolymères étudiés, les contraintes au seuil d'écoulement du mécanisme homogène mesurées à  $\dot{\epsilon} = 10^{-2} s^{-1}$  (cf. Figure VI-15) et les courbes de variations théoriques calculées à partir du modèle de génération de dislocations vis imparfaites en fonction de la température. Le bon accord des valeurs théoriques avec les mesures indique que le modèle impliquant un vecteur de Burgers des dislocations de  $c/2$  convient parfaitement pour décrire l'amorçage du glissement homogène.

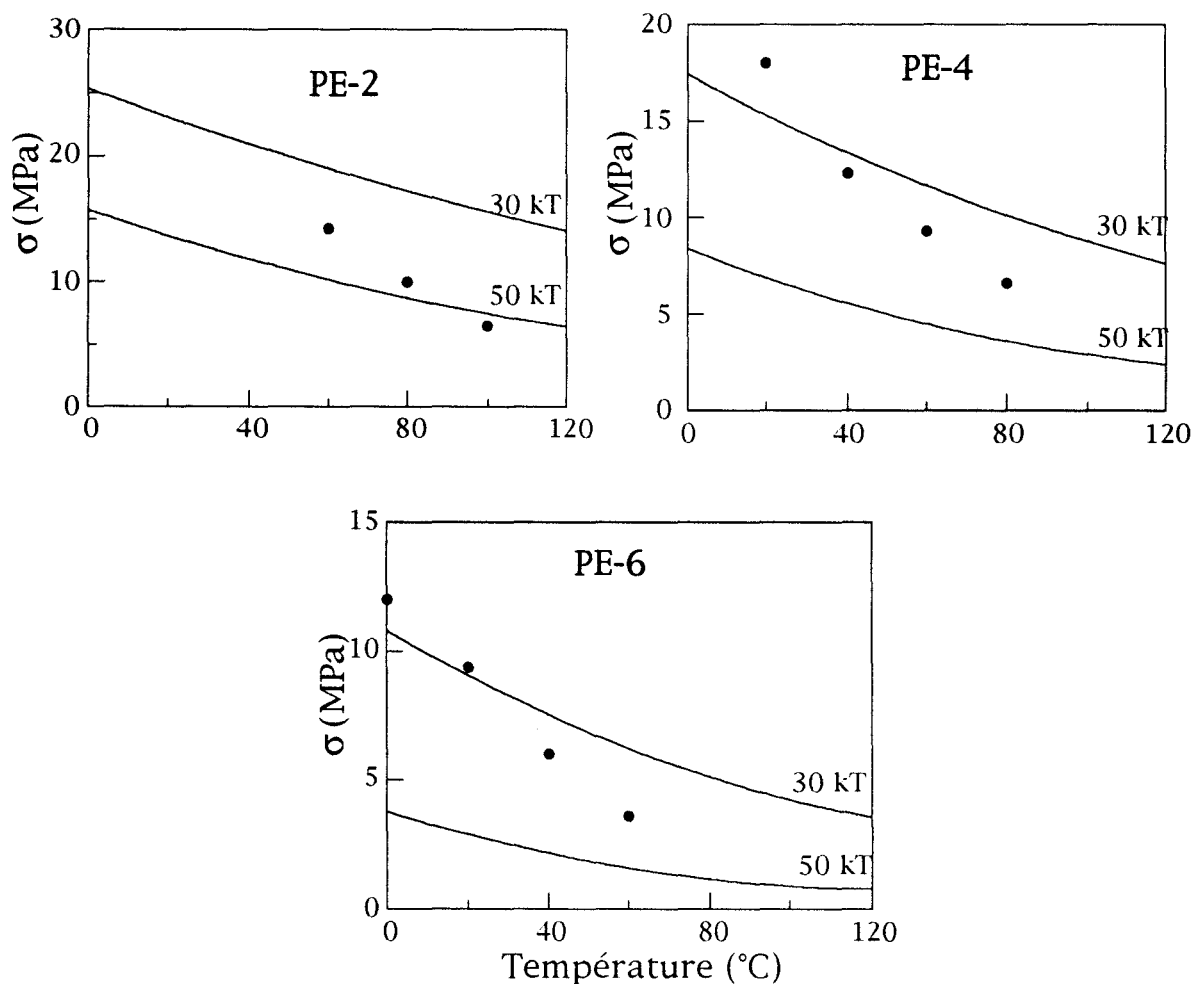


Figure VII-6: Contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la température pour les 3 matériaux étudiés. Les courbes continues représentent les variations théoriques pour 2 valeurs de  $\Delta G_C$ . Les points (•) correspondent aux valeurs mesurées à  $\dot{\epsilon} = 10^{-2} s^{-1}$ .

La Figure VII-7 représente, en fonction de l'épaisseur des lamelles cristallines, les contraintes au seuil d'écoulement mesurées à  $\dot{\epsilon} \approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (cf. Figure VI-15) et calculées à 20°C. Le modèle de génération des dislocations permet de rendre compte de façon très satisfaisante de l'augmentation de la contrainte d'écoulement du mécanisme homogène avec l'épaisseur cristalline. Ce résultat permet d'expliquer la dépendance de la contrainte au seuil avec la cristallinité, observée expérimentalement (cf. § VI-1-6-3).

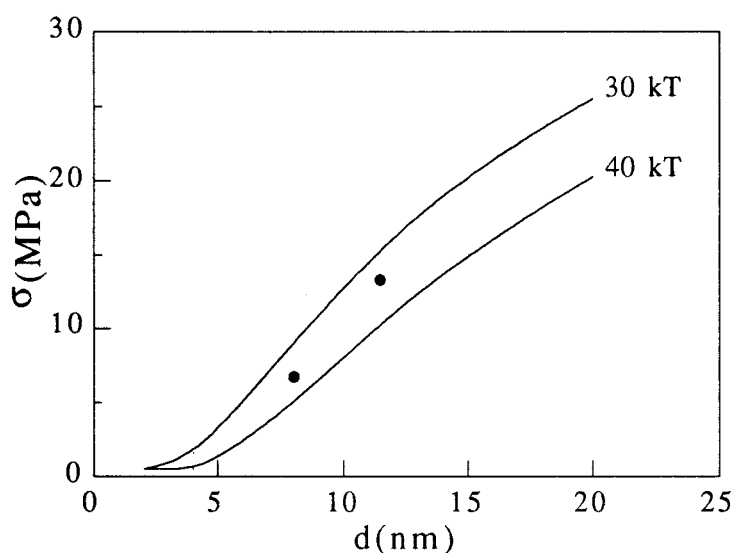


Figure VII-7: Contrainte au seuil d'écoulement du mécanisme homogène en fonction de l'épaisseur des lamelles cristallines, à 20°C. Les courbes continues représentent les valeurs calculées pour 2 valeurs de  $\Delta G_C$ . Les points (•) correspondent aux valeurs mesurées à  $\dot{\epsilon} \approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

La contrainte de cisaillement critique du système de glissement (010)[001] mesurée sur un polyéthylène haute densité, de texture monocristalline et d'épaisseur lamellaire  $l_c \approx 20 \text{ nm}$ , est de 15 MPa [1][2][11], et est voisine de la valeur correspondante calculée à partir du modèle, soit 12 MPa environ. Ceci accrédite le modèle et le choix des modules de cisaillement.

## II- MECANISME DE GLISSEMENT HETEROGENE

A notre connaissance, peu de modèles ont été développés pour décrire le glissement des blocs cristallins qui conduit à la fragmentation des lamelles cristallines amplement détaillée par Peterlin. Ceci peut s'expliquer par la méconnaissance de l'origine physique du processus de glissement localisé dans la lamelle cristalline.

### II-1- Origine structurale du glissement hétérogène

Le modèle de blocs mosaïques développé par Takayanagi permet d'apporter des éléments de réponses quant à l'origine structurale de la séparation des lamelles en blocs cristallins. L'une des difficultés réside, toutefois, dans le fait que les interfaces défectueuses situées entre les blocs mosaïques ou joints de grains ne sont pas bien caractérisées. La microscopie électronique en champs noir a cependant révélé, dans le cas de monocristaux de polyéthylènes, des réseaux de dislocations dans les interfaces de repliements de chaînes suggérant la subdivision des cristaux en petits domaines cristallins incohérents cristallographiquement [55]. D'après Hosemann [78], les joints de grains sont composés de paires de dislocations opposées impliquant des rangées de décrochements de chaînes, comme représenté sur la Figure VII-8. Ces dislocations sont mixtes: elles comportent une part de caractère coin qui déportent les décrochements de chaînes hors du plan de glissement.

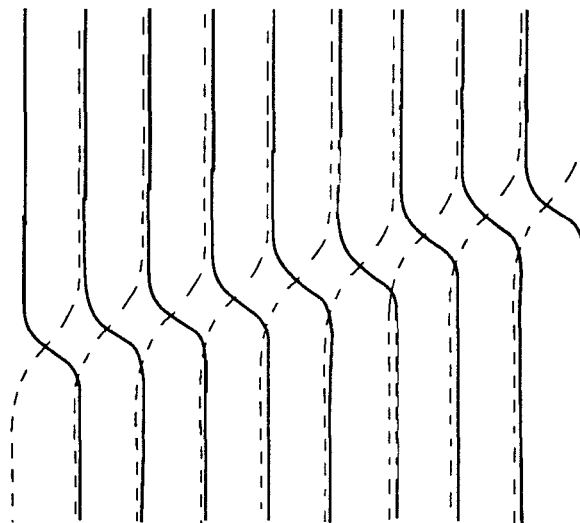


Figure VII-8: Paires de dislocations opposées dans les interfaces défectueuses

De telles dislocations peuvent être créées par l'introduction de bouts de chaînes en position interstitielle dans le cristal [110]. Dans le cas des copolymères, les interfaces de défauts peuvent être également constituées de rangées de décrochements dues à l'introduction en position interstitielle de groupements latéraux dans la phase cristalline [111]. Ces rangées de décrochements constituent des rubans de fautes d'empilement qui peuvent être assimilées à des dislocations à cœur large de type Peierls qui sont bien connues pour leur aptitude à favoriser le glissement localisé [112].

## II-2- Modèle théorique de glissement aux interfaces

Le glissement cristallin localisé est le mode de déformation préférentiel des lamelles cristallines à basse température, lorsque la génération thermique de dislocations vis imparfaites est très difficile. Dans cette hypothèse, la déformation est précisément localisée au niveau des interfaces défectueuses, selon le schéma de la Figure VII-9. Ce mode de déformation hétérogène est capable de rendre compte du phénomène de striction qui correspond à la séparation des blocs cristallins au stade ultime de leur glissement. En outre, il peut promouvoir la cavitation à l'origine de la formation des microvides interfibrillaires dans les polymères semi-cristallins. Par conséquent, le glissement des blocs cristallins proposé par Takayanagi semble tout à fait approprié pour décrire le mécanisme hétérogène.

Pour établir une approche théorique de ce glissement localisé, nous nous sommes inspirés du modèle décrivant la plasticité des polymères vitreux, développé par Escaig [113]. Ce modèle, basé sur une approche proposée par Friedel [114] pour rendre compte de la plasticité des verres métalliques à basse température, considère le glissement de surfaces "ondulées" résultant de l'absence de registre cristallographique dans ces matériaux amorphes. La déformation plastique provient uniquement de l'activité des fautes d'empilement qui sont des sites préférentiels pour le glissement localisé. Ce dernier point s'applique notamment aux interfaces défectueuses de la structure mosaïque.

La contrainte nécessaire pour faire glisser la faute d'empilement est donnée par la relation suivante:

$$\sigma \approx K h^2/d^2 \approx \gamma/d \quad [\text{Eq. VII-3}]$$

où  $K$  est le module de cisaillement dans les plans de fautes d'empilement,  $h$  la hauteur du défaut normale à l'interface de glissement,  $d$  la pseudo-période du défaut dans la direction du glissement et  $\gamma$  l'énergie libre par unité de surface de la faute d'empilement.

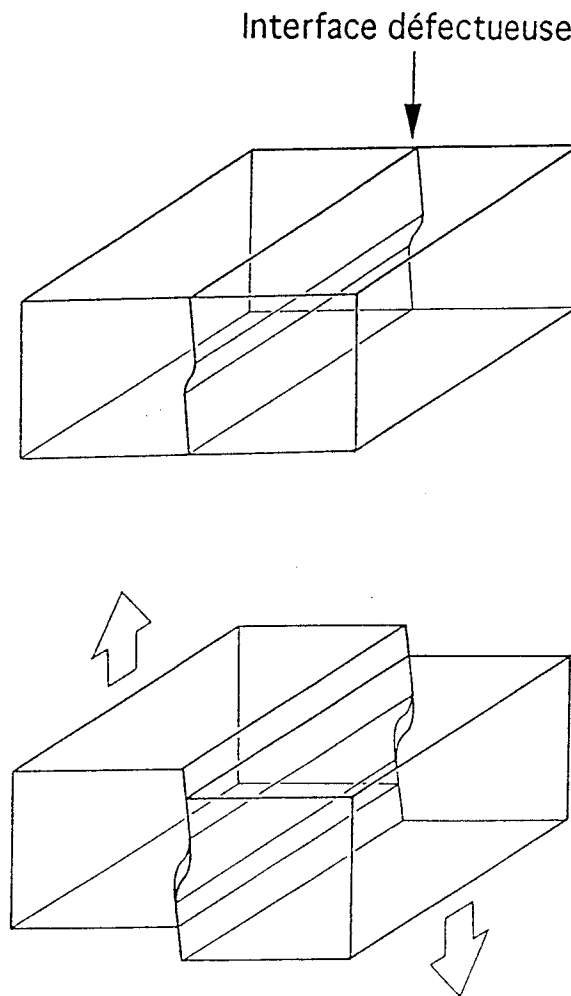


Figure VII-9: Glissement au niveau des interfaces défectueuses



Les fautes d'empilement dans le cas des lamelles cristallines du polyéthylène sont localisées dans les plans (hk0). Toutefois, on suppose que le glissement hétérogène a lieu essentiellement dans les interfaces situées dans les plans (010) pour les mêmes raisons d'ordre structural que celles discutées au § VII-1-2, à savoir la grande dimension des lamelles dans la direction [010]. Par ailleurs, on considère que les défauts dans les interfaces défectueuses sont des décrochements de chaînes de type  $2g_1$  car ceux sont les défauts les plus stables thermodynamiquement. La pseudo-période de ce défaut dans la direction de la chaîne est estimée à  $1.0 \pm 0.2$  nm [55]. Par ailleurs, la valeur de l'énergie libre de la faute d'empilement, évaluée à partir de l'énergie de surface des faces latérales des lamelles cristallines parallèles à l'axe c, est  $\gamma \approx 1.5 \cdot 10^{-2}$  J/m<sup>2</sup>. Cette valeur permet d'accéder à une estimation de la largeur du défaut, soit  $h \approx 0.066$  nm.

L'équation Eq VII-3 peut alors se mettre sous la forme

$$\sigma_{gb} (MPa) \approx 2.16 \times 10^1 - 2.85 \times 10^{-2} \times T + 1.96 \times 10^{-5} \times T^2 \quad [\text{Eq. VII-4}]$$

où T est la température absolue.

## II-3- Exploitation du modèle de glissement de blocs

La Figure VII-10 représente les contraintes au seuil d'écoulement du mécanisme hétérogène mesurées à  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (cf. Figure VI-16) et calculées à partir du modèle de glissement aux interfaces défectueuses. On constate que ce modèle sous-estime la dépendance de la contrainte au seuil avec la température. Toutefois, il est important de souligner que les contraintes calculées et mesurées sont du même ordre de grandeur. Aussi, il semble que le modèle de glissement aux interfaces défectueuses soit raisonnable pour décrire la contrainte au seuil du mécanisme hétérogène, tant sur le plan phénoménologique que sur le plan quantitatif.

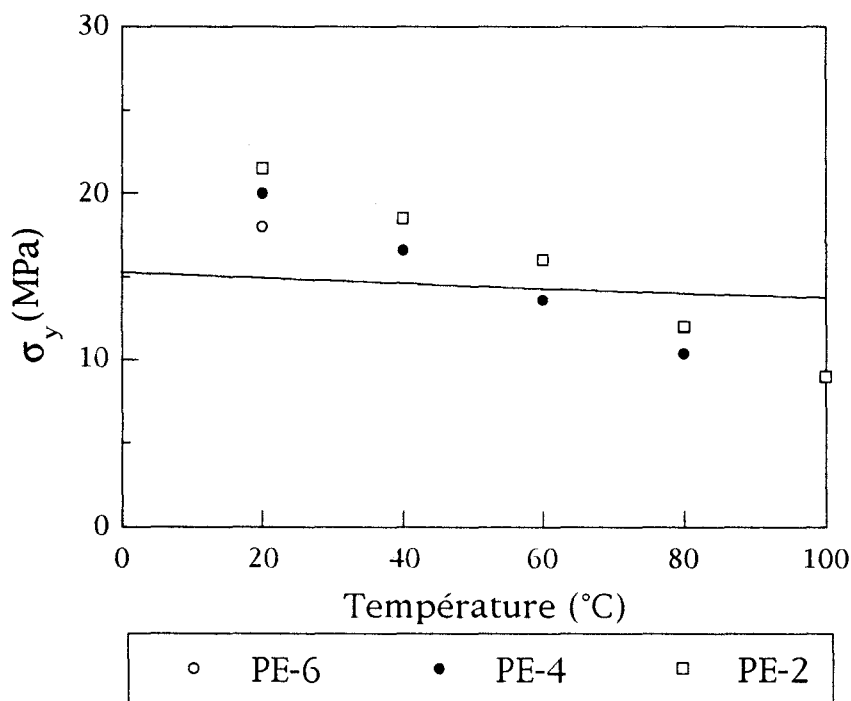


Figure VII-10: Contrainte au seuil d'écoulement du mécanisme hétérogène en fonction de la température. La courbe continue représente la contrainte calculée à partir du glissement des interfaces des lamelles cristallines, les points représentent les valeurs mesurées à  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  dans le cas des 3 matériaux.

## III- SYNTHÈSE

Les modèles de génération thermique de dislocations vis imparfaites et de glissement localisé aux interfaces défectueuses permettent de décrire l'amorçage des mécanismes homogène et hétérogène respectivement. Par ailleurs, ils permettent de rendre compte de l'augmentation de la température critique à laquelle se produit le changement entre les mécanismes homogène et hétérogène comme le montre la Figure VII-11 où sont regroupées les courbes de variations des 2 modèles. Ce changement résulte de la concurrence des 2 mécanismes et de leurs différentes activations thermiques.

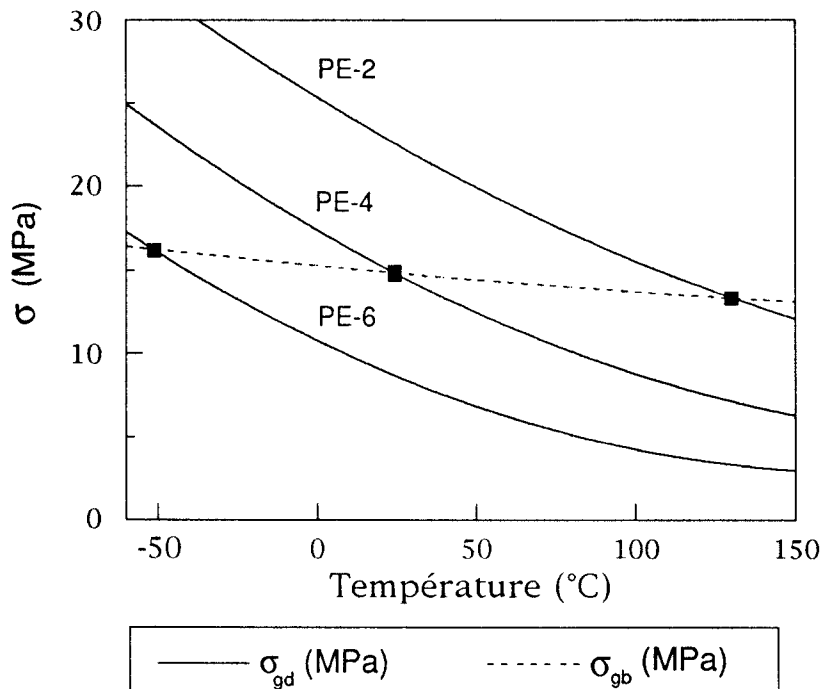


Figure VII-11: Variation en fonction de la température de la contrainte de glissement de blocs cristallins,  $\sigma_{gb}$ , et des contraintes de génération de dislocations vis,  $\sigma_{gd}$ , calculée pour  $\Delta G_C = 40kT$

Par ailleurs, il est important de souligner que le mécanisme de génération de dislocations vis imparfaites est étroitement lié aux mobilités moléculaires dans la phase cristalline. En effet, la formation et la propagation des dislocations vis s'effectuent par le biais de défauts de torsion de chaînes à  $180^\circ$  qui sont responsables de l'absorption viscoélastique dans la phase cristalline. Dans le cas où la température de sollicitation est inférieure à la température de la relaxation cristalline, l'activation des défauts devient difficile ce qui compromet la formation des dislocations. De plus, l'activation des défauts est d'autant plus difficile que l'épaisseur des lamelles cristallines est importante.

## RESUME

☞ Deux modèles théoriques ont été proposés pour rendre compte des mécanismes de déformation plastique du polyéthylène.

☞ Un modèle de génération thermique de dislocations vis imparfaites à partir des surfaces latérales des lamelles cristallines permet de décrire parfaitement le mécanisme homogène. En outre, il montre que l'amorçage du mécanisme homogène est contrôlé par l'épaisseur des lamelles cristallines et que ce mécanisme est étroitement lié aux mobilités moléculaires mises en jeu dans la relaxation cristalline.

☞ Un modèle de glissement localisé aux interfaces défectueuses de la structure mosaïque cristalline est tout à fait satisfaisant pour rendre compte du mécanisme hétérogène, tant sur le plan phénoménologique que sur le plan quantitatif.



Ce travail a eu pour objectif d'approfondir la compréhension de la plasticité des polyéthylènes dans le domaine de température compris entre la transition vitreuse et la fusion cristalline. L'étude systématique de trois copolymères d'éthylène/1-butène couvrant la plage de cristallinité [0.65-0.35] a permis d'élucider les mécanismes complexes du seuil d'écoulement plastique du polyéthylène et l'incidence des conditions de sollicitation, à l'aide de mesures de contrainte-déformation vraies en traction uniaxiale, combinées à une analyse structurale par diffraction des rayons X et spectrométrie de vibrations.

Nous avons montré que la striction provoque un gradient de vitesse de déformation et développe des contraintes normales le long du profil de striction. Le coefficient de durcissement et la sensibilité de la contrainte au seuil d'écoulement à la vitesse de déformation sont les facteurs qui déterminent l'aptitude du matériau à donner naissance à une striction marquée. La propagation de l'instabilité plastique s'effectue à partir des régions concaves du profil de striction.

Le système de glissement préférentiel dans les polyéthylènes sphérolitique est (010)[001]. L'orientation progressive de l'axe des chaînes dans la direction d'étirage est responsable du durcissement du matériau qui conduit à la stabilisation de la striction.

L'ensemble des résultats expérimentaux montre clairement que la plasticité du polyéthylène dans le domaine de température compris entre la transition vitreuse et la fusion cristalline est gouvernée par deux mécanismes de déformation fondamentalement différents: l'un homogène, l'autre hétérogène. Leur contribution relative dépend du matériau et des conditions de sollicitation. Le caractère compétitif de ces deux mécanismes suggèrent qu'ils sont situés dans des régions distinctes au sein des lamelles cristallines. Deux modèles, mécanique et structural, ont été proposés afin de rendre compte de ces observations.

Le mécanisme homogène résulte d'un cisaillement des lamelles cristallines dans les plans (010). Il est caractérisé par une consolidation élevée et des paramètres d'activation thermique relativement faibles. L'amorçage en est contrôlé par l'épaisseur des lamelles cristallines. Ce mécanisme est étroitement lié aux mobilités moléculaires mises en jeu dans

la relaxation cristalline. Le modèle de génération thermique de dislocations vis à partir des surfaces latérales des lamelles cristallines rend parfaitement compte de ces caractéristiques.

Le mécanisme hétérogène correspond à un glissement localisé dans les lamelles cristallines. Il est à l'origine du phénomène de striction. Il est caractérisé par une faible consolidation, et est moins dépendant de la température et de la cristallinité que le précédent. Lorsque ce mécanisme est activé en premier, il reste le mode de déformation préférentiel. Le modèle de glissement aux interfaces défectueuses de la structure mosaïque prédit de façon satisfaisante l'évolution de la contrainte au seuil de ce mécanisme.

De plus, cette étude a révélé une transformation induite sous contrainte de la phase amorphe en phase mésomorphe. Ce phénomène se traduit par une densification du matériau, réversible au-dessus de la température de la relaxation  $\beta$ .

Ce travail apporte des éléments de compréhension quant aux propriétés d'usage des polyéthylènes, telle la résistance à la perforation ou au déchirement, en terme de capacité à développer un micromécanisme ductile (processus homogène) au lieu d'un micromécanisme fragile (processus hétérogène). En traction uniaxiale, les polyéthylènes de basse densité sont plus aptes à développer le micromécanisme ductile alors que les polyéthylènes de haute densité se déforment préférentiellement par le micromécanisme fragile essentiellement pour des raisons d'épaisseur cristalline.

ANALYSE DES DEFORMATIONS LOCALES  
 LONGITUDINALES DANS LA STRICTION

*Relation entre la déformation longitudinale et la pente de la cible*

Soit la transformation d'un vecteur élémentaire  $\vec{MN}$  de la cible non déformée en  $\vec{M'N'}$  représentée sur la Figure A1-1. Les coordonnées des vecteurs sont les suivantes:

$$\vec{MN} = \begin{pmatrix} dx \\ dz \end{pmatrix} \quad \vec{U} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad \vec{U}' = \begin{pmatrix} u + du \\ v + dv \end{pmatrix} \quad \vec{M'N'} = \begin{pmatrix} dx + du \\ dz + dv \end{pmatrix}$$

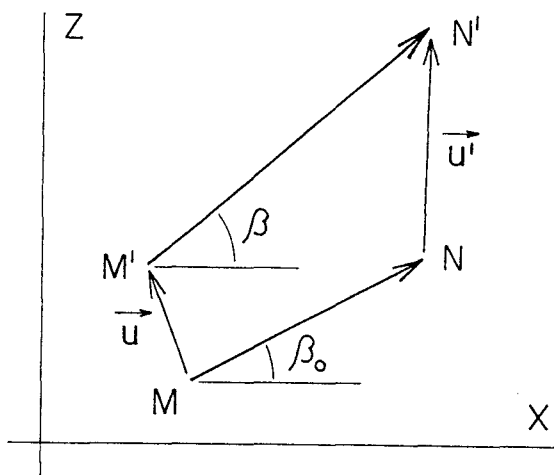


Figure A1-1: Transformation d'un vecteur élémentaire de la cible  $\vec{MN}$  en  $\vec{M'N'}$

L'expression générale de la pente de la cible déformée,  $\tan \beta$ , est la suivante:

$$\tan \beta = \frac{dz + dv}{dx + du} = \frac{dz + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_x dz}{dx + \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_x dz} \quad (A1-1)$$

Les déformations longitudinales et transversales dans le plan  $(X, Z)$  sont données par les expressions suivantes:

$$\varepsilon_z = \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_x \quad \text{et} \quad \varepsilon_x = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z$$



Par ailleurs, la pente initiale de la cible  $\tan \beta_0$  s'exprime par

$$\tan \beta_0 = \left( \frac{dz}{dx} \right)$$

La photographie présentée sur la Figure A1-2 montre la distorsion d'une grille dans la région de la striction. Nous remarquons que les lignes horizontales restent horizontales pendant la formation de la striction. Ceci implique que

$$\left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_z = 0.$$

Par ailleurs, les lignes verticales, distordues, restent équidistantes. Dans chaque section transversale de la striction, les déplacements sont affines, c'est à dire que la déformation transversale est homogène. Par conséquent, la condition suivante est vérifiée

$$\left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)_x = \frac{x}{x_e} \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x_e}$$

ce qui signifie que le gradient de déplacement transversal à chaque coordonnée  $x$  est proportionnel au gradient de déplacement transversal au bord de l'éprouvette, d'abscisse  $x_e$ , dans la même section.

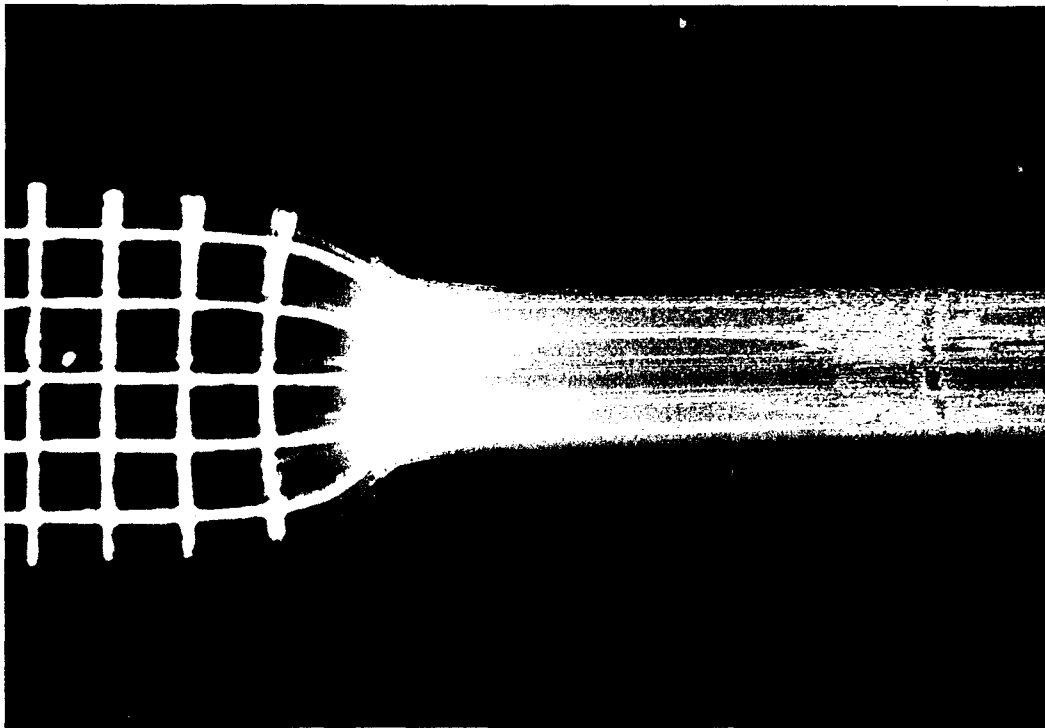


Figure A1-2: Distorsion d'une grille dans la région de la striction

Considérons un vecteur élémentaire  $\vec{MN}$  au bord de l'éprouvette de largeur constante initialement, transformé en  $\vec{M'N'}$  pendant la déformation (Figure A1-3) Les coordonnées des vecteurs s'écrivent respectivement

$$\vec{MN} = \begin{pmatrix} 0 \\ dz \end{pmatrix} \quad \vec{M'N'} = \begin{pmatrix} 0 + du \\ dz + dv \end{pmatrix}$$

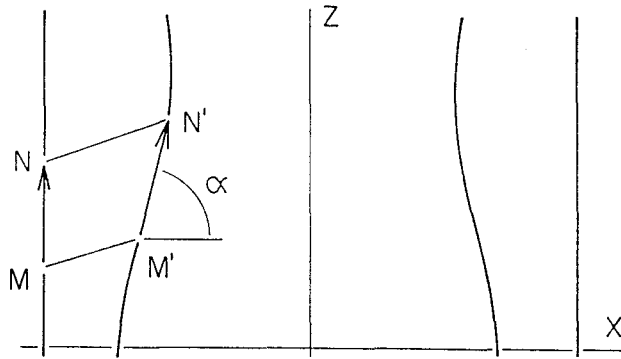


Figure A1-3: Déformation d'un vecteur élémentaire  $\vec{MN}$  situé sur le bord de l'éprouvette en  $\vec{M'N'}$

En appliquant la relation A1-1 et en prenant  $dx = 0$  et  $x=x_e$  au bord de l'éprouvette, nous obtenons :

$$\tan \alpha = \frac{dz + dv}{du} = \frac{dz + \epsilon_z dz}{\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x_e} dz}$$

c'est à dire  $\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x_e} = \frac{1 + \epsilon_z}{\tan \alpha}$

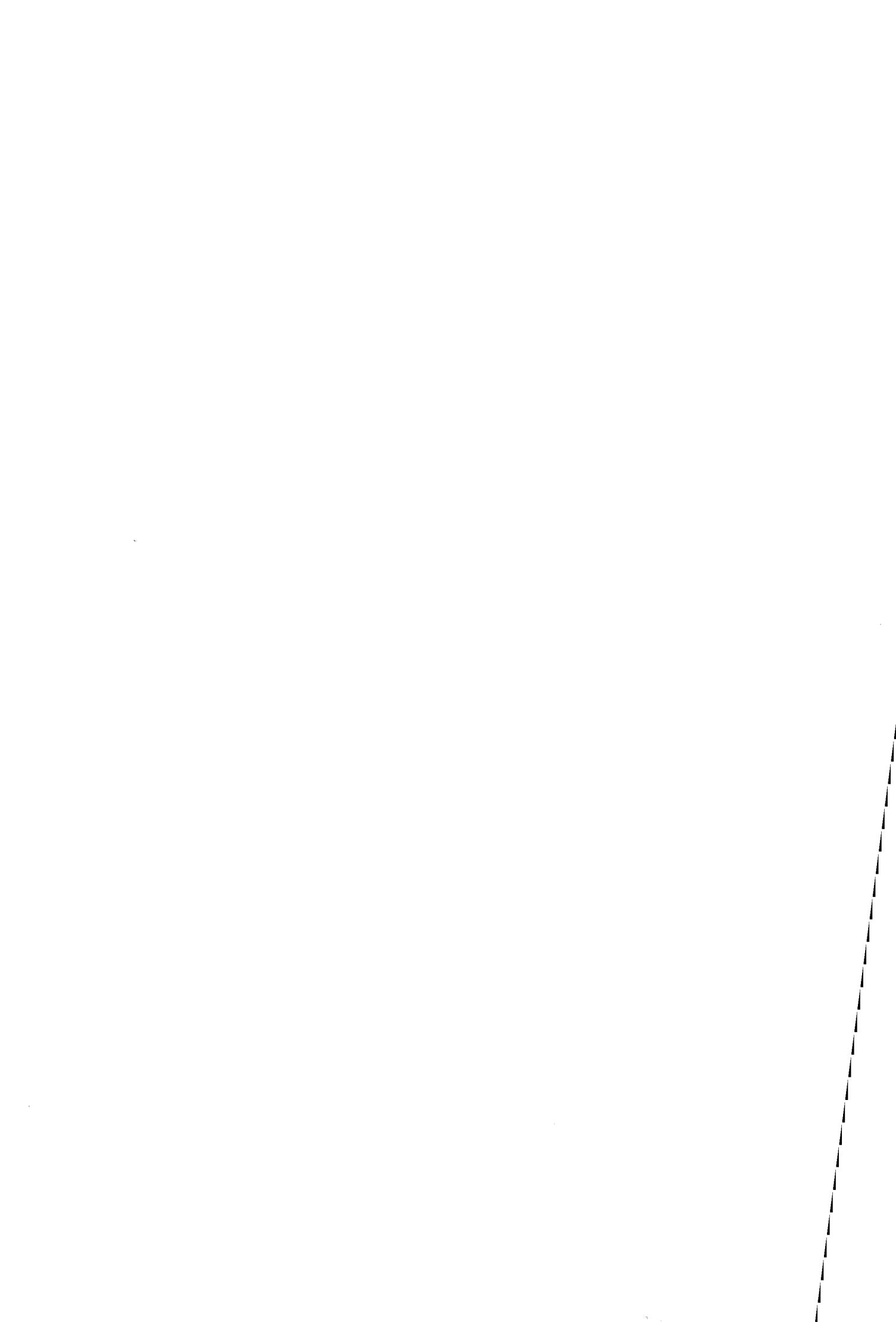
Compte tenu de l'ensemble des remarques ci-dessus, l'équation A1-1 devient

$$\frac{\tan \beta_0}{\tan \beta} - \frac{x}{x_e} \times \frac{\tan \beta_0}{\tan \alpha} = \frac{1 + \epsilon_x}{1 + \epsilon_z}$$

*Remarque:* le long de l'axe de symétrie de l'éprouvette ( $x = 0$ ), dans le cas d'une déformation homogène ou au centre d'une striction propagée ( $\alpha = 90^\circ$ ),

le terme  $\frac{x}{x_e} \times \frac{\tan \beta_0}{\tan \alpha}$  est nul et on retrouve la relation plus classique

$$\frac{\tan \beta_0}{\tan \beta} = \frac{1 + \epsilon_x}{1 + \epsilon_z}$$



DETERMINATION DU VOLUME D'ACTIVATION  
PAR RELAXATION DE CONTRAINTE

### 1- Rappels

L'essai de relaxation de contrainte consiste à maintenir constante la déformation totale de l'échantillon en arrêtant la traverse mobile de la machine de déformation: l'échantillon continue alors de se déformer par transfert de l'énergie élastique qu'il a emmagasinée en énergie plastique. La contrainte diminue donc en fonction du temps (Figure A2-1). Dans le cas d'un essai de relaxation mené au seuil de plasticité, la variation de la contrainte,  $\Delta\sigma$ , en fonction du temps s'exprime par la relation suivante:

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

où  $t$  est le temps de relaxation en s,  $V_0$  le volume d'activation,  $c$  une constante de temps qui est déterminée à l'aide de la relation  $\frac{kT}{M V_0 \dot{\epsilon}_p(A)}$  où  $M$  représente le module élastique de l'ensemble "échantillon+ machine".

Expérimentalement, la valeur de la constante  $c$  est optimisée de telle sorte que  $\Delta\sigma$  varie linéairement avec  $\text{Ln}(t+c)$ .  $V_0$  est alors déterminé à partir de la pente de cette droite.

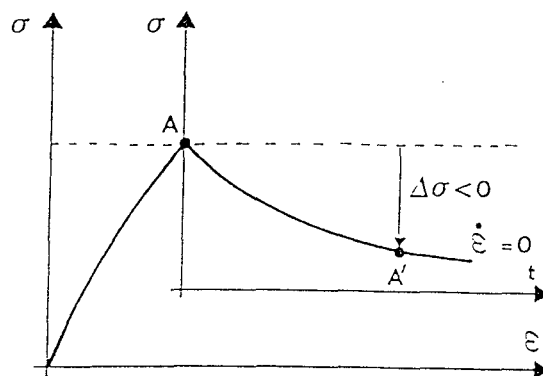


Figure A2-1: Essai de relaxation simple de la contrainte

## 2- Résultats obtenus

La Figure A2-2 représente les variations des volumes d'activation relatifs aux deux régimes de déformation dans le cas du PE-4. On remarque que  $V_0$  relatifs aux deux processus varient avec le temps de dépouillement de la relaxation. Ainsi, lorsque le temps de dépouillement de relaxation augmente, le volume d'activation du processus associé au régime homogène diminue alors que celui du processus associé au régime hétérogène augmente. Par ailleurs, la détermination de  $V_0$  s'avère de moins en moins fiable lorsque le temps de dépouillement augmente:  $\Delta\sigma$  ne varie plus linéairement avec  $\ln(t+c)$ . Il est clair qu'une proportion importante de  $\Delta\sigma$  ne correspond pas à la propagation de défauts plastiques compte tenu de la nature très viscoélastique des matériaux étudiés et cela peut rendre compte des problèmes rencontrés. Aussi, la détermination des volumes d'activation des deux processus de déformation par cette procédure nous paraît-elle hasardeuse.

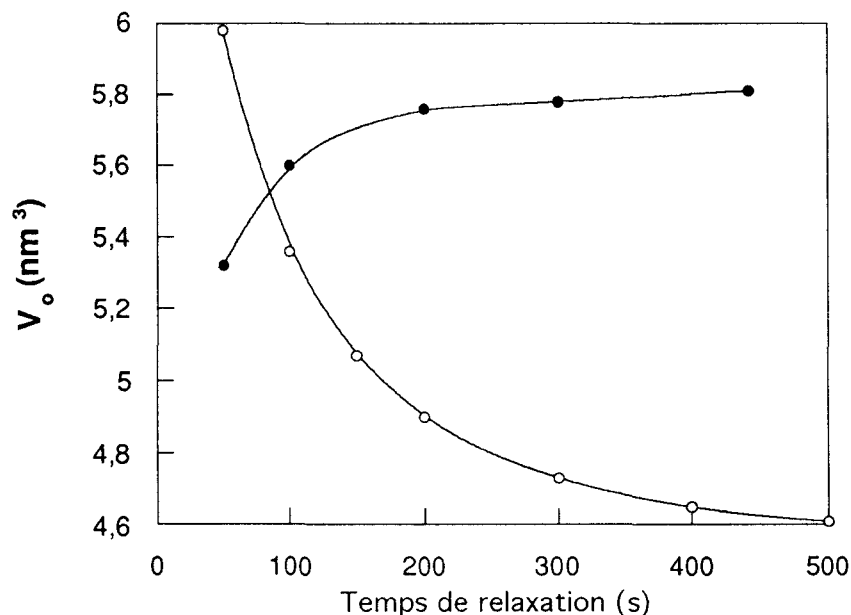


Figure A-2-2: Variation du volume d'activation avec le temps de dépouillement de la relaxation dans le cas du PE-4, déformé à 20°C, à 0.5 mm/min.

○:  $V_0$  du processus homogène      ●:  $V_0$  du processus hétérogène

GENERATION DE DISLOCATIONS VIS  
PARALLELES A L'AXE DES CHAINES

La Figure A3-1 représente, dans le cas du polyéthylène, une lamelle cristalline de largeur  $d$  soumise à une contrainte de cisaillement,  $\tau$ , contenant une dislocation vis parallèle à l'axe des chaînes située à une distance  $l$  du bord du cristal.

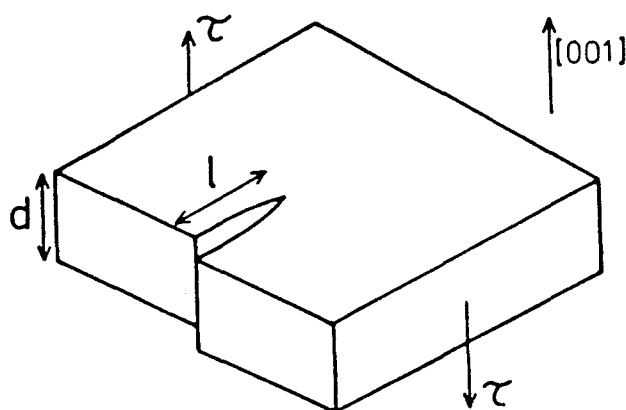


Figure A3-1: Modèle de nucleation à partir de la surface des lamelles cristallines de dislocations vis parallèle à l'axe des chaînes dans un cristal de polymère soumis à une contrainte de cisaillement.

La variation d'énergie libre,  $\Delta G$ , liée à la formation de la dislocation sous la contrainte appliquée est donnée par la relation suivante [31]:

$$\Delta G = \frac{dKb^2}{2\pi} \ln\left(\frac{1}{r_0}\right) - dl\tau b \quad [\text{Eq. A3-1}]$$

où  $K$  est le module de cisaillement des plans impliqués dans le processus de glissement,  $b$  le vecteur de Burgers,  $l$  la distance de la dislocation au bord du cristal,  $d$  l'épaisseur du cristal et  $r_0$  le rayon du coeur de la dislocation.

Le premier terme de l'équation A3-1 représente l'énergie élastique d'une dislocation de longueur  $d$  située à la distance  $l$  du bord de la surface libre, en négligeant la contribution du coeur de la dislocation. Il est à noter que nous avons tenu compte de l'interaction de la surface libre avec la dislocation et considéré, de ce fait, l'existence d'une force image. Ceci peut toutefois être remis en question.

Le second terme de l'équation A3-1 correspond au travail produit par la contrainte de cisaillement  $\tau$ .

La distance critique de la dislocation du bord du cristal,  $l_c$ , est celle pour laquelle  $\Delta G$  est maximum et est donnée par l'expression:

$$l_c = \frac{Kb}{2\pi\tau} \quad [\text{Eq. A3-2}]$$

L'énergie d'activation correspondante,  $\Delta G_c$ , est alors déterminée par la relation suivante:

$$\Delta G_c = \frac{dKb^2}{2\pi} \left[ \ln\left(\frac{l_c}{r_0}\right) - 1 \right] \quad [\text{Eq. A3-3}]$$

Dans des conditions de vitesses de déformation raisonnables à l'échelle de l'expérience,  $\Delta G_c$  est comprise entre  $30kT$  et  $50kT$  et peut être fournie par les fluctuations thermiques [33].

En combinant les équations Eq. A3-2 et Eq. A3-3, nous obtenons la dépendance de la contrainte de cisaillement appliquée sur le cristal avec la température et l'épaisseur du cristal:

$$\tau = \frac{Kb}{2\pi r_0} \exp\left(-\frac{2\pi\Delta G_c}{dKb^2} - 1\right) \quad [\text{Eq. A3-4}]$$

Si on considère que la distribution des contraintes est uniforme entre la phase cristalline et la phase amorphe, la contrainte exercée sur le cristal,  $\sigma^o$ , est équivalente à la contrainte macroscopique  $\sigma$ .

Par ailleurs, le rapport entre la contrainte de cisaillement résolue dans le plan de glissement de la dislocation critique,  $\tau$ , et la contrainte de traction appliquée  $\sigma$  est donnée par l'expression suivante:

$$\tau = \sigma \cos\alpha \cos\beta \quad [\text{Eq. A3-5}]$$

où  $\alpha$  est l'angle entre la direction de l'axe de sollicitation et la normale au plan de glissement,  $\beta$  l'angle entre la direction de sollicitation et la direction du glissement.

Dans le cas où  $\tau$  est optimale ce qui correspond à  $\cos\alpha=\cos\beta=\frac{\sqrt{2}}{2}$ , l'équation A3-5 devient  $\tau=\sigma/2$ . En combinant cette relation et l'équation Eq. A3-4, on obtient l'expression ci-dessous qui montre que la contrainte de génération des dislocations dépend à double titre de la température à travers les termes  $\Delta G_c$  et  $K$ , et de l'épaisseur des cristaux  $d$ .

$$\sigma = \frac{Kb}{\Pi r_0} \exp\left(-\frac{2\Pi\Delta G_c}{dKb^2} - 1\right)$$





- [1]: P. B. Bowden, R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **1974**, *9*, 2034. "Deformation mechanisms in crystalline polymers".
- [2]: L. Lin, A. S. Argon, *J. Mater. Sci.*, **1994**, *29*, 294. "Structure and plastic deformation of polyethylene".
- [3]: J. M. Haudin, in "Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials", Ed. B. Escaig, C. G'Sell, Les éditions de physique, Les Ulis, France, **1982**, p. 291 -p. 311.
- [4]: H.H. Kaush, *Adv. Polym. Sci. Eng.*, **1972**, 207. "Mechanical excitation of tie molecules through crystallites".
- [5]: A. Keller, D. P. Pope, *J. Mater. Sci.*, **1971**, *6*, 453. "Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene".
- [6]: H. Kiho, A. Peterlin, P. H. Geil, *J. Appl. Phys.*, **1964**, *35*, 1599. "Polymer deformation. VI. Twinning and phase transformation of polyethylene single crystals as a function of stretching direction".
- [7]: R. J. Young, F. B. Bowden, J. Ritchie, J. G. Rider, *J. Mater. Sci.*, **1973**, *8*, 23. "Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene".
- [8]: Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 4692. "Evolution of the crystalline texture of high-density polyethylene during uniaxial compression".
- [9]: A. Galeski, Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5705. "Morphological alterations during texture-producing plastic plane strain compression of high-density polyethylene".
- [10]: I. L. Hay, A. Keller, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **1965**, *204*, 43. "Polymer deformation in terms of spherulites".
- [11]: Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5036. "Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene".

- [12] : F. C. Franck, A. Keller, A. O'Connor, *Phil. Mag.*, **1958**, 3, 64. "Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity".
- [13] : K. Shigematsu, K. Imada, M. Takayanagi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1975**, 13, 73. "Formation of kink bands by compression of the extrudate of solid linear polyethylene".
- [14] : A. Peterlin, *J. Mater. Sci.*, **1971**, 6, 490. "Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene".
- [15] : T. Seto, T. Hara, K. Tanaka, *Jpn J. Appl. Phys.*, **1968**, 7, 31. "Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene".
- [16] : G. Meinel, N. Morosoff, A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1970**, 8, 1723. "Plastic deformation of polyethylene. I-Change of morphology during drawing of polyethylene of high density".
- [17] : K. Nakamae, T. Nishino, H. Ohkubo, *J. Macromol. Sci., Phys*, **1991**, B30, 1. "Elastic modulus of crystalline regions of polyethylene with different microstructures: experimental proof of homogeneous stress distribution".
- [18] : I. L. Hay, A. Keller, *J. Mater. Sci.*, **1967**, 2, 538. "A study on the orientation effects in polyethylene in the light of crystalline texture. Part 2: correlation of the molecular orientation with that of the textural elements".
- [19]: K. Friedrich, *Ad. Polym. Sci.*, **1983**, 52/53, 225. "Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics".
- [20] : D. P. Pope, A. Keller, *J. Polym Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1975**, 13, 533. "Deformation of oriented polyethylene".
- [21]: W. Glenz, A. Peterlin, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1970**, B4, 473. "Infrared studies of drawn polyethylene. Part I.Changes in orientation and conformation of highly drawn linear polyethylene".

- [22]: W. Glenz, A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1971**, *9*, 1191. "Infrared studies of drawn polyethylene. II. Orientation behavior of highly drawn linear and ethyl-branched polyethylene".
- [23]: S. Hosoda, *Makromol. Chem.*, **1984**, *185*, 787. "Investigation of molecular orientation and conformational change upon drawing for various ethylene/1-butene copolymers by IR spectroscopy".
- [24]: E. Weynant, J. M. Haudin, C. G'Sell, *J. Mater. Sci.*, **1980**, *15*, 2677. "In situ observation of the spherulite deformation in polybutene-1 (modification I)".
- [25]: J. Schultz, "Polymer Materials Science", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., **1974**, p.479-485.
- [26]: I. M. Ward, "Mechanical properties of solid polymers", 2nd Edn, Wiley-Interscience, New York, **1983**. p.377 p.394.
- [27]: R. W. Truss, P. L. Clarke, R. A. Duckett, I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1984**, *22*, 191. "The dependence of yield behaviour on temperature, pressure, and strain rate for linear polyethylene of different molecular weight and morphology".
- [28]: J. Petermann, H. Gleiter, *J. Mater. Sci.*, **1972**, *8*, 673. "Plastic deformation of polyethylene crystal by dislocation motion".
- [29]: P. Predecki, W. O. Statton, *J. Appl. Phys.*, **1966**, *37*, 4053. "Dislocation caused by chain ends in crystalline polymers".
- [30]: J. M. Peterson, *J. Appl. Phys.*, **1966**, *37*, 4053. "Thermal initiation of screw dislocations in polymer crystal platelets".
- [31]: L. G. Shadrake, F. Guiu, *Phil. Mag.*, **1976**, *34*, 565. "Dislocation in polyethylene crystals : lines energies and deformation modes".
- [32]: L. G. Shadrake, F. Guiu, *Phil. Mag.*, **1979**, *39*, 785. "Elastic line energies and line tensions of dislocations in polyethylene crystals".

- [33]: R. J. Young, *Phil. Mag*, **1974**, 30, 85. "A dislocation model for yield in polyethylene".
- [34]: B. Crist, C. J. Fisher, P. R. Howard, *Macromolecules*, **1989**, 22, 1709. "Mechanical properties of model polyethylenes: tensile elastic modulus and yield stress".
- [35]: C. G'Sell, *Rev. Phys. Appl.*, **1988**, 23, 1085. "Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides".
- [36]: I. M. Ward, *J. Mater. Sci.*, **1971**, 6, 1397. "The yield behaviour of polymers".
- [37]: P. B. Bowden, J. A. Jukes, *J. Mater. Sci.*, **1972**, 5, 52. "The plastic flow of isotropic polymers".
- [38]: C. G'Sell, N. A. Aly-Helal, J. J. Jonas, *J. Mater. Sci.*, **1983**, 18, 1731. "Effect of triaxiality on neck propagation during the tensile stretching of solid polymers".
- [39]: C. G'Sell, A. Marquez-Lucero, P. Gilormini, J. J. Jonas, *Acta Metall.*, **1985**, 33, 759. "Flow localization and the determination of constitutive relations in highly drawn polymers: one-dimensional eulerian formulation of the effect of stress triaxiality".
- [40]: C. G'Sell, J. J. Jonas, *J. Mater. Sci.*, **1979**, 14, 583. "Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate".
- [41]: C. G'Sell, J. M. Hiver, A. Dahoun, A. Souahi, *J. Mater. Sci.*, **1992**, 27, 5031. "Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point".
- [42]: D. G. Fotheringham, B. W. Cherry, *J. Mater. Sci.*, **1978**, 13, 231. "The role of recovery forces in the deformation of linear polyethylene".
- [43]: R. N. Haward, G. Thackray, *Proc. Royal Soc. London*, **1968**, A302, 453. "The use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics".

- [44] : J. M. Andrews, I. M. Ward, *J. Mater. Sci.*, **1970**, *5*, 411. "The cold-drawing of high-density polyethylene".
- [45] : A. Dahoun, Thèse de Doctorat, INPL, Nancy, **1992**. " Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple".
- [46] : B. J. Lee, A.S. Argon, D. M. Parks, D. M. Ahzi, Z. Bartczak, *Polymer*, **1993**, *34*, 3555. " Simulation of large plastic deformation and texture evolution in high-density polyethylene".
- [47] : R. Seguela, F. Rietsch, *Polymer*, **1986**, *27*, 703. "Tensile drawing behaviour of ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers: influence of the co-unit concentration".
- [48] : O. Darras, Thèse de Doctorat, USTL, Lille, **1991**. "Etude des gels secs de copolymères ethylene/1-butène : relations entre la structure et les propriétés physiques"
- [49] : H. Springer, A. Hengse, G. Hinrichsen, *Colloid Polym. Sci.*, **1993**, *271*, 523. "An investigation of the yield behaviour of ethylene/1-octene copolymer fractions".
- [50] : Gupta A. K., S. K. Rana, B. L. Deopura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1992**, *46*, 99. "Mechanical properties and morphology of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene blend".
- [51] : Popli R., L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1987**, *25*, 441. "Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes".
- [52] : N. W. Brooks, R. A. Duckett, I. M. Ward, *Polymer*, **1992**, *33*, 9. "Investigation into double yield points in polyethylene".
- [53] : T. Kajiyama, T. Okada, A. Sakoda, M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1973**, *B7*, 583. "Analysis of the  $\alpha$ -relaxation process of bulk crystallised polyethylene based on that of single crystal mats".

- [54] : M. Takayanagi, T. Kajiyama, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1973**, *B8*, 1. "Structural factors in deformation of crystalline polymers".
- [55] : B. Wunderlich, "Macromolecular Physics, vol.1: Crystal structure, morphology, defects", Academic Press, New York, **1973**, Chap. IV.
- [56] : M. Glotin and L. Mandelkern, *Colloid Polym. Sci.*, **1982**, *260*, 182. "A Raman spectroscopic study of the morphological structure of the polyethylenes".
- [57] : G.R. Strobl and W. Hagedorn, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed* , **1978**, *16*, 1181. "Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene".
- [58] : P.R. Howard and B.Crist, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed*, **1989**, *27*, 2269. " Unit cell Dimensions in model ethylene-butene-1 copolymers".
- [59]: Z. W. Wilchinsky, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed*, **1968**, *6*, 281. "Determination of orientation of the crystalline and amorphous phases in polyethylene by X-ray diffraction".
- [60] : R.G. Snyder, *Chem. Phys.*, **1967**, *47*, 4. "Vibrational study of the chain conformation of the liquid *n*-paraffins and molten polyethylene".
- [61] : P. François, V. Gaucher and R. Seguela, *J. Phys., Condens. Matter*, **1994**, *6*, 8959. " Local-scale analysis of the longitudinal strains in strongly necking materials by means of video-controlled extensometry".
- [62] : P. François, J.M. Gloaguen, B. Hue and J.M. Lefebvre, *J. Phys. III (France)*, **1994**, *4*, 321. "Volume strain measurements by optical extensometry: application to the tensile behaviour of RT-PMMA".
- [63] : C. G'Sell, S. Boni and S. Shrivastava, *J. Mater. Sci.*, **1983**, *18*, 903. " Application of the plane simple shear test for determination of the plastic behaviour of solid polymers at large strains".
- [64] : Marquez-Lucero A., G'Sell C., K. W. Neale, *Polymer*, **1989**, *30*, 636. "Experimental investigation of neck propagation in polymers".

- [65]: A. Lustiger, R. L. Markham, *Polymer*, **1983**, *24*, 1647. "Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions".
- [66]: Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, **1939**, *35*, 482. "The crystal structure hydrocarbons. The "shape" of the >CH<sub>2</sub> group".
- [67]: J. Martinez de Salazar, F. J. Balta Calleja, *J. Crystal Growth*, **1980**, *48*, 283. "Influence of chain defects on the crystallisation of polyethylene with reference to crystal size and perfection".
- [68]: C. G. Vonk, H. Reynaers, *Polym. Com.*, **1990**, *31*, 190. "Interpretation of variations in the unit cell dimensions of polyethylene".
- [69]: F. J. Balta Calleja, J. C. Gonzalez Ortega, J. Martinez de Salazar, *Polymer*, **1978**, *19*, 1094. "Distribution of chain defects and microstructure of melt crystallized polyethylene".
- [70]: F. J. Calleja, J. Martinez Salazar, H. Cackovic, J. Loboda-Cackovic, *J. Mater. Sci.*, **1981**, *16*, 739. "Correlation of hardness and microstructure in oriented lamellar polyethylene".
- [71]: F. J. Balta Calleja, R. Hosemann, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1980**, *18*, 1159. "Distribution of chain defects and microstructures of melt crystallized polyethylene. II. Influence of defect size and of plastic deformation".
- [72]: R. G. Alamo, L. Mandelkern, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 1273. "Thermodynamics and structural properties of ethylene copolymers".
- [73]: R. Seguela, F. Rietsch, *J. Polym. Sci., Lett. Ed.*, **1986**, *24*, 29. "On the isomorphism of ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers".
- [74]: R. Seguela, F. Rietsch, *J. Mater. Sci.*, **1988**, *23*, 415. "Molecular topology in ethylene copolymers studied by means of mechanical testing".



- [75]: M. Stamm, E. W. Fischer, M. Dettenmaier, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1979**, *68*, 263. "Chain conformation in the cristalline state by means of neutron scattering methods".
- [76]: G. Meinel, A. Peterlin, *Eur. Polym. J.*, **1971**, *7*, 657. "Plastic deformation of polyethylene- III- Mechanical properties and morphology of drawn low density polyethylene".
- [77]: B. Wunderlich, "Macromolecular Physics, vol. 3: Crystal melting", Academic Press, New York, **1980**, Chap. X.
- [78]: R. Hosemann, *CRC Crit. Rev. Macromol. Sci.*, **1972**, 351. "The paracrystalline state of synthetic polymers".
- [79]: L. Mandelkern, A. J. Peacock, *Polym. Bulletin*, **1986**, *16*, 529. "The structure of linear polyethylene crystals formed in dilute solution".
- [80]: J. Cheng, M. Fone, V; N. Reddy, K. B. Schwartz, H. P. Fisher, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1994**, *32*, 2683. "Identification and quantitative analysis of the intermediaite phase in a linear high-density polyethylene".
- [81]: D. V. Luu, L. Cambon, C. Lapeyre, *J. Raman Spect.*, **1980**, *9*, 172. "Caractérisation des phases dans le polyéthylène par effet Raman".
- [82]: V. Gaucher, R. Seguela, *Polymer*, **1994**, *35*, 2049. "Phase partitioning of the chain defects in ethylene-butene copolymers in the framework of the crystalline chain kink model".
- [83]: N. G. Mac Crum, B. E. Read, G. Williams. "Anelastic and dielectric effects in polymer solids", Wiley, New York, **1967**, p. 353-376.
- [84]: I. M. Ward. "Mechanical properties of solid polymers", 2nd Edn, Wiley-Interscience, New York, **1983**, p. 177-193.
- [85]: N. Alberola, J. Y. Cavaille, J. Perez, *Eur. Polym. J.*, **1992**, *28*, 935. "Mechanical  $\gamma$  and  $\beta$  relaxations in polyethylene. I-Glass transitions of polyethylene".

- [86] : N. Alberola, Thèse de doctorat d'Etat ES-SCIENCES, Lyon, **1989**.  
"Spectrométrie mécanique et mobilité moléculaire dans le polyéthylène. Application: nouvelle approche microstructurale".
- [87] : R. F. Boyer, *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, **1977**, *Suppl. 2*, 745.  
"Transitions and relaxations".
- [88] : R. Popli, M. Glotin, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1984**, *22*, 407. "Dynamic mechanical studies of  $\alpha$  et  $\beta$  relaxations of polyethylenes".
- [89] : K. Porzucek, J. M. Lefebvre, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, *48*, 969. " Low temperature slow rate penetration test: evidence form its sensitivity to the thermomechanical relaxations in the case of ethylene-vinyl acetate copolymers".
- [90] : M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1974**, *B3*, 391. "Some morphological factors in thermomechanical analysis of cristalline polymers".
- [91] : H. Nakayasu, H. Markovitz, D. J. Plazek, *Trans. Soc. Rheol.*, **1961**, *V*, 261. "The frequency and temperature dependence of the dynamic mechanical properties of a high density polyethylene".
- [92] : H. Kawai, T. Hashimoto, S. Suehiro, T. Kyu, "The strength and stiffness of polymers", ed. by A. E. Zachariades and R. S. Porter, M. Dekker Pub., New York, **1983**, p. 181 p. 253.
- [93] : A. Peterlin, *J. Macromol. Sci.*, **1973**, *B8*, 83. "Morphology and fracture of drawn crystalline polymers".
- [94] : A. Peterlin, *Int. J. Fracture*, **1975**, *11*, 761. "Structural model of mechanical properties and failure of crystalline polymer solids with fibrous structure".
- [95] : C. G'Sell, J. J. Jonas, *J. Mater. Sci.*, **1981**, *16*, 1956. "Yield and transient effects during the plastic deformation of solid polymers".

- [96] : P. D. Coates, I. M. Ward, *J. Mater. Sci.*, **1980**, *15*, 2897. "Neck profiles in drawn linear polyethylene".
- [97] : S. Nazarenko, S. Bensason, A. Hiltner, E. Baer, *Polymer*, **1994**, *35*, 3883. "The effect of temperature and pressure on necking of polycarbonate".
- [98] : G. Meinel, A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1971**, *9*, 67. "Plastic deformation of polyethylene II. Change of mechanical properties during drawing".
- [99] : B. Escaig, *Ann. Phys.*, **1978**, *3*, 207. "The physics of plastic behaviour of cristalline and amorphous solids".
- [100] : R. N. Haward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1995**, *33*, 1481. "The application of the Gauss-Eyring model to predict the behavior of thermoplastics in tensile experiments".
- [101] : R. Seguela, F. Rietsch, *Polym. Com.*, **1987**, *28*, 256. "Small-angle X-ray scattering of the high-density ethylene/1-butene copolymer".
- [102] : Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, *Polymer*, **1994**, *35*, 3427. "Texture evolution in large strain simple shear deformation of high density polyethylene".
- [103] : M. Glotin, R. Domszy, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1983**, *21*, 285. " A raman spectroscopic study of solution-crystallized polyethylenes".
- [104] : C. Shen, A. J. Peacock, R. G. Alamo, T. J. Vickers, L. Mandelkern, C. K. Mann, *Appl. Spect.* , **1992**, *46*, 1226. "Structural studies of crystalline linear polyethylenes as revealed by factor analysis of their raman spectra".
- [105] : R. J. Young, *J. Mater. Forum*, **1988**, *11*, 210. "Screw dislocation model for yield in polyethylene".
- [106] : R. H. Boyd, *Polymer*, **1985**, *26*, 1123. " Relaxation processes in crystalline polymers: molecular interpretation -a review".

- [107] : D. H. Renecker, J. Mazur, *Polymer*, **1983**, *24*, 1387. "Dispirations, disclinations, dislocations, and chain twist in polyethylene crystals".
- [108] : O. Darras, R. Seguela, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1993**, *31*, 759. "Tensile Yield of polyethylene in relation to crystal thickness".
- [109] : R. L. McCullough, J. M. Peterson, *J. Appl. Phys.*, **1973**, *44*, 1224. "Theoretical estimates of the temperature dependence of shear moduli in crystalline polymers".
- [110] : M. Matsui, R. Masui, Y. Wada, *Polym. J.*, **1971**, *2*, 134. "Defects caused by chain ends in polymer crystals and interpretation of plastic deformation and  $\gamma$  relaxation in terms of them".
- [111] : C. G. Vonk, *J. Polym. Sci., Polym. Symp*, **1972**, *38*, 429. "The crystallization of branched polymers. II. Substitutional solutions of side chains".
- [112] : J. C. M. Li, dans "Metallic Glasses", American Society for Metals: Metals Park, Ohio, **1978**, Chap. 9.
- [113] : B. Escaig, *Polym. Eng. Sci.*, **1984**, *24*, 737. " A metallurgical approach to the pre-yield and yield behavior of glassy polymers".
- [114] : J. Friedel, "Alliages et Métaux Amorphes", 21<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie, INSTN, C. E. N. -Saclay Publ., Gif-sur-Yvette, **1978**, p. 59. "Remarques sur la structure atomique et électronique des amorphes".



## RESUME

Ce travail est une contribution à l'étude de la plasticité en traction uniaxiale des polyéthylènes entre la température de la transition vitreuse et la fusion cristalline. L'étude systématique de 3 copolymères d'éthylène/1-butène couvrant la plage de cristallinité [0.65-0.35] a permis d'élucider les mécanismes complexes de l'écoulement plastique par le biais de mesures de contrainte-déformation vraies couplées à une analyse structurale de la déformation.

La formation de la striction s'accompagne d'un gradient de vitesse de déformation et développe des contraintes normales le long du profil de la striction. La propagation de l'instabilité plastique s'effectue à partir des régions concaves de l'épaule de striction où les chaînes adoptent une orientation préférentielle oblique. Il apparaît en outre que le système de glissement préférentiel dans le polyéthylène sphérolitique est (010)[001]. L'orientation progressive de l'axe des chaînes dans la direction d'étirage est responsable du durcissement et conduit à la stabilisation de la striction.

La plasticité des polyéthylènes est gouvernée par deux mécanismes de déformation plastique: l'un homogène, l'autre hétérogène. Le mécanisme homogène est un cisaillement des lamelles cristallines dans les plans (010). Il est caractérisé par une consolidation élevée et des paramètres d'activation thermique relativement faibles. Son amorçage est contrôlé par l'épaisseur des lamelles cristallines. Ce mécanisme est étroitement lié aux mobilités moléculaires mises en jeu dans la relaxation cristalline. Le mécanisme hétérogène correspond à un glissement localisé dans la lamelle cristalline. Il est caractérisé par une faible consolidation et dépend moins de la température et de la cristallinité que le précédent. Le caractère compétitif de ces deux mécanismes suggère qu'ils sont situés dans des régions distinctes des lamelles cristallines. Afin de rendre compte de ces observations, deux modèles théoriques ont été proposés sur des considérations structurales. Le modèle de génération thermique de dislocations à partir de la surface latérale des cristaux permet de décrire convenablement le mécanisme homogène. Le modèle de glissement aux interfaces défectueuses de la structure mosaïque prédit de façon satisfaisante l'évolution avec la température de la contrainte d'écoulement du mécanisme hétérogène.

**MOTS-CLES:** Polyéthylène - Copolymères de l'éthylène - Traction uniaxiale - Instabilité plastique - Mécanisme de déformation - Orientation - Dislocation - Activation thermique.

## ABSTRACT

This work concerns the plasticity of polyethylene under uniaxial tensile test between the glass transition temperature and the melting point. The systematic study of three Ethylene/1-butene copolymers having different crystal weight fractions in the range of [0.65-0.35] allowed us to provide explanation to the complexity of the tensile yield process through true stress-true strain experiments combined with structural analyses of deformation.

Neck initiation involves a strain rate gradient and develops normal stresses along the neck profile. Neck propagation occurs from the concave regions of the neck shoulders where chains take an oblique preferred orientation. Besides, it appears that the preferred slip system in spherulitic polyethylene is (010)[001]. The gradual chain axis orientation towards the draw direction entails strain hardening and neck stabilization.

The plasticity of polyethylene is controlled by two competitive plastic processes: one of them is homogeneous, the other one is heterogeneous. The homogeneous process is a crystal shear in (010) planes. It is characterized by a high strain-hardening and relatively low thermal activation parameters. Its initiation is controlled by the lamella thickness. This process strongly depends on the molecular mobilities responsible for the crystalline relaxation. The heterogeneous process corresponds to a localized slip in the crystal lamellae. It is characterized by a low strain-hardening and is less temperature- and crystallinity- dependant than the previous one. The competition of these two processes suggests they take place in two separate regions of the crystal lamellae. Two theoretical models have been proposed upon structural considerations. The thermal nucleation of dislocations from the lateral surfaces of the crystals fairly accounts for the homogeneous process. The localized slip in the defective boundaries of mosaic block structure gives good prediction of the yield stress dependance on temperature of the heterogeneous process.

**KEYWORDS:** Polyethylene- Ethylene copolymers- Uniaxial tensile test- Plastic instability- Deformation mechanism- Orientation- Dislocation- Thermal activation.