

juin 20006530



USTL Université des Sciences et Technologies de Lille

Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide

N° d'ordre: 2298

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

Saïd ELKOUN



Comportement plastique des polyéthylènes métallocènes

Soutenue le 06 Juillet 1998 devant la Commission d'Examen

B. ESCAIG	Professeur U.S.T.Lille	Président
G. VIGIER	Professeur INSA de Lyon	Rapporteur
J. M. HAUDIN	Professeur Ecole des Mines de Paris	Rapporteur
R. SEGUELA	Chargé de Recherche C.N.R.S. U.S.T.Lille	Directeur de thèse
J. M. LEFEBVRE	Directeur de Recherche C.N.R.S. U.S.T.Lille	Examineur
J. RAULT	Directeur de Recherche C.N.R.S. Orsay	Examineur
J. VAN DUN	Project Leader Dow Chemical Benelux Terneuzen	Examineur
P. TORDJEMAN	Ingénieur de Recherche Elf Atochem G.R. Lacq	Examineur



Ce travail s'est déroulé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur Roland Séguéla, Chargé de Recherche au CNRS, qui a assuré la lourde tâche de directeur de thèse. Sa disponibilité, ses conseils et les nombreuses discussions qu'on a pu avoir m'ont permis de mener à bien ce travail. Son incroyable gentillesse et ses qualités humaines ont rendu le travail à ses côtés très agréable.

Je remercie Monsieur Bertrand Escaig, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir accepté de présider le jury.

Mes remerciements vont également à Messieurs Jean-Marc Haudin, Professeur à l'Ecole des Mines de Paris, et Gérard Vigier, Professeur à l'INSA de Lyon, pour l'intérêt accordé à cette étude et pour m'avoir fait l'honneur d'en être rapporteurs.

Je remercie Messieurs Jacques Rault, Directeur de Recherche au CNRS, et Philippe Tordjeman, Ingénieur de Recherche Elf Atochem, pour l'intérêt accordé à ce travail en acceptant de participer au jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Jef Van Dun, Project Leader Dow Chemical, pour nous avoir fourni les matériaux et pour l'intérêt tout particulier qu'il a bien voulu accorder à cette étude. Je le remercie également pour sa participation au jury.

Je remercie Monsieur Jean-Marc Lefebvre, Directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury mais également pour sa bonne humeur et pour toute la confiance qu'il a pu m'accorder tout au long de ces trois années.

Enfin, je voudrais tout particulièrement remercier Valérie & Adel Miri pour leur gentillesse et leur confiance sincère qu'ils ont bien voulu m'accorder.

Sommaire

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I : Revue bibliographique de la plasticité des polyéthylènes

I-1: Phénomène d'instabilité plastique	3
I-2: Déformation plastique du cristal	4
I-2-a : Structure cristallographique des polyéthylènes.....	4
I-2-b : Glissement cristallin.....	5
I-2-c : Maclage mécanique et transformation de phase	7
I-3 : Déformation de la phase amorphe.....	8
I-4 : Déformation des sphérolites	10
I-5 : Transformation de Peterlin (du sphérolite aux microfibrilles)	11
I-6 : Mécanismes de plasticité dans les polyéthylènes.....	12
I-6-a : Mécanisme de glissement cristallin uniforme.....	13
I-6-b : Mécanisme de glissement cristallin localisé.....	18
I-6-c : Les deux mécanismes en "bref"	20
Références bibliographiques.....	21

Chapitre II : Techniques expérimentales

II-1: Analyse Enthalpique Différentielle (AED)	26
II-2 : Densimétrie	27
II-3 : Diffraction des rayons X aux petits angles :	
SAXS (Small Angle X-ray Scattering).....	28
II-4 : Spectrométrie infrarouge.....	29
II-4-a : Le dichroïsme infrarouge	29

Sommaire

II-4-b : La fonction d'orientation.....	29
II-4-c : Attribution des vibrations analysées	31
II-4-d : Conditions expérimentales.....	32
II-5 : Analyse viscoélastique	32
II-6: Vidéo traction	33
II-6-a : Dispositif expérimental.....	33
II-6-b : Préparation et forme des échantillons	35
II-6-c : Analyse de la cible et de ses distorsions.....	36
II-7 : Essais de compression	38
II-8 : Préparation des gels secs.....	38
II-8-a : Mise en solution.....	38
II-8-b : Moulage.....	38
II-8-c : Séchage	39
II-8-d : Etirage des gels secs.....	40
Références bibliographiques.....	41

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique des matériaux

III-1 : Influence des groupements latéraux sur la cristallisation.....	43
III-2 : Influence des groupements latéraux sur la topologie	43
III-3 : Présentation des matériaux.....	46
III-4 : Thermogrammes de fusion des échantillons cristallisés dans la masse.....	48
III-5 : Distribution des épaisseurs des lamelles cristallines	50
III-5-a : Description de la méthode analytique.....	50
III-5-b : Comparaison des distributions en épaisseurs	52
III-5-c : Analyse des énergies de surface.....	54
III-6 : Comportement viscoélastique	54

Sommaire

III-6-a : La relaxation γ	54
III-6-b : La relaxation β	55
III-6-c : La relaxation α	55
III-7 : Résultats expérimentaux.....	57
Résumé.....	59
Références bibliographiques.....	60

Chapitre IV : Etude expérimentale de la déformation plastique des copolymères métallocènes

IV-1 : Analyse du comportement intrinsèque en traction uniaxiale	64
IV-1-a : Influence des conditions de sollicitation.....	64
IV-1-a-1 : Influence de la température.....	64
IV-1-a-2 : Influence de la vitesse.....	69
IV-1-b : Influence de la cristallinité.....	71
IV-2 : Analyse de l'instabilité plastique	73
IV-2-a : Coefficient de durcissement structural et coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation.....	73
IV-2-b : Le critère d'instabilité	74
IV-3 : Analyse du durcissement structural.....	75
IV-3-a : Effet de la température.....	75
IV-3-b : Effet de la vitesse de déformation.....	76
IV-3-c : Effet de la cristallinité.....	77
IV-4 : Etude de la recouvrance	79
IV-5 : Discussion en termes de mécanismes de plasticité	80
Résumé.....	83
Références bibliographiques.....	84

Sommaire

Chapitre V : Etude des gels secs

V-1 : Intérêt des gels	85
V-2 : Modifications structurales engendrées par la cristallisation en solution	85
V-2-a : Effet sur la cristallinité.....	85
V-2-b : Effet sur l'épaisseur moyenne et sur la distribution en épaisseur des lamelles cristallines	86
V-2-c : Effet sur la topologie moléculaire	88
V-3 : Comportement mécanique des gels secs	88
V-3-a : Courbes de déformation.....	88
V-3-b : Evolution du coefficient de durcissement structural	90
V-3-c : Evolution de la sensibilité à la vitesse de déformation.....	92
V-3-d : Influence de la température	93
V-4 : Analyse de l'influence des modifications topologiques	94
Résumé.....	95
Références bibliographiques.....	96

Chapitre VI : Comparaison du comportement plastique des copolymères métallocènes et Ziegler

VI-1: Influence de l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines	97
VI-2 : Influence de la topologie	101
VI-3 : Comportement aux grandes déformations	103
VI-4 : Ebauche d'une interprétation des différences de comportement observées	104
VI-4-a : Analyse en terme de germination et propagation de dislocations.....	105

Sommaire

VI-4-b : Analyse en termes de systèmes de glissement actifs.....	106
VI-4-b-1 : Mesure des facteurs de Schmid.....	106
VI-4-b-2 : Discussion	108
Résumé.....	111
Références bibliographiques.....	112
Conclusions générales	113
Annexe 1 : Analyse des distorsions de la cible en vidéo traction	115
Annexe 2 : Procédure de calcul des coefficients de durcissement, γ, et de sensibilité à la vitesse de déformation, m	118

Introduction

Introduction

Le polyéthylène est le thermoplastique de grande diffusion le plus utilisé dans le monde. Son extrême variété de structure moléculaire et de morphologie cristalline permet l'obtention d'une gamme de matériaux aux usages très divers : objets moulés, canalisations, câblerie, emballage, etc...

Historiquement, les premiers polyéthylènes étaient issus de la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression. Les produits issus de ce procédé sont peu cristallins et donc de basse densité (PEBD). Ils sont caractérisés par la présence de nombreuses branches courtes responsables de la basse densité, et par des branches longues qui leur confèrent de bonnes propriétés rhéologiques particulièrement appréciées pour la mise en oeuvre.

L'utilisation des catalyseurs Ziegler-Natta conventionnels, qui sont des complexes organo-métalliques formés à partir d'un composé d'un métal de transition et d'un organo-aluminium, a permis la synthèse sous basse pression de polyéthylènes linéaires. Ces derniers sont ainsi nommés par opposition aux polyéthylènes branchés obtenus par amorçage radicalaire. Les polyéthylènes linéaires de haute densité (PEHD) comportant peu de ramifications sont très facilement cristallisables. L'avènement des catalyseurs Ziegler supportés de "seconde génération" a permis un développement des PEHD en évitant notamment l'étape onéreuse de nettoyage des résidus catalytiques.

L'utilisation des procédés de polymérisation Ziegler dans le but de copolymériser l'éthylène avec des α -oléfines conduit à des polyéthylènes de basse densité totalement dépourvus de branches longues. Ils ne comportent que des branches courtes dues à l'introduction de motifs comonomères sur la chaîne éthylénique. Leur densité est contrôlée par la teneur en α -oléfine. Ces résines ont été dénommées polyéthylènes linéaires basse densité (PEBDL) par opposition aux polyéthylènes basse densité (PEBD) obtenus par voie radicalaire. Ces copolymères éthylène/ α -oléfines présentent de nombreux avantages par rapport au PEBD, notamment une meilleure résistance au déchirement et à la perforation, une rigidité accrue, et une plus grande étirabilité.

Du point de vue des applications industrielles, le contrôle de la distribution des masses moléculaires et des unités monomères dans les copolymères éthylène/ α -oléfines est déterminant. D'une manière générale, la présence de plusieurs sites actifs différents dans les catalyseurs Ziegler conduit à une très large distribution de composition à la fois entre les diverses molécules de copolymères et à l'intérieur d'une même molécule. Les copolymères ainsi obtenus sont qualifiés d'hétérogènes.

Introduction

Les catalyseurs métallocènes qui sont des complexes organo-métalliques de métaux de transition et de cycle de type pentadienyl ont la particularité de ne posséder qu'un seul type de sites actifs. Ceci permet la synthèse de copolymères à distribution beaucoup plus homogène des unités comonomères que dans le cas des catalyseurs Ziegler. Cette homogénéité est assurée tant au niveau intra qu'intermoléculaire. Le contrôle quasi parfait de l'architecture moléculaire est à l'origine de l'appellation copolymères homogènes.

Ces catalyseurs aux métallocènes ne présentent toutefois pas que des avantages. D'une part, ils conduisent généralement à une distribution des masses moléculaires très étroite qui se traduit par une mise en oeuvre plus difficile. Pour palier à cet inconvénient, on a recours aux doubles distributions des masses moléculaires ou l'introduction d'une très faible proportion de longues branches par copolymérisation de monomères appropriés. D'autre part, les propriétés d'usage à long terme, telles que la fissuration lente sous contrainte ou le fluage sont généralement mauvaises. Dans ce cas, les polyoléfines de type Ziegler sont encore la solution préférable.

En revanche, les propriétés d'usage à court terme, telles la résistance à la fissuration, à la déchirure ou à la perforation, sont nettement améliorées.

Dans l'optique d'apporter des éléments de réponse quant aux origines des excellentes propriétés d'usage des copolymères homogènes, nous avons étudié la plasticité de ces derniers en relation avec l'architecture moléculaire, la topologie et la structure cristalline.

Le chapitre I fait le point des connaissances sur la plasticité des polyéthylènes. Après la présentation des matériaux ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques décrites au chapitre III, nous aborderons au chapitre IV l'étude expérimentale de la plasticité des copolymères "métallocènes" en traction uniaxiale mettant en exergue leur comportement singulier. Le chapitre V est consacré à l'étude des gels secs qui offre la possibilité de dégager le rôle de la topologie moléculaire sur les mécanismes de plasticité. Enfin, au chapitre VI, nous comparerons le comportement plastique des copolymères "métallocènes" et "Ziegler". Cette étude comparative couplée aux caractéristiques physico-chimiques des matériaux nous amènera à proposer des explications quant aux différences de comportement mécaniques entre les deux types de copolymères.

Chapitre I

Revue bibliographique de la plasticité des polyéthylènes

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins lors de leur mise en forme à l'état solide nécessite la compréhension des mécanismes de déformation plastique mis en jeu.

La déformation plastique des polyéthylènes a fait l'objet de nombreux travaux. La difficulté des études réside dans la complexité morphologique des polyéthylènes et ceci malgré une structure cristallographique simple. En effet, ces derniers sont constitués de lamelles cristallines séparées les unes des autres par des couches amorphes. Ces lamelles cristallines et amorphes peuvent s'organiser pour former une structure sphérolitique. Par conséquent, la déformation plastique peut être étudiée à différents niveaux pouvant aller de la simple lamelle au sphérolite.

Le but de ce chapitre est de retracer l'état des connaissances sur la déformation plastique des polyéthylènes à différentes échelles d'organisation.

I-1: Phénomène d'instabilité plastique

La plupart des objets manufacturés en "matière plastique" sont principalement issus des procédés de mise en forme à l'état fondu (moulage par injection, extrusion, calandrage etc...). Or, durant ces 15 dernières années, les procédés de mise en forme à l'état solide se sont considérablement développés pour les matériaux polymères. Ces procédés tels que l'emboutissage, l'étirage, le biétirage, l'estampage ou le laminage, généralement utilisés pour la mise en forme des métaux, peuvent conduire à des phénomènes d'instabilité plastique. Ces phénomènes contrôlent souvent l'aspect et les propriétés mécaniques du produit fini. Il s'avère donc indispensable de bien comprendre les mécanismes de l'instabilité plastique dans les polymères pour mieux les contrôler [1].

Le schéma de la figure I-1 montre l'allure typique de la courbe contrainte-déformation nominale et l'évolution du profil de l'éprouvette étirée à vitesse d'allongement constante.

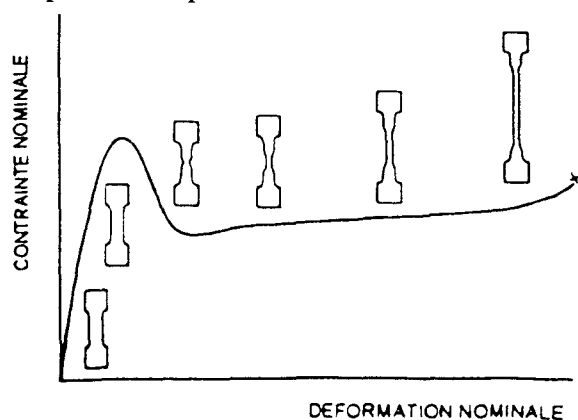


Figure I-1 : Courbe contrainte-déformation nominale et évolution du profil de l'éprouvette à vitesse d'allongement constante.

A la limite élastique, lorsque la contrainte nominale passe par son maximum, il y a apparition d'une striction. Cette dernière correspond à une localisation de la déformation plastique.

Le développement des instabilités plastiques dans les polymères est très différent de celui des métaux. D'une part, la striction dans les polymères apparaît plus tôt en terme de déformation. D'autre part, à partir d'un seuil de déformation appelé taux naturel d'étirage, la déformation se stabilise et la striction se propage tout le long de l'éprouvette au lieu de s'aggraver à l'endroit de son amorçage.

I-2: Déformation plastique du cristal

Les cristaux de polyéthylènes peuvent se déformer plastiquement par glissement cristallographique, par maclage ou par transformation de phase de type martensitique [2-4]. Mais, parmi les trois modes de déformation plastique cités ci-dessus, le glissement cristallin est de loin le mode le plus important car c'est lui qui est capable d'engendrer de grandes déformations.

I-2-a : Structure cristallographique des polyéthylènes

La structure cristallographique la plus stable des polyéthylènes est orthorhombique. Elle a fait l'objet de nombreuses études. La figure I-2 schématise cette structure. La direction cristallographique **c** est parallèle à l'axe des chaînes et, ces dernières sont en conformation zig-zag planaire. Les paramètres de maille **a**, **b** et **c** valent respectivement 7.418, 4.946 et 2.546 Å [5].

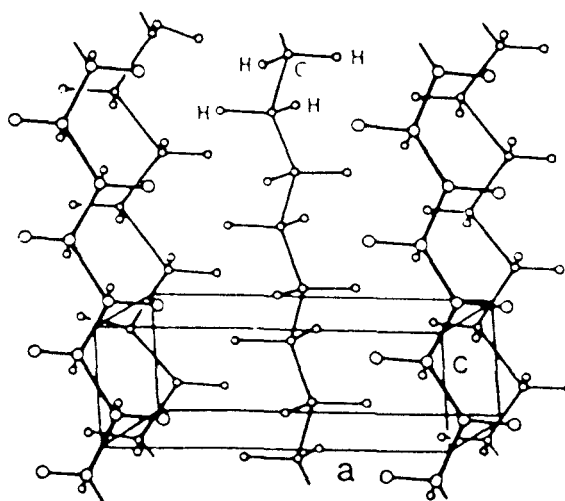


Figure I-2 : Maille orthorhombique du polyéthylène.

I-2-b : Glissement cristallin

Le glissement cristallin est de loin le mode de déformation plastique des cristaux de polyéthylènes le plus important [2-4].

Un système de glissement est défini par un plan de glissement (hkl) et la direction de glissement [uvw] contenue dans le plan de glissement. On observe en général que les plans de glissement sont les plans de plus grande densité (c'est à dire ceux qui sont les plus espacés) et que les directions de glissement sont les plus denses de ce plan. La déformation plastique procède par formation et propagation de dislocations dont le vecteur de Burgers coïncide avec la direction de glissement et dont la ligne se déplace dans le plan de glissement [6,7].

En ce qui concerne cette direction de glissement, deux cas particuliers sont à envisager dans les cristaux de polymères : le glissement parallèle aux chaînes (chain slip) et le glissement perpendiculaire aux chaînes (transverse slip).

Glissement de chaînes (chain slip)

Ce glissement opère par translation des chaînes parallèlement à leur direction. Les systèmes de glissement sont du type $\{hk0\}[001]$.

Dans le cas des polyéthylènes, les systèmes de glissement les plus actifs c'est à dire ceux qui possèdent les contraintes critiques résolues les plus faibles sont $(100)[001]$ et $(010)[001]$. Leurs contraintes critiques résolues sont de 7.2 et 15.6 MPa respectivement [8-10]. 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 $\{010\}$ [10]. Toutefois, une étude récente menée par Gaucher-Miri et al [12,13] sur des copolymères de l'éthylène montre clairement l'activation du système $(010)[001]$ au détriment du système $(100)[001]$. Les auteurs mettent l'accent sur le rôle essentiel joué par la rotation des lamelles cristallines. En effet, 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) comparée à celle des plans (100) qui sont parallèles à la direction de croissance des lamelles cristallines.

Le glissement de chaînes peut opérer de deux manières :

- soit par glissement homogène élémentaire ou "fine slip" sur un grand nombre de plans parallèles. Ce type de glissement conduit à une modification de l'angle entre l'axe des chaînes et la normale à la lamelle (figure I-3-a).

- soit par glissement hétérogène de grande amplitude ou "coarse slip" sur un nombre restreint de plans. Pour ce type de glissement, la direction de l'axe des chaînes et la normale à la lamelle restent sensiblement parallèles (figure I-3-b).

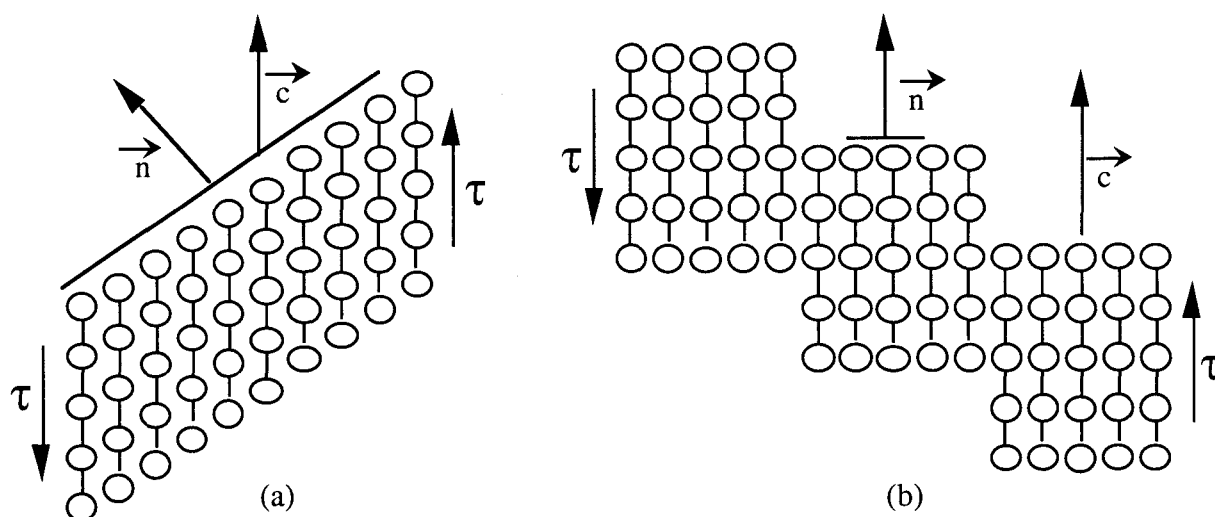


Figure I-3 : Représentation structurale des deux modes de glissement de chaînes :
(a) glissement homogène (fine slip), (b) glissement hétérogène (coarse slip)

L'étude en compression et en tension du polyéthylène haute densité (HDPE) orienté, a mis en évidence la prépondérance du glissement homogène élémentaire (fine slip) au faible déformation [12, 17, 18]. Cependant, le glissement hétérogène (ou coarse slip) devient de plus en plus important lorsque la déformation augmente. Ce dernier mécanisme est responsable de la fragmentation des lamelles cristallines conduisant à l'apparition de la striction [16].

Glissement transverse (transverse slip)

Ce glissement opère par translation des chaînes perpendiculairement à leur axe. Les systèmes de glissement répondant à ce mode de déformation sont du type $\{hk0\}[uv0]$.

Dans le cas des polyéthylènes, deux systèmes sont en compétition, le système $(010)[100]$ et le système $(100)[010]$. Ce dernier s'avère le plus facile en raison de la plus grande densité des plans (100) [11]. Le repliement de chaînes à la surface des lamelles peut contribuer à la restriction du choix des plans de glissement [2]. En effet, dans le cas de repliements réguliers $\{100\}$, le glissement se produit uniquement dans ces plans.

I-2-c : Maclage mécanique et transformation de phase

Le maclage mécanique et la transformation de phase sont deux autres modes de déformation plastique dans les polyéthylènes. Ces derniers résultent d'un cisaillement dans le plan de base de la maille orthorhombique [11,17-20].

Maclage

Le maclage provoque dans les cristaux une orientation symétrique d'une partie du cristal par rapport à l'autre (figure I-4). La partie maclée du cristal est une image miroir de la partie non maclée. Le plan de symétrie entre les deux parties du cristal est appelé le plan de macle.

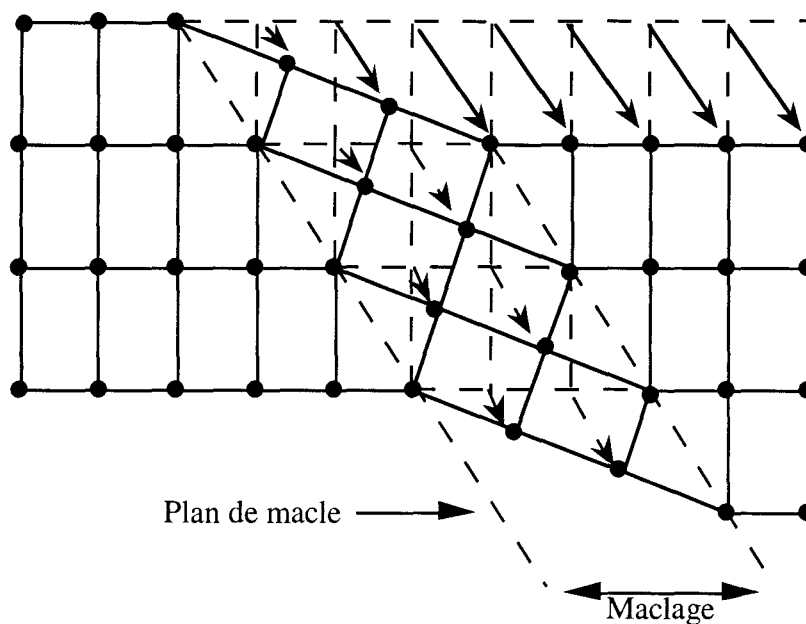


Figure I-4 : Maclage mécanique.

En raison de la structure macromoléculaire des polymères, les plans de macle sont du type $\{hk0\}$. Frank et al [11] ont examiné les différents modes de maclage possibles dans les polyéthylènes. Ils ont mis en évidence l'existence de deux modes importants :

- le maclage $\{110\}$ produisant une rotation du réseau cristallin de 67° par rapport à l'axe des chaînes.
- le maclage $\{310\}$ produisant une rotation de la maille cristallographique de 55° autour de la direction $[001]$ (axe des chaînes).

Transformation de phase

Une transformation de phase de type martensitique existe dans les polyéthylènes. Elle correspond au changement de la structure orthorhombique en une structure monoclinique [11]. Les deux phases possèdent des relations d'orientations spécifiques. De plus, certains auteurs ont souligné le caractère réversible de cette transformation [21]. La phase monoclinique nouvellement créée peut également se déformer plastiquement par glissement cristallin et maclage [4].

On notera que les paramètres de maille de cette phase sont : $a=8.09 \text{ \AA}$, $b=4.79 \text{ \AA}$, $c=2.54 \text{ \AA}$ et $\gamma=107.9^\circ$ [5]

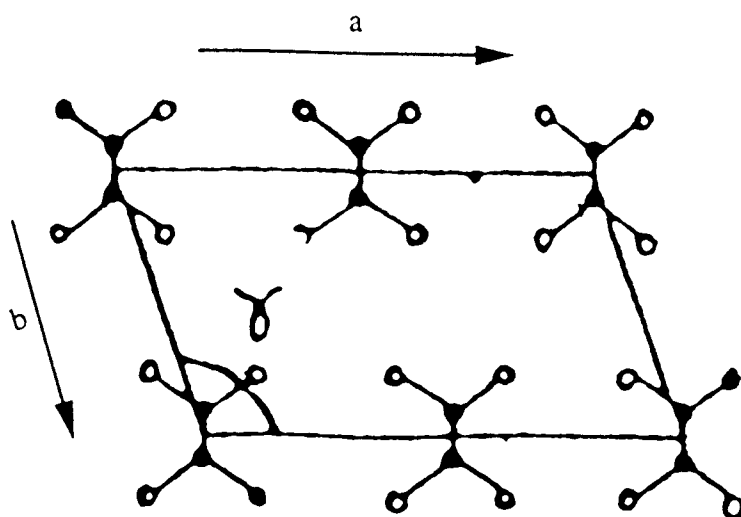


Figure I-5 : Maille monoclinique projetée sur [001].

I-3 : Déformation de la phase amorphe

Pour les polyéthylènes, les couches amorphes situées entre les lamelles cristallines sont caoutchoutiques aux températures normales d'utilisation [2]. Les travaux de Nakamae et al [22] ont montré que la phase amorphe assure essentiellement le transfert des contraintes entre les différentes lamelles cristallines. Ces couches amorphes peuvent se déformer de deux manières : soit par cisaillement interlamellaire, soit par séparation interlamellaire.

- Le cisaillement interlamellaire implique un glissement des lamelles parallèlement les unes aux autres (figure I-6) [23].

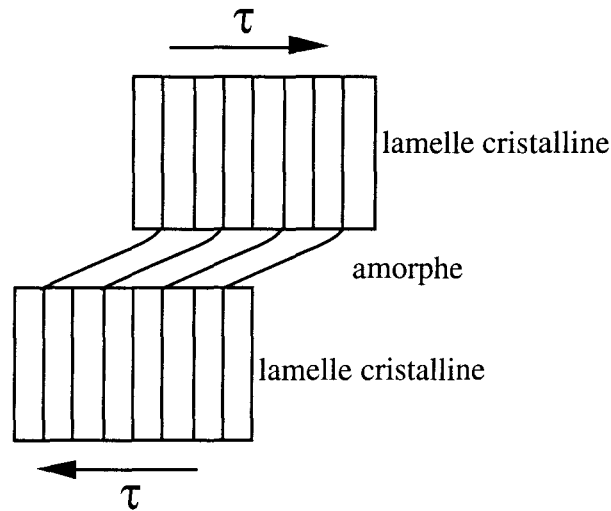


Figure I-6 : Cisaillement interlamellaire.

- La séparation interlamellaire correspond à une augmentation de la distance entre les lamelles sous l'effet d'une contrainte normale appliquée à la surface de ces dernières (figure I-7).

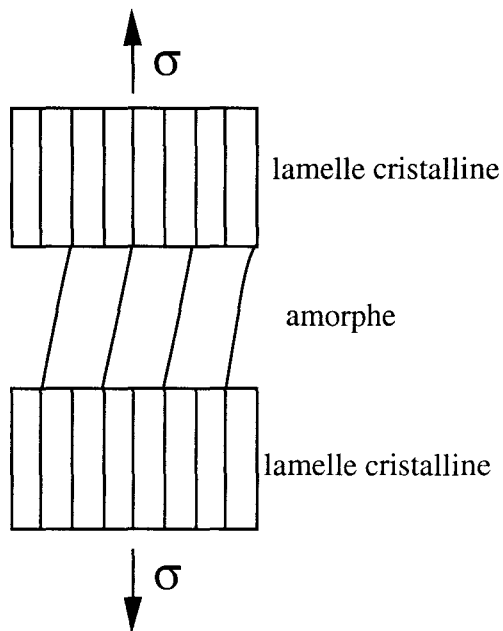


Figure I-7 : Séparation interlamellaire.

Ces deux mécanismes de déformation de la phase amorphe sont en constante compétition avec le glissement cristallographique [24] mais ne contribuent qu'à la déformation élastique du matériau.

I-4 : Déformation des sphérolites

Un sphérolite est constitué de lamelles cristallines noyées dans une matrice amorphe. Cette morphologie complexe rend l'analyse de la déformation difficile. De plus, tous les mécanismes décrits dans les sections précédentes peuvent avoir lieu simultanément ou successivement dans les différentes régions du sphérolite [2, 3].

Hay et Keller [25] ont montré que la déformation d'un sphérolite peut être divisée en deux catégories : une déformation homogène réversible et une déformation hétérogène.

- Lors de la déformation homogène, toutes les parties du sphérolite se déforment simultanément pour se transformer en ellipsoïde. Cette uniformité et réversibilité de la déformation est assurée par les régions intra-sphérolitiques amorphes qui sont préférentiellement sollicitées.
- Lors de la déformation hétérogène, il y a localisation de la déformation dans les régions équatoriales du sphérolite tandis que les autres régions restent indéformées.

Lorsqu'un sphérolite est sollicité en traction uniaxiale, la déformation commence préférentiellement dans les zones équatoriales puis se poursuit dans les zones diagonales et enfin, atteint les régions polaires [2].

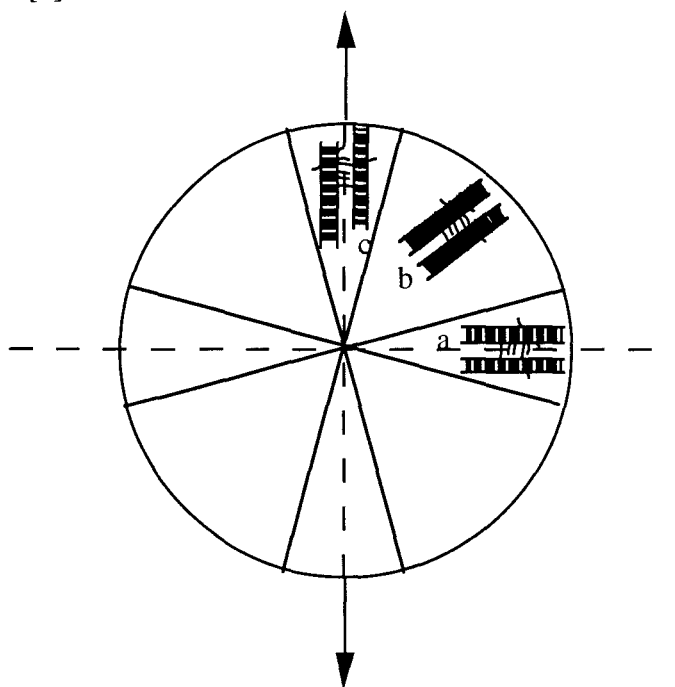


Figure I-8 : Les trois zones caractéristiques dans un sphérolite :
(a) zones équatoriales, (b) zones diagonales, (c) zones polaires.

Dans les régions équatoriales, les lamelles ont la particularité d'être perpendiculaires à la direction d'étirage. De ce fait, la séparation interlamellaire et le glissement de chaînes (chain slip) sont les deux modes de déformation les plus faciles.

Dans les zones diagonales, les lamelles sont inclinées par rapport à l'axe de sollicitation. Ces dernières sont soumises à la fois à des composantes tangentielle et normale de la contrainte appliquée. Par conséquent, les lamelles peuvent subir un cisaillement interlamellaire, une séparation interlamellaire ainsi qu'un glissement cristallin.

Dans les régions polaires, les lamelles sont parallèles à l'axe de sollicitation ce qui gêne considérablement tout type de glissement. Ce dernier point confère à cette zone une plus grande résistance à la déformation. Toutefois, lorsque la contrainte atteint un niveau suffisant, la déformation dans cette région procède principalement par fragmentation des lamelles cristallines.

I-5 : Transformation de Peterlin (du sphérolite aux microfibrilles)

Peterlin [16] a proposé en 1971 un modèle de déformation plastique des polymères semi-cristallins. Ce dernier décrit les différentes étapes de cette déformation plastique conduisant à la structure fibrillaire.

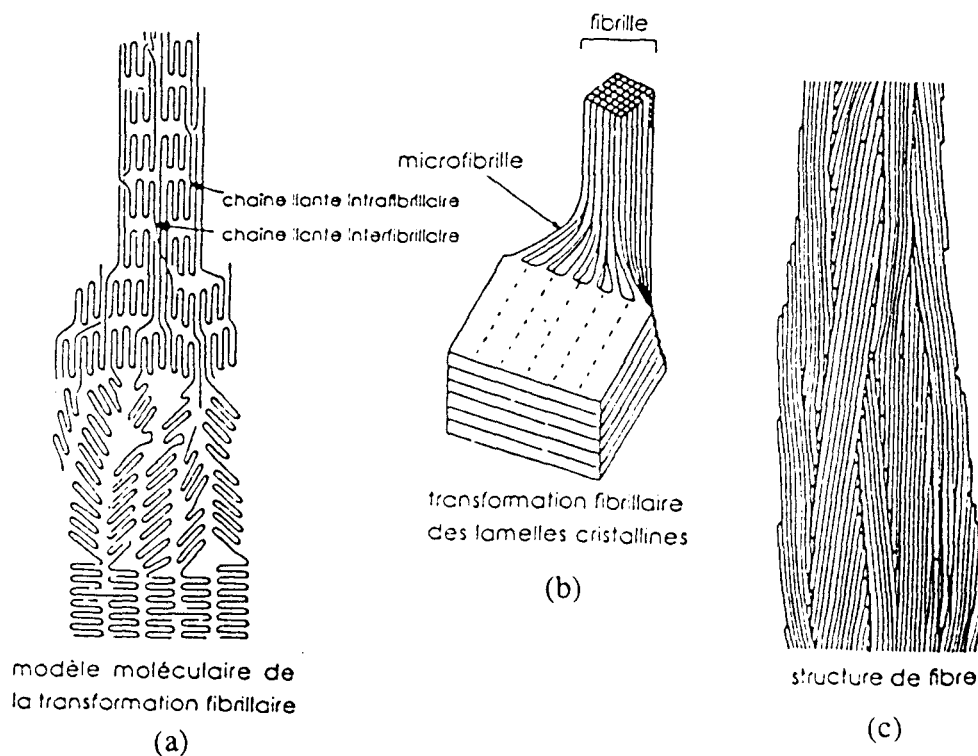


Figure I-9 : La transformation fibrillaire de Peterlin.

Dans ce modèle, trois étapes successives sont envisagées :

- la déformation plastique avant l'apparition de la striction. Ce stade implique différents modes élémentaires de déformation tels que le glissement cristallin, le maclage, la transformation de phase et la déformation de la phase amorphe (figure I-9-a).
- la déformation plastique dans la striction. Les lamelles se fragmentent en petits blocs qui se réarrangent sous forme de microfibrilles. Ces dernières s'organisent à leur tour en fibrilles connectées entre elles par des chaînes liantes. La propagation de la striction correspond au développement de cette structure fibrillaire à tout le matériau (figure I-9-b).
- la déformation plastique de la structure fibrillaire. Les fibrilles se déforment par glissement des microfibrilles les unes par rapport aux autres (figure I-9-c).

I-6 : Mécanismes de plasticité dans les polyéthylènes

Les nombreuses études mécaniques consacrées aux polyéthylènes ont révélé un comportement plastique singulier [26-30]. En effet, suivant les conditions de sollicitation, ces matériaux peuvent présenter deux seuils d'écoulement plastique. En outre, l'analyse du comportement viscoélastique, et particulièrement le caractère complexe de la relaxation α , a conduit Tagayanagi et al [31,32] à envisager pour la déformation plastique des polyéthylènes deux mécanismes. Ces auteurs se sont alors basés sur la structure mosaïque des lamelles cristallines décrite par Hosemann [33] pour régionaliser ces deux processus et proposer un modèle structural :

- le premier mécanisme consiste en un cisaillement des blocs cristallins (figure I-10-a). Ce processus qualifié d'homogène ou uniforme est à rapprocher du glissement cristallin homogène ou "fine slip" (cf. chapitre I-2-b) .
- le second mécanisme correspond à un glissement de ces blocs cristallins conduisant à la fragmentation des lamelles (figure I-10-b). Ce mécanisme hétérogène ou localisé est analogue au glissement cristallin hétérogène ou "coarse slip" (cf. chapitre I-2-b).

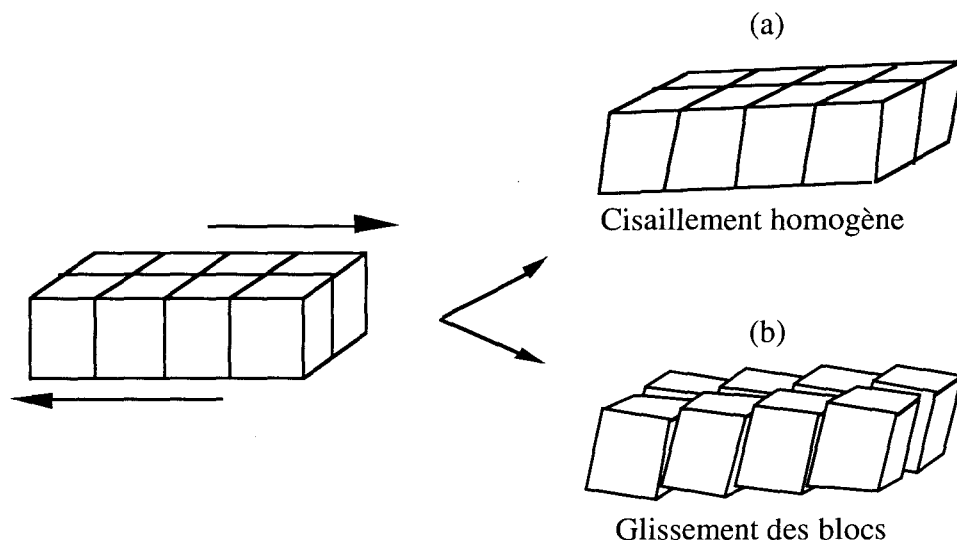


Figure I-10 : Modèle de Tagayanagi.

I-6-a : Mécanisme de glissement cristallin uniforme

Le concept de génération et de propagation de dislocations rend compte de la déformation plastique dans de nombreux matériaux. Geil [9] et Holland [34,35] ont mis en évidence l'existence de dislocations dans les cristaux de polymères permettant ainsi, l'utilisation et l'adaptation de ce concept à ce type de matériaux.

Shadrake et Guiu [36, 37] ont montré que dans les cristaux de polymères, les dislocations vis étaient les plus stables en raison de leur plus faible énergie de ligne. En outre, Peterson [38] suggère que la multiplication de ces dislocations par des sources de Frank et Read s'avère être improbable compte tenu de la faible épaisseur des lamelles cristallines, de l'ordre d'une centaine d'Angströms. Il propose donc que ces dislocations puissent être générées thermiquement à partir de la surface latérale des lamelles cristallines sous l'action d'une contrainte de cisaillement.

S'inspirant des travaux de Shadrake et Guiu et de Peterson, Young [39,40] a développé 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. Les dislocations se propagent ensuite à travers le cristal dans les plans $(hk0)$.

Modèle de Young pour la génération de dislocation vis

La figure I-11 représente une lamelle cristalline de polyéthylène d'épaisseur d soumise à une contrainte de cisaillement τ . Cette dernière génère une dislocation vis dans le plan $(hk0)$ parallèlement à l'axe des chaînes. Cette dislocation est située à une distance l du bord du cristal.

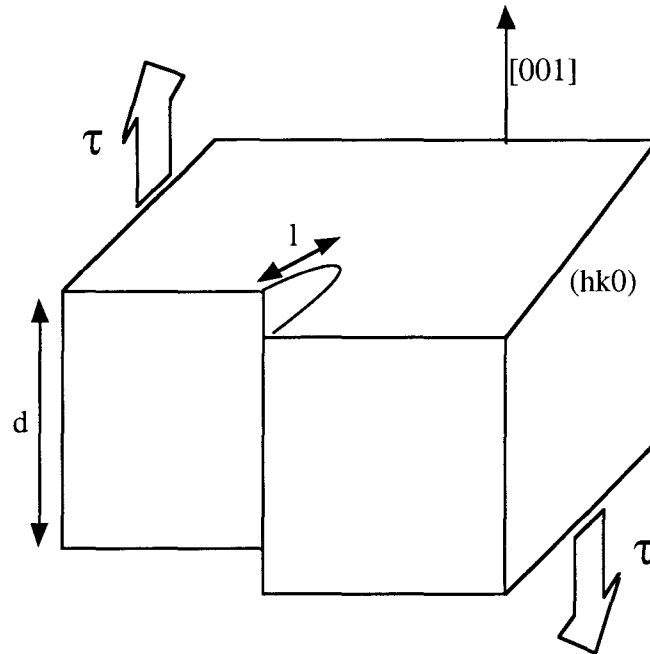


Figure I-11 : Schéma d'une dislocation vis dans un cristal de polyéthylène.

Shadrake et Guiu [36] ont calculé la variation d'énergie libre, ΔG , liée à la formation d'une telle dislocation. Cette énergie est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = \frac{d\mu b^2}{2\pi} \ln\left(\frac{l}{r_0}\right) - dl\tau b \quad (1)$$

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

Dans cette relation, $\frac{d\mu b^2}{2\pi} \ln\left(\frac{1}{r_0}\right)$ représente l'énergie élastique de la dislocation et $d\tau b$ le travail produit par la contrainte de cisaillement.

La distance critique de la dislocation du bord du cristal, l_c , est celle pour laquelle ΔG est maximum. Elle est donnée par la relation suivante :

$$l_c = \frac{\mu b}{2\pi\tau} \quad (2)$$

L'énergie d'activation correspondante est donnée par l'expression :

$$\Delta G_c = \frac{d\mu b^2}{2\pi} \left[\ln\left(\frac{l_c}{r_0}\right) - 1 \right] \quad (3)$$

Par combinaison des équations (2) et (3), nous obtenons l'expression suivante de la contrainte critique de cisaillement appliquée sur le cristal :

$$\tau = \frac{\mu b}{2\pi r_0} \exp\left(-\frac{2\pi\Delta G_c}{d\mu b^2} - 1\right) \quad (4)$$

Si l'on considère que la phase amorphe est caoutchoutique et qu'elle joue un rôle de transfert de contrainte [22], alors le système biphasé cristal-amorphe peut être assimilé à un modèle de Voigt, et la contrainte de traction exercée sur le cristal, σ^{cristal} , est équivalente à la contrainte macroscopique σ appliquée.

Le glissement s'active lorsque la cission résolue atteint la contrainte critique de cisaillement. La contrainte critique de traction au seuil d'écoulement obéit à $\tau = \sigma/2$ si l'on admet que l'amorçage du glissement se fait dans les plans à 45° de la direction de traction.

En combinant les équations (3) et (4) on obtient l'expression de la contrainte de traction pour la génération des dislocations vis parallèlement à l'axe des chaînes :

$$\sigma = \frac{\mu b}{\pi r_0} \exp\left(-\frac{2\pi\Delta G_c}{d\mu b^2} - 1\right) \quad (5)$$

Cette expression montre que la contrainte σ dépend de la température via ΔG_c et μ . En outre, elle varie dans le même sens que l'épaisseur des lamelles cristallines. Pour des vitesses de déformation raisonnables à l'échelle expérimentale, ΔG_c a été estimée entre 40 et 60 kT, où k représente la constante de Boltzmann [36, 41, 42].

L'observation par diffraction X de l'activation du système de glissement (010)[001] au détriment du système (100)[001] par Gaucher-Miri et al [12, 13] a conduit Séguéla et ses collaborateurs [43] à appliquer ce modèle au système (010)[001].

Dislocation vis dans un cristal de polyéthylène

La figure I-12 représente un cristal de polyéthylène soumis à une contrainte de cisaillement. Cette dernière génère une dislocation vis à partir d'une surface latérale du cristal. Après génération (a), cette dislocation se propage dans son plan de glissement (b) jusqu'à émergence à la surface opposée (c), produisant ainsi une translation d'une partie du cristal par rapport à l'autre.

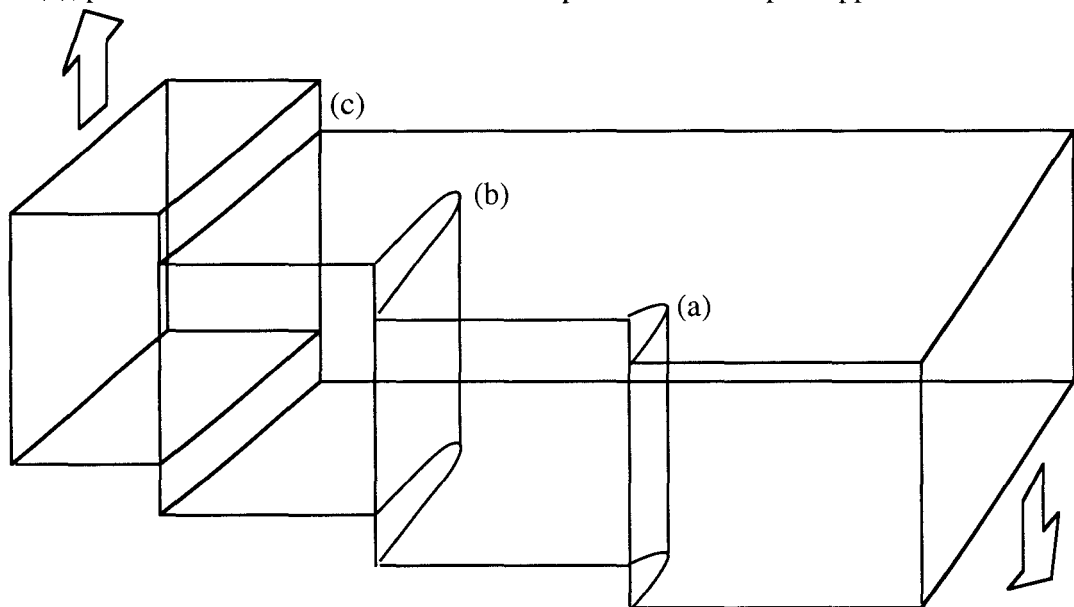


Figure I-12 : Différentes étapes du cheminement d'une dislocation vis dans un cristal de polyéthylène: (a) génération, (b) propagation, (c) émergence.

Le processus de création et d'avancement d'une dislocation vis dans un cristal de polyéthylène peut être décrit par la présence d'un défaut conformationnel se propageant tout le long de la chaîne éthylénique.

Le défaut de Renecker [44] utilisé par Boyd [45] afin de modéliser les processus de relaxation dans les polymères semi-cristallins s'avère être approprié à ce type d'analyse. Ce défaut illustré sur la figure I-13 implique une séquence de 8 atomes de carbone et consiste en une torsion de 180° de la chaîne et une contraction de $c/2$.

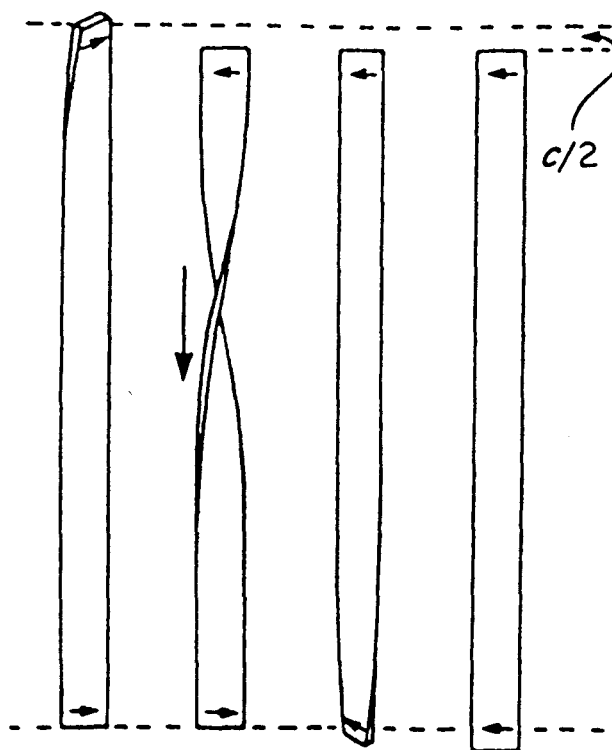


Figure I-13 : Défaut de Renecker [44]

La figure I-14 montre le mécanisme élémentaire d'avancement d'une dislocation vis dans un cristal de polyéthylène. Après passage du défaut conformationnel, chaque chaîne est tradatée le long de son axe d'une distance $c/2$ correspondant au vecteur de Bürgers de la dislocation.

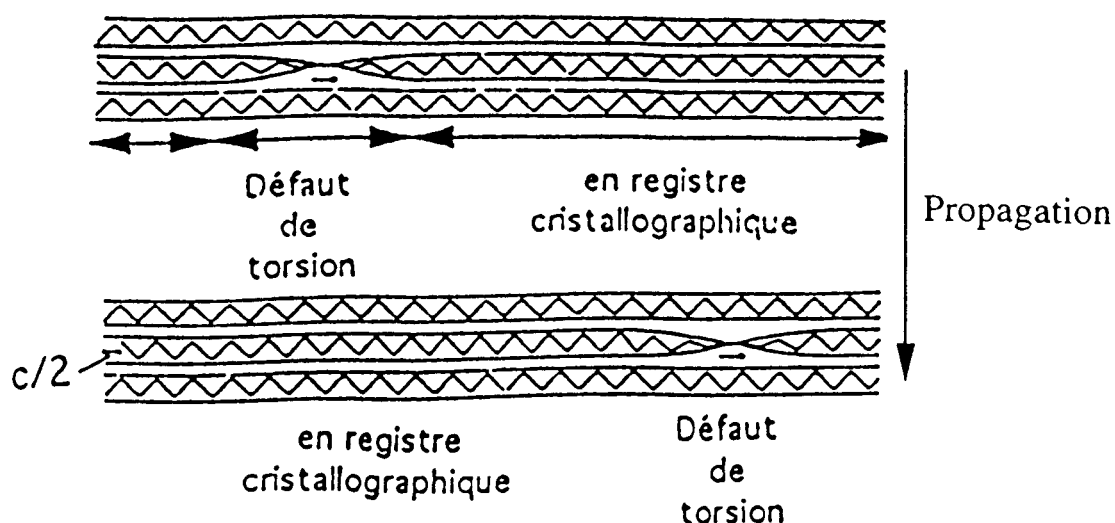


Figure I-14 : Propagation d'un défaut de torsion dans une chaîne éthylénique.

La translation de la chaîne résulte de l'effet de compression induit par le défaut de torsion se propageant le long de la chaîne sous l'action de la contrainte appliquée. Ce processus a pour effet de retourner la chaîne et de la replacer en registre cristalllographique.

I-6-b : Mécanisme de glissement cristallin localisé

Le glissement cristallin localisé est le mode de déformation préférentiel des lamelles cristallines à basses températures ou à vitesses de déformation élevées. Ce mode de déformation permet de rendre compte du phénomène d'instabilité plastique qui correspond à la fragmentation des lamelles cristallines, et de l'apparition des microvides dans les polymères semi-cristallins.

Peu de modèles ont été développés pour décrire ce glissement localisé. Toutefois, la structure mosaïque décrite par Hosemann [33] et amplement utilisée par Tagayanagi [31, 32] pour développer son modèle permet d'apporter quelques éléments de réponse quant à l'origine structurale de cette fragmentation.

Afin d'établir une approche théorique de ce glissement localisé, Séguéla et al [46] se sont inspirés du modèle décrivant la plasticité des polymères vitreux proposé par Escaig [47]. Dans ce modèle, la déformation plastique provient de l'activité des fautes d'empilement qui sont des sites préférentiels pour ce type de glissement.

Séguéla et ses collaborateurs ont donc appliqué ce modèle aux interfaces séparant les blocs cristallins dans la structure mosaïque (figure I-15), ces interfaces pouvant être considérées comme des fautes d'empilement.

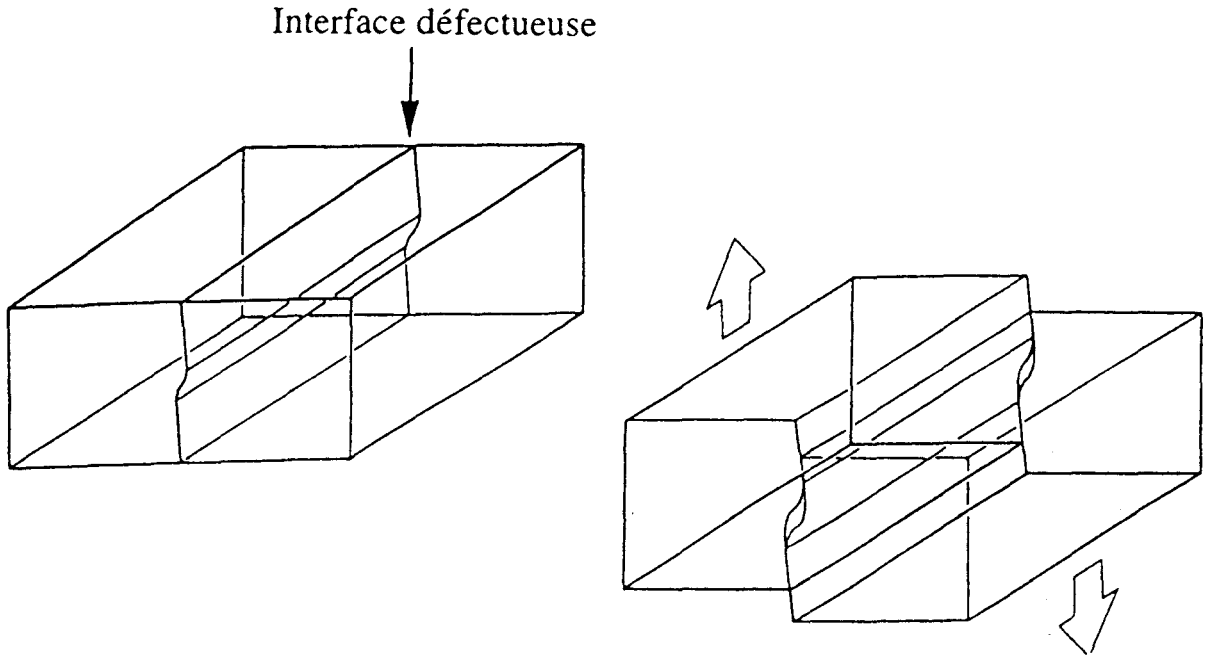


Figure I-15: Glissement au niveau des interfaces séparant les blocs cristallins dans une lamelle mosaïque.

Dans le cas des lamelles cristallines de polyéthylènes, les fautes d'empilement sont localisées dans les plans (hk0). La contrainte nécessaire pour faire glisser la faute d'empilement est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{\mu h^2}{d^2} \approx \frac{\gamma}{d} \quad (6)$$

- où
- μ représente le module de cisaillement dans les plans de fautes d'empilement
 - h la hauteur du défaut normale à l'interface de glissement
 - d la longueur du défaut dans la direction du glissement
 - γ l'énergie libre par unité de surface de la faute d'empilement

I-6-c : Les deux mécanismes "en bref"

La déformation plastique des polyéthylènes peut être décrite par la compétition des deux mécanismes de déformation présentés précédemment. Leur contribution relative dépend des caractéristiques physico-chimiques du matériau et des conditions de sollicitation.

- **Le glissement uniforme** résulte d'un cisaillement des lamelles cristallines préférentiellement dans les plans $(hk0)$. La contrainte critique d'activation de ce processus dépend de la température et de la vitesse de déformation, et elle diminue avec l'épaisseur des lamelles cristallines.

Ce processus sera d'autant plus favorable que la température sera élevée, la vitesse faible et l'épaisseur des lamelles faible. En outre, il est caractérisé par une consolidation élevée due à la tension des repliements de chaînes lors de la propagation des dislocations (figure I-16). Ce durcissement a un caractère de type Langevin en raison de la faible distance entre points d'ancrage des boucles de repliement.

- **Le glissement localisé** correspond à une fragmentation des lamelles cristallines. La contrainte critique d'activation de ce mécanisme est peu dépendante de la température et de la vitesse de déformation. Elle est aussi peu sensible à la taille des lamelles.

Ce processus caractérisé par une faible consolidation est responsable de l'instabilité plastique. Ce faible durcissement lié aux dépliements des chaînes présente un caractère plutôt de type gaussien en raison de la grande distance entre points d'ancrage des chaînes lors du dépliement (figure I-16).

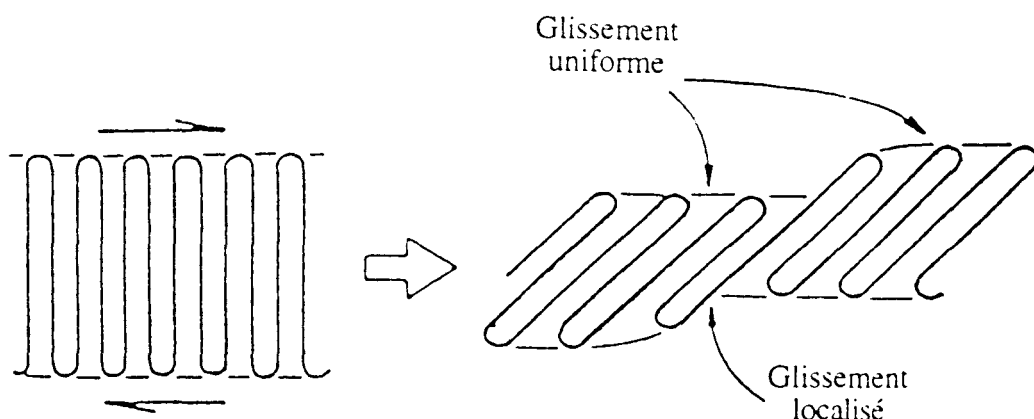


Figure I-16 : Schéma de compétition des deux mécanismes de plasticité.

Références bibliographiques

[1] : C. G'Sell, *Rev. Phys. Appl.*, **1988**, 23, 1085.

“Instabilités de déformation pendant l’étirage des polymères solides”.

[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-cristalline materials", Ed. B.

Escaig, C. G'Sell, Les éditions de physique, Les Ulis, France, **1982**, p. 291- 311.

[4] : P. B. Bowden, R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **1974**, 9, 2034.

"Deformation mechanisms in crystalline polymers".

[5] : B. Wunderlich, "Macromolecular Physics, vol.1: Crystal structure, morphology, defects",

Academic Press, New York, **1973**, Chap. II, p 97.

[6] : A. H. Cottrell, "Dislocations and plastic flow in crystals", Oxford University Press, Amen

House, London E.C.4, first Ed., **1953**, Chap. I.

[7] : J. Schultz, " Polymer Materials Science", Prentice-Hall, Englewood cliffs, New Jersey,

1974, Chap. II.

[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] : Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, *Macromolecules*, **1992**, 25, 5036.

"Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene".

[11] : F. C. Franck, A. Keller, A. O'Connor, *Phil. Mag.*, **1958**, 3, 64.

“Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity”.

[12] : V. Gaucher-Miri, R. Séguéla, *Macromolecules*, **1997**, 30, 1158.

"Tensile yield of polyethylene and related copolymers : Mechanical and structural evidence of two thermally activated processes".

Références bibliographiques

- [13] : V. Gaucher-Miri, Thèse de Doctorat, USTL, Lille, **1995**.
"Etude de la plasticité des polyéthylènes".
- [14] : R. J. Young, P. B. Bowden, J. Ritchie, J. G. Rider, *J. Mater. Sci.*, **1973**, 8, 23.
"Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene".
- [15] : 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".
- [16] : A. Peterlin, *J. Mater. Sci.*, **1971**, 6, 490.
"Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene".
- [17] : R. J. Young, P. B. Bowden, *Phil. Mag.*, **1974**, 29, 1061.
"Twinning and martensitic transformations in oriented high-density polyethylene".
- [18] : P. Allan, E. B. Crellin, M. Bevis, *Phil. Mag.*, **1973**, 27, 127.
"Stress-induced twinning and phase transformations in polyethylene single crystals".
- [19] : P. Allan, M. Bevis, *Phil. Mag.*, **1980**, 41, 555.
"Deformation processes in thin melt-cast film of high-density polyethylene.
II : Deformation processes in the non-equatorial region of spherulites".
- [20] : T. Seto, T. Hara, K. Tanaka, *Jpn J. Appl. Phys.*, **1968**, 7, 31.
"Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene".
- [21] : 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".
- [22] : 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".
- [23] : 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".
-

Références bibliographiques

[24] : D. P. Pope, A. Keller, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1975**, 13, 533.

"Deformation of oriented polyethylene".

[25] : I. L. Hay, A. Keller, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **1965**, 204, 43.

"Polymer deformation in terms of spherulites".

[26] : 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".

[27] : H. Springer, A. Hengse, G. Hinrichsen, *Colloid Polym. Sci.*, **1993**, 271, 523.

"An investigation of the yield behaviour of ethylene/1-octene copolymer fractions".

[28] : 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".

[29] : R. Séguéla, F. Rietsch, *Polymer*, **1986**, 27, 703.

"Tensile drawing behaviour of ethylene/ α -olefin copolymers : influence of the co-unit concentration".

[30] : O. Darras, Thèse de Doctorat, USTL, Lille, **1991**.

"Etude des gels secs de copolymères éthylène/1-butène : relations entre la structure et les propriétés physiques".

[31] : T. Kajiyama, T. Okada, A. Sakoda, M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1973**, B7, 583.

"Analysis of the α -relaxation process of bulk crystallized polyethylene based on that of single crystal mats".

[32] : M. Takayanagi, T. Kajiyama, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1973**, B8, 1.

"Structural factors in deformation of crystalline polymers".

[33] : R. Hosemann, *CRC Crit. Rev. Macromol. Sci.*, **1972**, 351.

"The paracrystalline state of synthetic polymers".

[34] : V. F. Holland, *J. Appl. Phys.*, **1964**, 35, 3235.

"Dislocations in polyethylene single crystals".

Références bibliographiques

[35] : V. F. Holland, P. H. Lindenmeyer, *J. Appl. Phys.*, **1966**, *36*, 3049.

"Direct observation of dislocation networks in folded-chain crystals of polyethylene".

[36] : L. G. Shadrake, F. Guiu, *Phil. Mag.*, **1976**, *34*, 565.

"Dislocation in polyethylene crystals : lines energies and deformation modes".

[37] : L. G. Shadrake, F. Guiu, *Phil. Mag.*, **1979**, *39*, 785.

"Elastic line energies and line tensions of dislocations in polyethylene crystals".

[38] : J. M. Peterson, *J. Appl. Phys.*, **1966**, *37*, 4053.

"Thermal initiation of screw dislocations in polymer crystal platelets".

[39] : R. J. Young, *Phil. Mag.*, **1974**, *30*, 85.

"A dislocation model for yield in polyethylene".

[40] : R. J. Young, *J. Mater. Forum*, **1988**, *11*, 210.

"Screw dislocation model for yield in polyethylene".

[41] : B. Crist, C. J. Fisher, P. R. Howard, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 1709.

" Mechanical properties of model polyethylenes : tensile elastic modulus and yield stress".

[42] ; B. Crist, *Polymer Comm.*, **1989**, *30*, 69.

"Yielding of semicrystalline polyethylene : a quantitative dislocation model".

[43] : R. Séguéla, V. Gaucher-Miri, S. Elkoun, *J. Mater. Sci.*, **1998**, *33*, 1273.

"Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers. Part I : Homogeneous crystal slip and molecular mobility".

[44] : D. H. Renecker, J. Mazur, *Polymer*, **1983**, *24*, 1387.

"Dispirations, disclinations, dislocations, and chain twist in polyethylene crystals".

[45] : R. H. Boyd, *Polymer*, **1985**, *26*, 1123.

" Relaxation processes in crystalline polymers : molecular interpretation - a review".

[46] : R. Séguéla, S. Elkoun, V. Gaucher-Miri, *J. Mater. Sci.*, **1998**, sous presse.

"Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers. Part II : Heterogeneous crystal slip and phase change".

Références bibliographiques

[47] : B. Escaig, *Polym. Eng. Sci.*, **1984**, 24, 737.

" A metallurgical approach to the pre-yield and yield behavior of glassy polymers".

Chapitre II
Techniques expérimentales

II-1: Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

L'analyse enthalpique différentielle, plus connue sous le sigle DSC (Differential Scanning Calorimetry), est une méthode calorimétrique permettant d'étudier les transitions physiques (transition vitreuse, fusion, cristallisation etc...) ou chimiques (polymérisation, réticulation, oxydation, dégradation etc...) mettant en jeu des effets thermiques dans un matériau.

Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffe. La première boucle "intégrale" permet d'assurer une montée linéaire en fonction du temps de la température moyenne de la référence (R) et de l'échantillon (E). La seconde boucle "différentielle" permet d'ajuster à chaque instant la puissance de chauffe de l'échantillon, de sorte que T_E soit égale à T_R , en compensant les effets exothermiques et endothermiques produits dans l'échantillon.

L'appareil permet donc de mesurer la compensation de puissance calorifique en fonction du temps : $dQ/dt=f(T)$. Dans les conditions normales d'utilisation (Pression constante, $P=1\text{atm}$), les échanges calorifiques correspondent à des variations de fonction enthalpie ($dQ=dH$).

Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un calorimètre DSC-7 de Perkin-Elmer. Le système est initialement étalonné en température et en puissance à l'aide d'échantillons d'indium et de zinc de grande pureté. Les échantillons de masse comprise entre 5 et 10 mg sont analysés à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ dans la gamme de température $20\text{-}160^\circ\text{C}$.

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 ΔH_f est l'enthalpie spécifique de fusion de l'échantillon, déterminée à partir de l'aire du pic de fusion et ΔH_f^0 est l'enthalpie spécifique de fusion d'un cristal parfait infiniment grand, dont la valeur est prise égale à 288 J/g dans le cas des polyéthylènes [1].

Détermination de la température de fusion

Les polymères présentent une large distribution des épaisseurs des lamelles cristallines se traduisant par un domaine de fusion toujours plus étendu que dans le cas d'un métal.

Dans le cadre de cette étude, T_f est prise au maximum du pic de fusion qui correspond à la fusion des cristaux d'épaisseur la plus probable.

II-2 : Densimétrie

C'est la technique de la colonne à gradient de densité qui a été utilisée. Cette technique consiste à laisser couler puis se stabiliser un échantillon dans une colonne contenant un mélange eau-isopropanol à 23°C et dans lequel un gradient de composition a été établi.

La courbe d'étalonnage densité-hauteur est obtenue à l'aide de billes en verre dont la densité est connue avec une précision de 10^{-3} .

Détermination des taux de cristallinité

Taux de cristallinité massique

Sur la base d'un matériau biphasique, le taux de cristallinité massique, X_c , est donné par la relation suivante :

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

- où
- ρ est la masse volumique de l'échantillon
 - ρ_c est la masse volumique du cristal parfait, égale à 1,000 g/cm³ [1]
 - ρ_a est la masse volumique de la phase amorphe, égale à 0.855 g/cm³ [1]

Taux de cristallinité volumique

Le taux de cristallinité volumique, X_v , est déterminé par :

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

II-3 : Diffraction des rayons X aux petits angles : SAXS (Small Angle X-ray Scattering)

La diffraction des rayons X aux petits angles est utilisée pour accéder à des informations structurales à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. Dans le cas des polymères semi-cristallins, la différence de densité électronique entre la phase amorphe et le cristal est à l'origine de cette diffraction. L'angle de diffraction est en général très faible, de l'ordre de un degré.

Cette technique permet de mesurer la périodicité de l'empilement des cristaux et de suivre leur réarrangement orientationnel au cours de la déformation plastique.

Conditions expérimentales

Les mesures sont effectuées sous vide sur un banc de type Luzzati-Baro. Le rayonnement est focalisé par 2 collimateurs circulaires de 0.5 mm de diamètre. Le deuxième collimateur et le film photographique sont placés respectivement à 50 et 450 mm du premier collimateur.

Le rayonnement K_{α} (0.154 nm) du cuivre est sélectionné à l'aide d'un filtre de nickel à partir de l'émission d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre opérant sous une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA.

Détermination de l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines

Dans le cadre de cette étude, la diffraction aux petits angles a été utilisée pour accéder à l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines.

La loi de Bragg permet d'obtenir la longue période, L , par le biais de la relation suivante :

$$2 L \sin\theta = n\lambda$$

- où - θ est l'angle de diffraction
- n l'ordre de diffraction
- λ la longueur d'onde de la raie K_{α} du cuivre

L'épaisseur des lamelles, l_c , est alors donnée par : $l_c = L X_v$

où X_v représente le taux de cristallinité en volume

II-4 : Spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge (IR) permet de caractériser les modes de vibrations en relation avec les conformations des chaînes macromoléculaires. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés aux raies cristallines situées à 720, 730 et 1894 cm^{-1} . L'analyse des bandes relatives à la phase amorphe n'a pas donné de résultats exploitables dans ce travail et ne fait donc pas l'objet de discussions particulières.

II-4-a : Le dichroïsme infrarouge

Lorsqu'on étire un film de polymère, les chaînes macromoléculaires s'orientent préférentiellement dans la direction d'étirage. Le rapport dichroïque, D , est donné par la relation $D=A_{//} / A_{\perp}$ où $A_{//}$ et A_{\perp} sont respectivement les absorbances mesurées en lumière IR polarisée parallèle et perpendiculaire à l'axe d'étirage. Ce rapport dépend de la direction du moment de transition caractéristique de la vibration par rapport à la chaîne et de l'orientation moyenne de la chaîne par rapport à l'axe d'étirage.

Les valeurs caractéristiques de ce rapport sont :

$D=0$ (moment de transition perpendiculaire à l'axe d'étirage $A_{//} \rightarrow 0$)

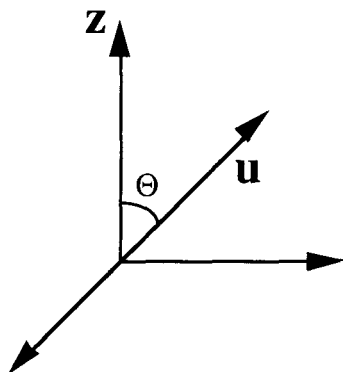
$D=\infty$ (moment de transition parallèle à l'axe d'étirage $A_{\perp} \rightarrow 0$)

$D=1$ (échantillon non orienté)

II-4-b : La fonction d'orientation

La distribution des orientations des cristallites d'un échantillon par rapport à un repère de référence peut être caractérisée en première approximation par la fonction d'orientation de Hermans qui représente le moment d'ordre 2 de la fonction de distribution totale [2].

Définition



Soient **u** une direction cristallographique donnée de la structure cristalline et **Z**, une direction macroscopique de référence. La fonction d'orientation $F_{u/Z}$ de la direction **u** par rapport à la direction **Z** est alors déterminée par :

$$F_{u/Z} = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}$$

Les valeurs caractéristiques de cette fonction ainsi que les textures correspondantes sont données dans le tableau II-1.

$\langle \cos^2 \theta \rangle$	$F_{u/Z}$	Texture
0	-1/2	Toutes les directions u sont perpendiculaires à l'axe Z
1/3	0	Répartition isotrope des directions u dans l'espace
1	1	Toutes les directions u sont parallèles à l'axe de référence Z

Tableau II-1 : Valeurs remarquables de la fonction d'orientation.

II-4-c : Attribution des vibrations analysées

Bande à 720 cm⁻¹

La bande à 720 cm⁻¹ comporte une composante amorphe et une composante cristalline.

La composante amorphe représente le mode de balancement du groupement CH₂ des séquences de segments de chaînes en conformation trans (tttt). Le moment de transition est dans ce cas perpendiculaire à l'axe de la chaîne [3].

La composante cristalline est attribuée au mode de balancement dans le plan du CH₂. Son moment de transition est parallèle à l'axe cristallographique **b**. La fonction d'orientation correspondante est reliée au rapport dichroïque D par la relation suivante [4] :

$$f_{720} = f_b = \frac{D-1}{D+2}$$

Bande à 730 cm⁻¹

La bande à 730 cm⁻¹ est purement cristalline et est attribuée au mode de balancement dans le plan du CH₂. Le moment de transition est parallèle à l'axe cristallographique **a**. La fonction d'orientation correspondante est reliée au rapport dichroïque D par la relation suivante [4] :

$$f_{730} = f_a = \frac{D-1}{D+2}$$

Bande à 1894 cm⁻¹

Cette bande est entièrement cristalline. Elle est attribuée à une combinaison entre la raie Raman fondamentale à 1164 cm⁻¹ et les bandes à 720 et 730 cm⁻¹. Le moment de transition est perpendiculaire à l'axe cristallographique **c**. La fonction d'orientation est reliée au rapport dichroïque D par la relation suivante [5,6] :

$$f_{1894} = f_c = -2 \frac{D-1}{D+2}$$

II-4-d : Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, modèle 2000 de Perkin-Elmer, équipé d'un microscope. L'enregistrement des spectres est réalisé en transmission, à partir de films d'épaisseur 150 μm obtenus par moulage-compression à 190°C et refroidis à 20°C/min, puis étirés à différents taux, à température ambiante.

II-5 : Analyse viscoélastique

Le comportement viscoélastique en traction est étudié à l'aide d'un viscoélasticimètre Rheometrics RSA II. Le principe consiste à imposer une déformation sinusoïdale au matériau et à enregistrer sa réponse en contrainte. On a donc accès au module élastique E' , au module de perte visqueuse E'' et au facteur de perte visqueuse $\tan \delta$ où δ représente l'angle de déphasage entre la déformation imposée et la contrainte.

Ces 3 paramètres sont reliés par la relation suivante :

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

Le suivi de l'évolution de ces paramètres avec la température à diverses fréquences de sollicitation permet de caractériser les différentes relaxations moléculaires du matériau.

Conditions expérimentales

Les essais ont été réalisés sur des films minces d'environ 200 μm d'épaisseur obtenus par moulage-compression à 190°C et refroidis à 20°C/min. Leur géométrie est imposée par le mode de sollicitation utilisé. La longueur et la largeur des échantillons sont de 22 et 4 mm respectivement. L'amplitude de la déformation est de 0.1% et les essais sont effectués à 1Hz entre -80°C et 130°C.

II-6: Vidéo traction

L'analyse du comportement plastique en traction uniaxiale des matériaux nécessite l'obtention des courbes contrainte-déformation vraies. Une méthode d'extensométrie optique basée sur le suivi des distorsions d'une cible au cours du temps a été développée au laboratoire pour l'étude de matériaux développant de forte striction [7-9].

II-6-a : Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental représenté sur la figure II-1 est composé d'une machine de déformation Instron à vis et d'un système d'extensométrie optique du type "vidéo traction" développé par G'Sell et ses collaborateurs à l'Ecole des Mines de Nancy [10].

Ce système est composé de deux caméras vidéo de type CCD (Charge Coupled Device) équipées de zooms 70-210 mm et visualisant la face et la tranche de l'échantillon. Ces caméras sont interfacées à un micro-ordinateur Compaq 386-25 MHz par une carte vidéo. Les images analogiques acquises par les caméras sont divisées en 512 x 512 pixels et numérisées en niveau de gris par la carte vidéo.

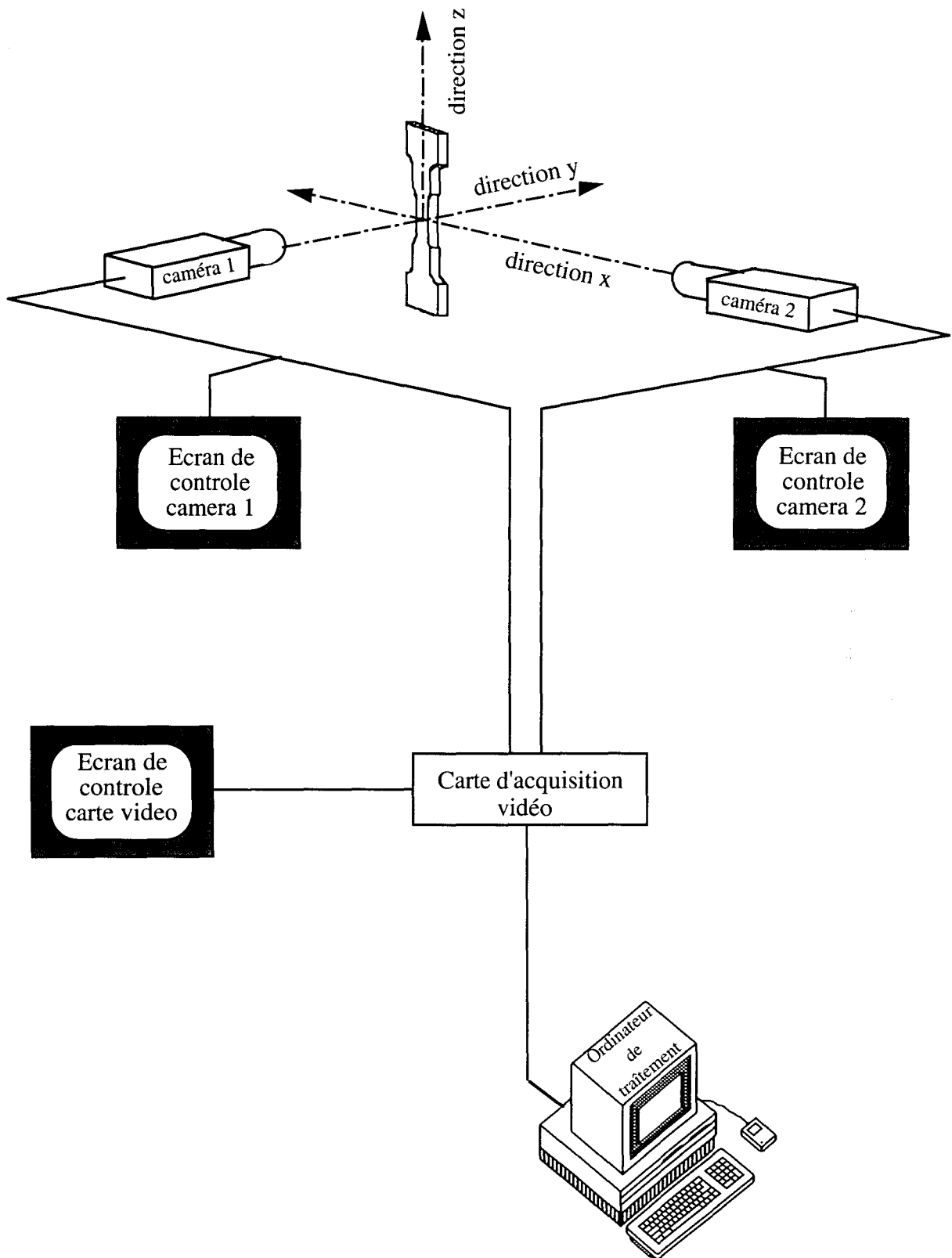


Figure II-1 : Système d'extensométrie optique.

II-6-b : Préparation et forme des échantillons

Les éprouvettes de traction obtenues par moulage-compression à 190°C puis refroidies à 20°C/min sont découpées à l'aide d'un emporte pièce. La figure II-2 représente la forme des éprouvettes adoptée. La géométrie de l'échantillon parallélépipédique retaillé en forme de sablier dans sa partie centrale permet d'anticiper le site d'amorçage de l'instabilité plastique. Le rayon de courbure de 58 mm de cette zone a été choisi suffisamment grand pour que l'on puisse considérer l'éprouvette droite dans la partie centrale analysée.

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 la déformation du matériau. Le suivi des distorsions de cette cible et du profil de l'éprouvette permet d'accéder aux déformations longitudinales et transversales à l'échelle locale [8,9].

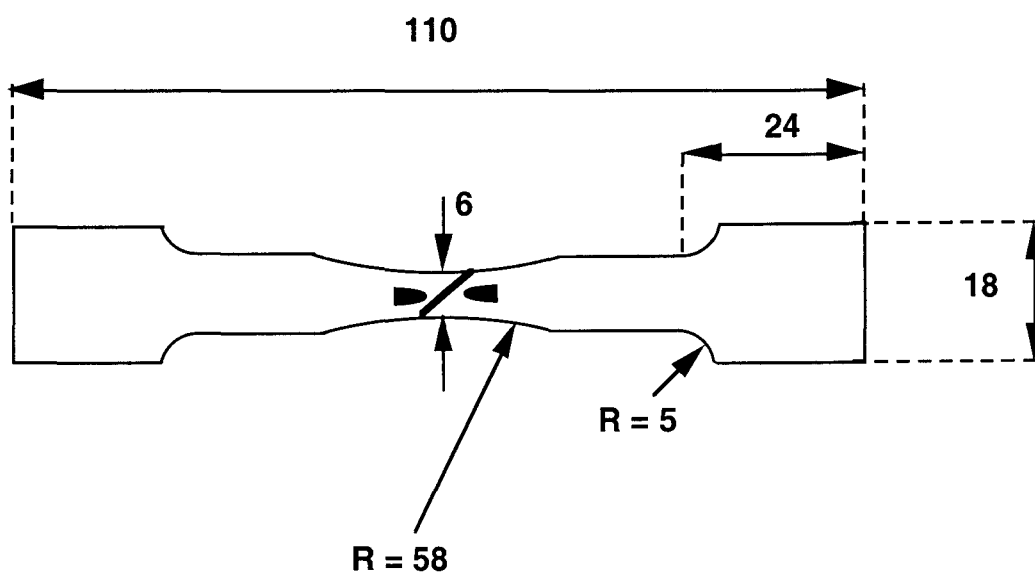


Figure II-2 : Forme des éprouvettes.

II-6-c : Analyse de la cible et de ses distorsions

Le principe de mesure des déformations longitudinales et transversales à une échelle locale est schématisé sur la figure II-3. 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. La seconde caméra visualisant la tranche de l'échantillon sert à mesurer le minimum d'épaisseur et permet ainsi de vérifier l'isotropie de la déformation.

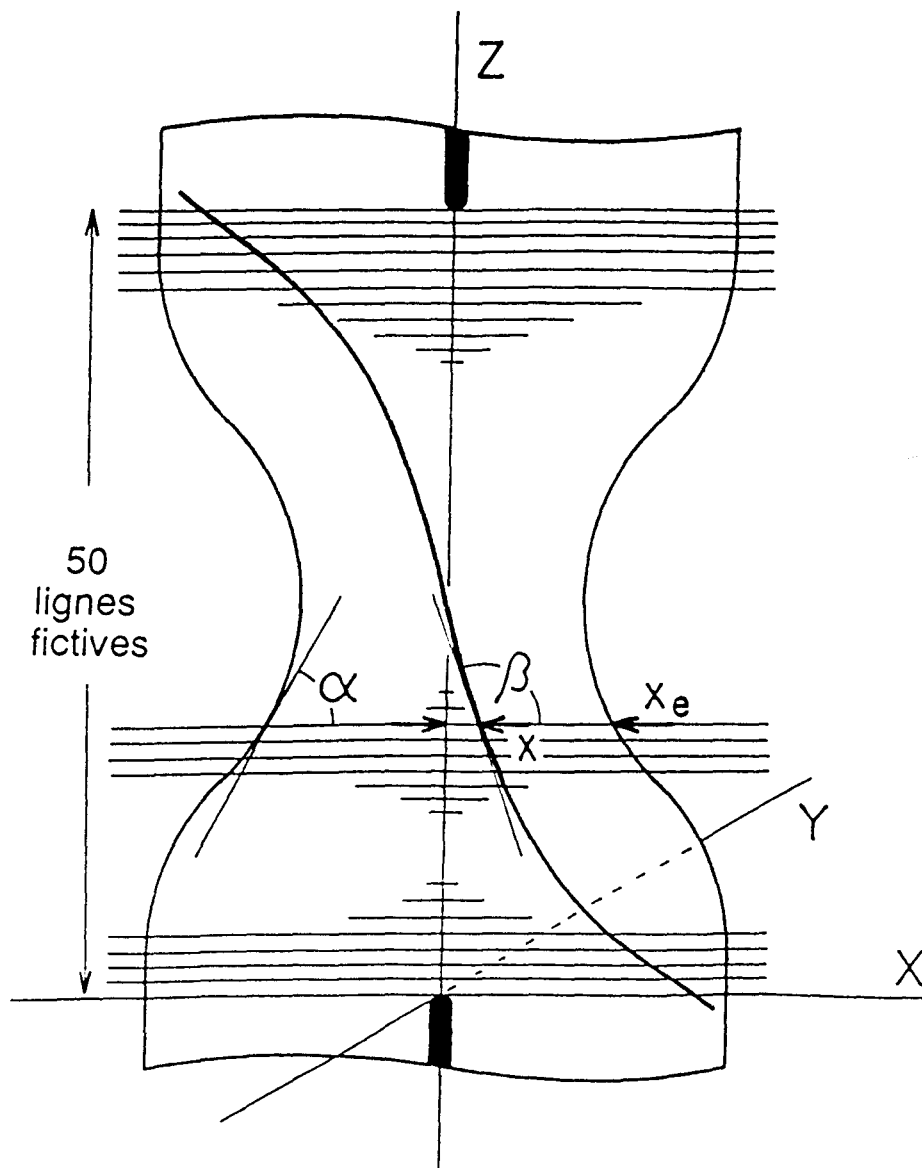


Figure II-3: Principe de mesure des déformations.

Mesure des déformations

La déformation transversale en largeur, \mathcal{E}_x , est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\mathcal{E}_x = \frac{L}{L_0} - 1$$

- où
- L est la largeur de l'éprouvette pour chaque coordonnée Z
 - L_0 la largeur initiale de l'éprouvette considérée constante dans toute la région analysée.

La déformation maximale en épaisseur, \mathcal{E}_y , est donnée par la relation suivante :

$$\mathcal{E}_y = \frac{e}{e_0} - 1$$

- où
- e représente l'épaisseur minimale de l'échantillon
 - e_0 l'épaisseur initiale de l'éprouvette.

Enfin, pour chaque valeur de Z, la déformation longitudinale, \mathcal{E}_z , est donnée par l'expression suivante [8, 9] :

$$\frac{\tan \beta}{\tan \beta_0} - \frac{\tan \alpha}{\tan \alpha_0} \frac{x}{x_e} = \frac{1 + \mathcal{E}_x}{1 + \mathcal{E}_z}$$

- où
- $\tan \beta$ et $\tan \alpha$ sont les pentes locales de la cible et du profil de l'éprouvette respectivement.
 - $\tan \beta_0$ est la pente de la cible initiale.
 - X est l'abscisse de la cible et X_e la coordonnée du bord de l'éprouvette.

Les pentes locales $\tan \beta$ et $\tan \alpha$ de la cible et du bord de l'éprouvette sont déterminées numériquement à partir d'une double procédure de "lissage" de données expérimentales reposant sur la propagation d'un polynôme du second ordre.

On notera que dans la suite du travail, nous nous sommes exclusivement intéressés à la déformation longitudinale enregistrée au coeur de la striction, notée \mathcal{E}_v .

Exploitation des résultats

Après vérification de l'isotropie de la déformation, la contrainte vraie est calculée à partir de la relation suivante :

$$\sigma_v = \frac{F}{S_0(1 + \epsilon_x)^2}$$

où S_0 est la section initiale de l'éprouvette dans la région analysée et F , la force appliquée sur l'échantillon.

Précision des mesures

La précision des mesures a été estimée à $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-2}$ pour ϵ_x , ϵ_y et ϵ_z respectivement [8, 9].

Conditions d'essais

Les essais ont été réalisés entre 0°C et 100°C , à des vitesses de traverse comprises entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 5 mm/min. Dans ces conditions, les phénomènes d'auto-échauffement pouvant survenir lors de l'étirage sont négligeables [11,12].

Il est important de noter que le dispositif expérimental "vidéo traction" donnant les courbes $\sigma_v(\epsilon_v)$ ne permet pas d'accéder à la rupture des matériaux. L'analyse de la rupture a été faite à partir de mesures des contraintes et déformations nominales réalisés avec des échantillons plats et plus courts que ceux de la "vidéo traction".

II-7 : Essais de compression

Les essais de compression ont été effectués dans le but de mesurer les recouvrances des matériaux. Pour ce type d'essai, des éprouvettes cylindriques de hauteur et de diamètre 22 et 6 mm respectivement ont été utilisées. Tous les essais ont été effectués à 24°C et 50 $\mu\text{m}/\text{min}$. Les recouvrances ont été mesurées 72h après déformation.

II-8 : Préparation des gels secs

II-8-a : Mise en solution

La mise en solution est effectuée dans un bécher maintenu à une température constante de 160°C et recouvert d'une feuille d'aluminium afin de limiter au maximum l'évaporation du solvant. L'homogénéisation de la solution très visqueuse est effectuée par agitation manuelle, sur une période de 20 minutes environ.

Le solvant utilisé dans cette étude est la tétraline en raison de son point d'ébullition de 207°C nettement supérieur à la température de fusion des polyéthylènes. Ceci permet d'éviter la formation des bulles liée à l'évaporation du solvant dans la solution.

II-8-b : Moulage

Le protocole de moulage adopté est rigoureusement le même que celui utilisé par Olivier Darras [13, 14]. Le dispositif expérimental de moulage par injection à basse vitesse est représenté sur la figure II-4.

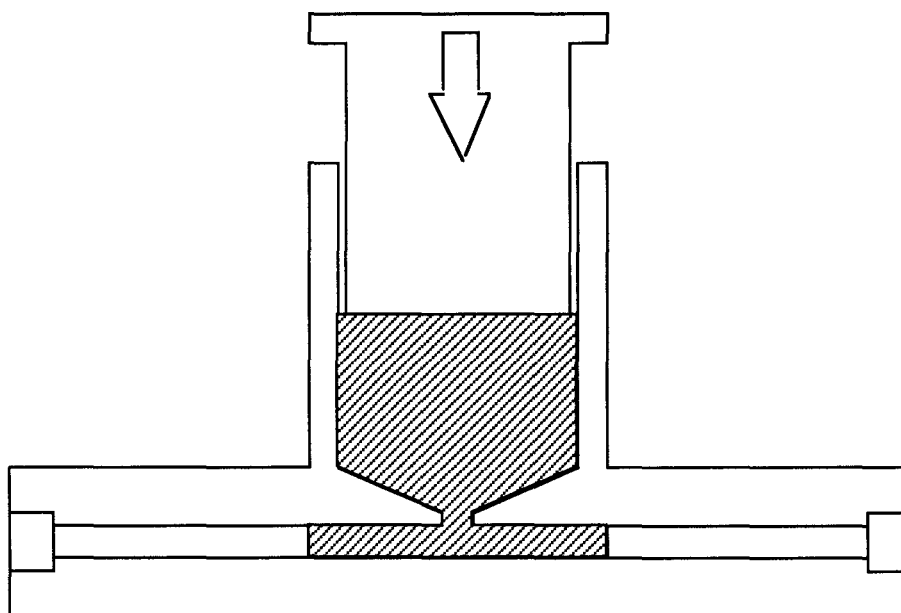


Figure II-4 : Schéma du moule d'injection.

La solution est initialement introduite dans le corps du piston. Le moule est ensuite placé entre les plateaux d'une presse maintenue à 160°C. Lors de l'injection, la matière est transférée à travers la filière dans l'entrefer du moule. Ce procédé permet d'éliminer considérablement les bulles d'air indésirables lors d'essais mécaniques. En jouant sur l'épaisseur de l'entretoise séparant les deux parties du moule, on peut obtenir des disques d'épaisseur variable. La cristallisation du matériau est obtenue en plongeant le moule dans de l'eau à 20°C.

II-8-c : Séchage

L'obtention des gels secs nécessite une extraction méticuleuse du solvant. Nous avons donc adopté le protocole de séchage suivant : 7 jours à l'air libre, 48h dans un bain de méthanol et finalement 48h dans une étuve sous vide à 30°C équipée d'un piège à azote liquide. Durant tout ce traitement de séchage, les gels sont maintenus serrés entre deux grilles de manière à éviter les ondulations.

Les différentes concentrations données sont des valeurs massiques en polymère au départ de la préparation. Le même protocole de moulage et de séchage a été utilisé pour les polymères cristallisés dans la masse afin, de pouvoir les comparer aux gels secs.

II-8-d : Etirage des gels secs

L'analyse mécanique des gels secs est effectuée sur des éprouvettes en forme d'haltère de longueur utile et de largeur 15 et 4 mm respectivement. Ces éprouvettes sont découpées à l'aide d'un emporte pièce dans des disques de gels secs d'épaisseur moyenne de 3 mm. Les essais ont été réalisés à 0.5 mm/min sur une plage de température comprise entre 24 et 60°C.

Références bibliographiques

[1] : B. Wunderlich, "Macromolecular Physics, vol.1: Crystal structure, morphology, defects", Academic Press, New York, **1973**. Chap. IV, p 388-389.

[2] : I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1977**, 58, 1.

"The measurement of molecular orientation in polymers by spectroscopic techniques".

[3] : R.G. Snyder, *Chem. Phys.*, **1967**, 47, 4.

"Vibrational study of the chain conformation of the liquid *n*-paraffins and molten polyethylene".

[4] : R. S. Stein, *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 734.

"Interaction of methylene deformation frequencies in paraffin crystals
II-A theoretical treatment of interaction of vibrations".

[5] : J. Dupuis, Thèse 3ème cycle, Lille, **1986**.

"Contribution de la spectrométrie IRTF à l'étude de l'orientation moléculaire de films de polyéthylène en cours d'étirage et après relaxation".

[6] : 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".

[7] : 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".

[8] : P. François, V. Gaucher and R. Séguéla, *J. Phys., Condens. Matter*, **1994**, 6, 8959.

"Local-scale analysis of the longitudinal strains in strongly necking materials by means of video-controlled extensometry".

[9] : V. Gaucher-Miri, Thèse de Doctorat, USTL, Lille, **1995**.

"Etude de la plasticité des polyéthylènes".

[10] : 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".

Références bibliographiques

[11] : 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".

[12] : Marquez-Lucero A., G'Sell C., K. W. Neale, *Polymer*, **1989**, 30, 636.

"Experimental investigation of neck propagation in polymers".

[13] : O. Darras, Thèse de Doctorat, USTL, Lille, **1991**.

"Etude des gels secs de copolymères éthylène/1-butène : relations entre la structure et les propriétés physiques".

[14] : O. Darras, R. Séguéla, F. Rietsch, *J. Polym. Sci., Polymer Physics*, **1992**, 30, 349.

"Dried gels from linear low-density polyethylene : morphology, thermal behavior and mechanical properties".

Chapitre III

Caractérisation physico-chimique des matériaux

L'utilisation des procédés de polymérisation Ziegler a permis de synthétiser des copolymères d'éthylène et d' α -oléfines. Ces copolymères sont caractérisés par des chaînes linéaires ne comportant que des branches courtes dues à l'introduction de motifs comonomères dans les chaînes éthyléniques.

Ces copolymères sont venus élargir la gamme des produits entre le polyéthylène basse densité radicalaire (PEBD) et haute densité (PEHD). A densité et cristallinité équivalentes, ces copolymères présentent des propriétés mécaniques supérieures à celles des polyéthylènes radicalaires (PEBD) qu'ils concurrencent directement sous l'appellation polyéthylènes linéaires basse densité (PELBD).

Actuellement, des copolymères éthylène/ α -oléfines peuvent être synthétisés grâce à l'utilisation des catalyseurs métallocènes. Ces copolymères sont dits homogènes par opposition aux copolymères Ziegler qualifiés d'hétérogènes, en raison de l'unicité des sites catalytiques des métallocènes dont l'activité conduit à une très faible polydispersité en masse molaire et en composition [1]. Leurs propriétés d'usage telles que la résistance à l'impact, au déchirement et à la perforation, sont nettement améliorées par rapport à leurs homologues hétérogènes .

III-1 : Influence des groupements latéraux sur la cristallisation

Les polyéthylènes cristallisent principalement par repliement de chaînes. L'effet principal de l'introduction de branches courtes via la copolymérisation est de gêner cette cristallisation. En effet, les motifs latéraux à deux atomes de carbone, ou plus, sont majoritairement rejetés hors du cristal [2-8]. Le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles se trouvent alors étroitement liés au taux de comonomère : ces deux caractéristiques dépendent directement de la distance moyenne entre les unités comonomères non cristallisables le long de la chaîne.

A concentration en comonomère identique, les copolymères homogènes ont une distribution plus étroite et une valeur moyenne plus faible des longueurs des séquences cristallisables par rapport à leurs homologues hétérogènes.

III-2 : Influence des groupements latéraux sur la topologie

D'une part, la présence des groupements latéraux perturbe le phénomène de "reeling-in" ou dévidage des chaînes lors de la cristallisation. Ce mécanisme schématisé sur la figure III-1 consiste en une reptation des chaînes depuis le domaine fondu vers la surface du cristal en croissance entraînant un désenchevêtrement partiel des chaînes. Il en résulte une diminution de la densité d'enchevêtrements du solide par rapport au fondu. Plus le taux de comonomère est élevé, plus ce processus de dévidage est gêné, et plus le copolymère est apte à conserver tous les

enchevêtrements existants dans le fondu. Ceci a une répercussion très importante sur le comportement mécanique notamment sur la consolidation [9].

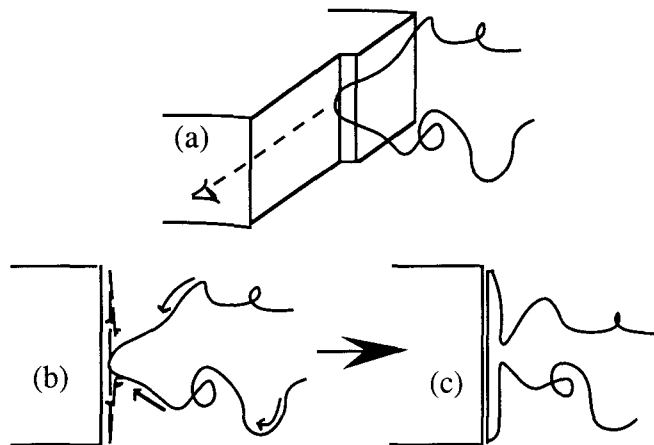


Figure III-1 : Processus de dévidage des chaînes.

D'autre part, les homopolymères linéaires ont tendance à cristalliser sous forme de repliements réguliers et adjacents. Pour les copolymères, ce mécanisme de repliement de chaîne régulier est fortement perturbé et tend à évoluer vers un repliement aléatoire et ceci d'autant plus que le taux de comonomère augmente [10]. En effet, quand le dépôt régulier et la capacité de "reeling-in" d'une chaîne sur la surface de croissance sont interrompus par la présence d'une branche courte non cristallisable, trois solutions s'offrent à cette chaîne :

- la première consiste à créer une boucle de repliement plus importante qui rejette la branche courte dans la phase amorphe. Cette solution permet à la chaîne de réintégrer le cristal de façon adjacente dans le site voisin après un certain laps de temps si toutefois, aucune autre chaîne n'a eu la possibilité d'occuper ce site pendant ce même laps de temps (figure III-2-a).
- dans le cas contraire, la cristallisation ne peut se poursuivre que dans un site non adjacent de la même lamelle. La seconde solution est alors de créer une boucle de repliement aléatoire (figure III-2-b).
- la troisième solution consiste à intégrer la surface de croissance d'une autre lamelle cristalline lorsque la chaîne se trouve éloignée de son cristal d'ancrage initial. Une chaîne de liaison intercristalline est alors créée (figure III-2-c).

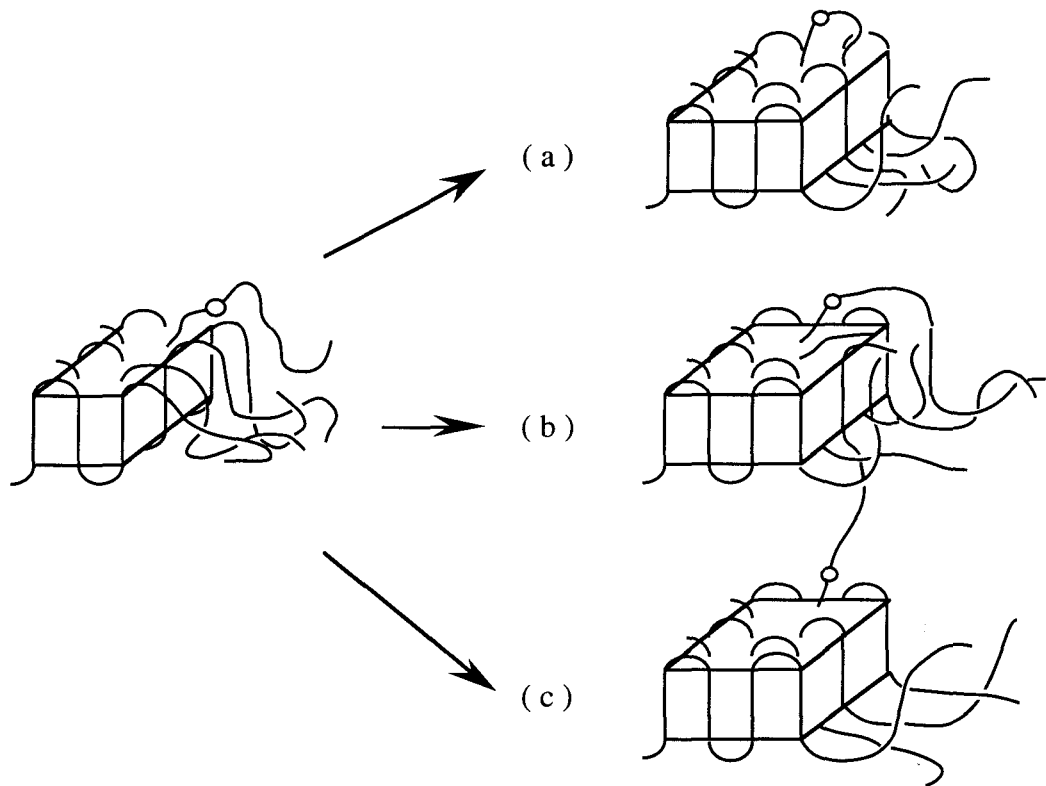


Figure III-2 : Influence des groupements latéraux sur le mécanisme de repliement de chaîne macromoléculaire.

La figure III-3 montre l'influence du taux de comonomère sur la surface de repliement de chaînes. En résumé, l'augmentation du taux de comonomère entraîne une modification de la topologie moléculaire vers une structure de repliements de chaînes de plus en plus aléatoires et enchevêtrés.

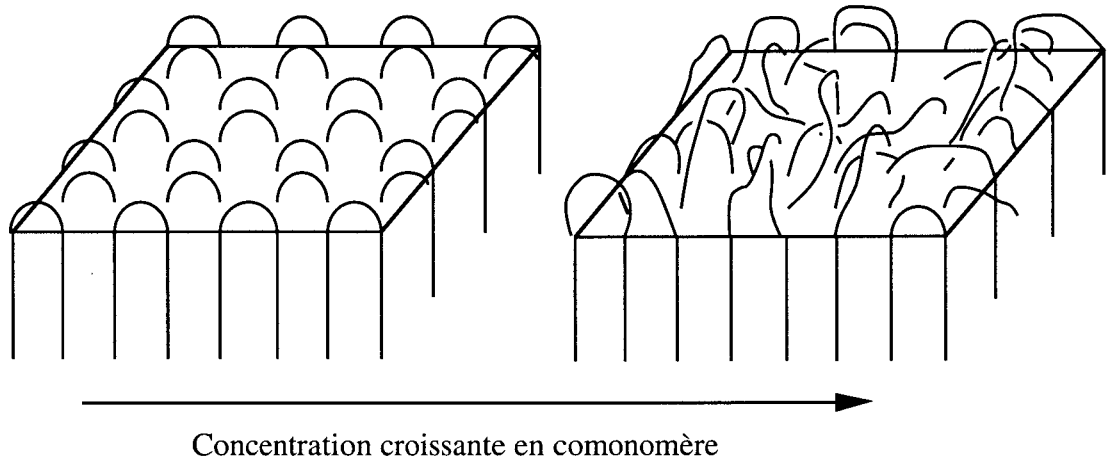


Figure III-3 : Influence du taux de comonomère sur la topologie moléculaire de la surface de repliements de chaînes.

III-3 : Présentation des matériaux

Nous disposons pour cette étude de cinq copolymères de l'éthylène. Les caractéristiques de ces matériaux sont regroupées dans le tableau III-1. Nous pouvons les classer en deux catégories :

- deux copolymères éthylène/1-butène hétérogènes issus d'une catalyse de type Ziegler. Ces matériaux ont des masses molaires moyennes et des polydispersités très voisines.
- trois copolymères éthylène/1-octène homogènes issus de la technologie des métallocènes. Ces copolymères ont la particularité d'avoir un indice de polymolécularité proche de 2.

Les densités des matériaux ont été choisies de telle sorte qu'une comparaison entre copolymères homogènes et hétérogènes puisse être effectuée.

Les valeurs des masses molaires moyennes ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le trichlorobenzène à 140°C.

Matériaux	% molaire de comonomère	M _w (x10 ³)	M _n (x10 ³)	M _w /M _n	Densité (g/cm ³)	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c AED	X _c densité	X _v	L _c (nm)
EB1 (hétérogène)	1.2 (butène)	156	30	5.2	0.945	133	116	190	0.66	0.67	0.63	17
EB2 (hétérogène)	7.6 (butène)	146	27	5.4	0.909	116	101	119	0.41	0.42	0.37	8
EO1 (homogène)	0.96 (octène)	77.3	34.8	2.22	0.941	128	112	175	0.61	0.65	0.57	14
EO2 (homogène)	3.0 (octène)	87.7	34.4	2.34	0.918	116	98	135	0.47	0.49	0.43	10
EO3 (homogène)	3.9 (octène)	80.4	36.8	2.18	0.911	107	91	115	0.40	0.43	0.37	8

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

Ce tableau fait apparaître des taux de cristallinité en masse déterminés à partir de mesure de densité systématiquement supérieurs à ceux obtenus par analyse enthalpique. Cette différence peut être attribuée aux hypothèses simplificatrices de ces méthodes qui reposent sur le concept d'un système biphasé. Or, certains auteurs ont mis en évidence l'existence d'une zone interfaciale située entre les zones amorphe et cristalline [11-13]. Cette phase de nature paracristalline possède une densité proche de celle du cristal. Elle contribue à la mesure de la densité mais pas à celle de l'enthalpie de fusion. De ce fait, la mesure du taux de cristallinité par densité est toujours sur-estimée. En outre, dans le calcul du taux de cristallinité en masse par AED, ΔH_f^0 est supposée indépendante de la température. Or, l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait décroît sensiblement avec la température. Par conséquent, le taux de cristal mesuré par AED est très légèrement sous-estimé.

III-4 : Thermogrammes de fusion des échantillons cristallisés dans la masse

L'analyse des courbes de fusion des trois copolymères homogènes représentées sur la figure III-4 permet de dégager plusieurs points importants. En effet, quand la concentration en comonomère augmente, on remarque :

- une chute de la température de fusion maximale traduisant une diminution de l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines.
- une diminution de l'aire des pics de fusion reflétant une chute du taux de cristallinité.

Ces deux effets sont la conséquence du rejet dans la phase amorphe des branches courtes non cristallisables qui réduisent à la fois la longueur moyenne et la quantité des séquences éthyléniques cristallisables.

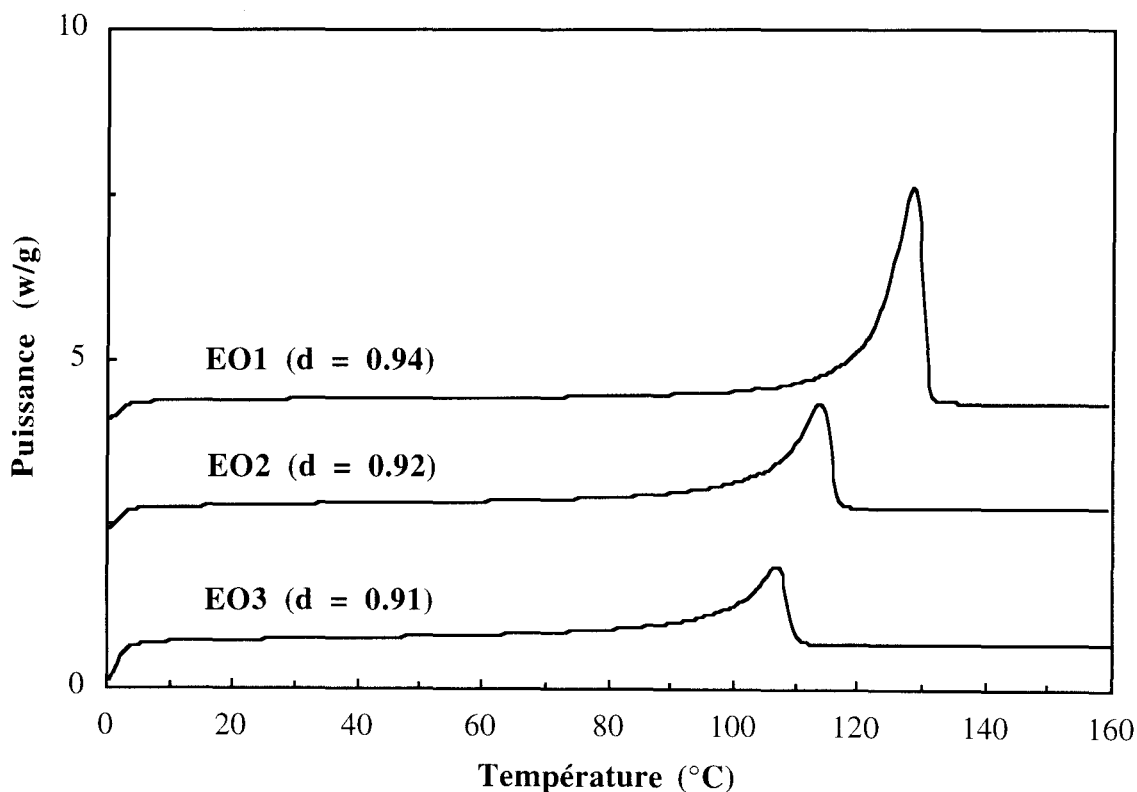


Figure III-4 : Thermogrammes de fusion des copolymères homogènes.

Une comparaison mérite d'être faite entre les courbes de fusion des copolymères homogènes et hétérogènes de même densité. La figure III-5 représente les thermogrammes des quatre copolymères en question dont on peut tirer les deux observations suivantes :

- à densité comparable, les copolymères homogènes ont des températures de fusion maximales plus faibles que leurs homologues hétérogènes respectifs. Ceci signifie que les copolymères homogènes ont des épaisseurs moyennes des lamelles cristallines plus faibles. Ce résultat est très important pour la suite du travail (cf. chapitre VI).
- l'étalement en température du pic de fusion est nettement plus étroit dans le cas des copolymères homogènes. Cette observation rend compte d'un resserrement de la distribution des épaisseurs des lamelles cristallines (cf. chapitre III-5).

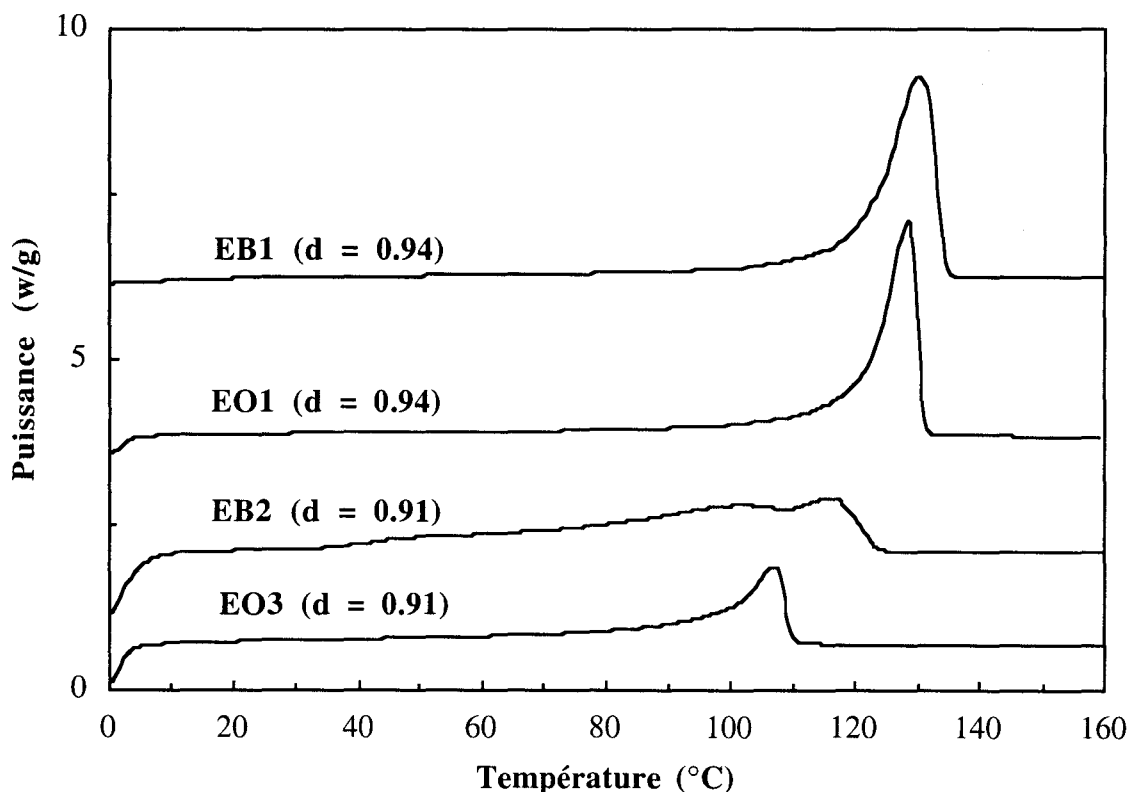


Figure III-5 : Courbes de fusion des copolymères homogènes et hétérogènes.

III-5 : Distribution des épaisseurs des lamelles cristallines

III-5-a : Description de la méthode analytique

Un modèle simple permettant de déterminer quantitativement la distribution d'épaisseur des lamelles a été proposé par Alberola et al [14,15]. Ce modèle s'appuie sur le traitement des thermogrammes de fusion expérimentaux et, sur la relation de Gibbs-Thomson.

Dans ce modèle, la courbe de distribution en masse de l'épaisseur des lamelles cristallines est définie par la relation suivante :

$$\frac{1}{M} \frac{dM}{dL} = f(L) \quad (1)$$

où - M et L sont respectivement la masse de phase cristalline et, l'épaisseur des lamelles cristallines.

- $\frac{1}{M} \frac{dM}{dL}$ représente la fraction en masse des lamelles cristallines dont l'épaisseur est comprise entre L et L+dL.

L'équation de Gibbs-Thomson simplifiée, présentée ci-dessous, établissant une relation entre la température de fusion T et l'épaisseur L des lamelles cristallines, est appliquée à l'ensemble des températures où apparaît la fusion cristalline [16].

$$T = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 \rho_c} \frac{1}{L} \right) \quad (2)$$

où - T représente la température de fusion d'une lamelle ou d'un ensemble de lamelles cristallines d'épaisseur L.

- T_f^0 est la température de fusion d'un cristal parfait de taille infinie.

- ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion du cristal parfait.

- ρ_c la densité de la phase cristalline.

- σ_e l'énergie de surface des faces des lamelles cristallines perpendiculaires à l'épaisseur.

De l'équation (2) on peut déduire l'expression de l'épaisseur, L, des lamelles cristallines :

$$L = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 \rho_c} \frac{T_f^0}{T_f^0 - T} \quad (3)$$

conduisant par dérivation à :

$$dL = \frac{2\sigma_e T_f^0}{\Delta H_f^0 \rho_c} \frac{dT}{(T_f^0 - T)^2} \quad (4)$$

Soit dM la masse de cristaux dont la température de fusion est comprise entre T et T+dT et, $\frac{dE}{dT}$, l'énergie nécessaire à la fusion de la masse cristalline dM, on peut écrire :

$$dM = \frac{dE}{dT} \frac{dT}{\Delta H_f^0 \rho_c} \quad (5)$$

Si on normalise par la masse totale des cristaux $M = X_C m_e$, où X_C représente le taux de cristallinité massique et m_e la masse de l'échantillon, il en découle :

$$\frac{dM}{M} = \frac{\left(\frac{dE}{dT}\right)dT}{\Delta H_f^0 \rho_c X_C m_e} \quad (6)$$

En divisant cette dernière relation par l'équation (4), on obtient finalement la fraction pondérale de cristaux d'épaisseur comprise entre L et L+dL ayant un point de fusion compris entre T et T+dT :

$$\frac{1}{M} \frac{dM}{dL} = \frac{\left(\frac{dE}{dT}\right)(T_f^0 - T)^2}{2\sigma_e T_f^0 X_C m_e} \quad (7)$$

Les courbes de distribution en masse peuvent être établies à partir de la relation (7) où dE/dT est directement tirée des thermogrammes de fusion, les épaisseurs correspondantes étant calculées grâce à la relation (3).

Toutefois, dans ces expressions, la détermination de σ_e soulève un problème. En effet, lors de la cristallisation, la perturbation de la topologie moléculaire à la surface des cristaux suite au rejet des unités comonomères modifie la valeur de σ_e de chaque copolymère. De plus, chacune des fractions constitutives des copolymères doit avoir une énergie de surface qui lui est propre. Or, la détermination de cette énergie pour chaque fraction du copolymère s'avère impossible. Aussi, la valeur de l'énergie de surface retenue est celle correspondant à la famille d'épaisseur cristalline la plus probable. Cette énergie est déterminée en mesurant l'épaisseur cristalline la plus probable par diffraction X aux petits angles et, en injectant cette valeur dans la relation (3) appliquée à la température de fusion maximale.

III-5-b : Comparaison des distributions en épaisseurs

Les courbes de distribution en masse d'épaisseur des lamelles cristallines pour les différents copolymères analysés sont représentées sur la figure III-6.

L'examen de ces figures fait apparaître clairement un resserrement de la distribution des épaisseurs des lamelles cristallines dans le cas des copolymères homogènes.

Cette distribution plus étroite est essentiellement liée au catalyseur utilisé. En effet, les catalyseurs aux métallocènes ont un seul type de site actif. Ceci offre la possibilité au comonomère de s'incorporer de manière parfaitement statistique dans la chaîne au cours de la polymérisation, et permet la croissance de chaînes macromoléculaires quasi identiques en longueur et en composition.

La courbe de distribution relative au copolymère hétérogène EB2 révèle une distribution très étalée des épaisseurs des lamelles cristallines. Ceci s'explique par une hétérogénéité de composition inter et intra moléculaire due au catalyseur Ziegler dont les différents types de sites actifs entraînent une hétérogénéité chimique entre les chaînes.

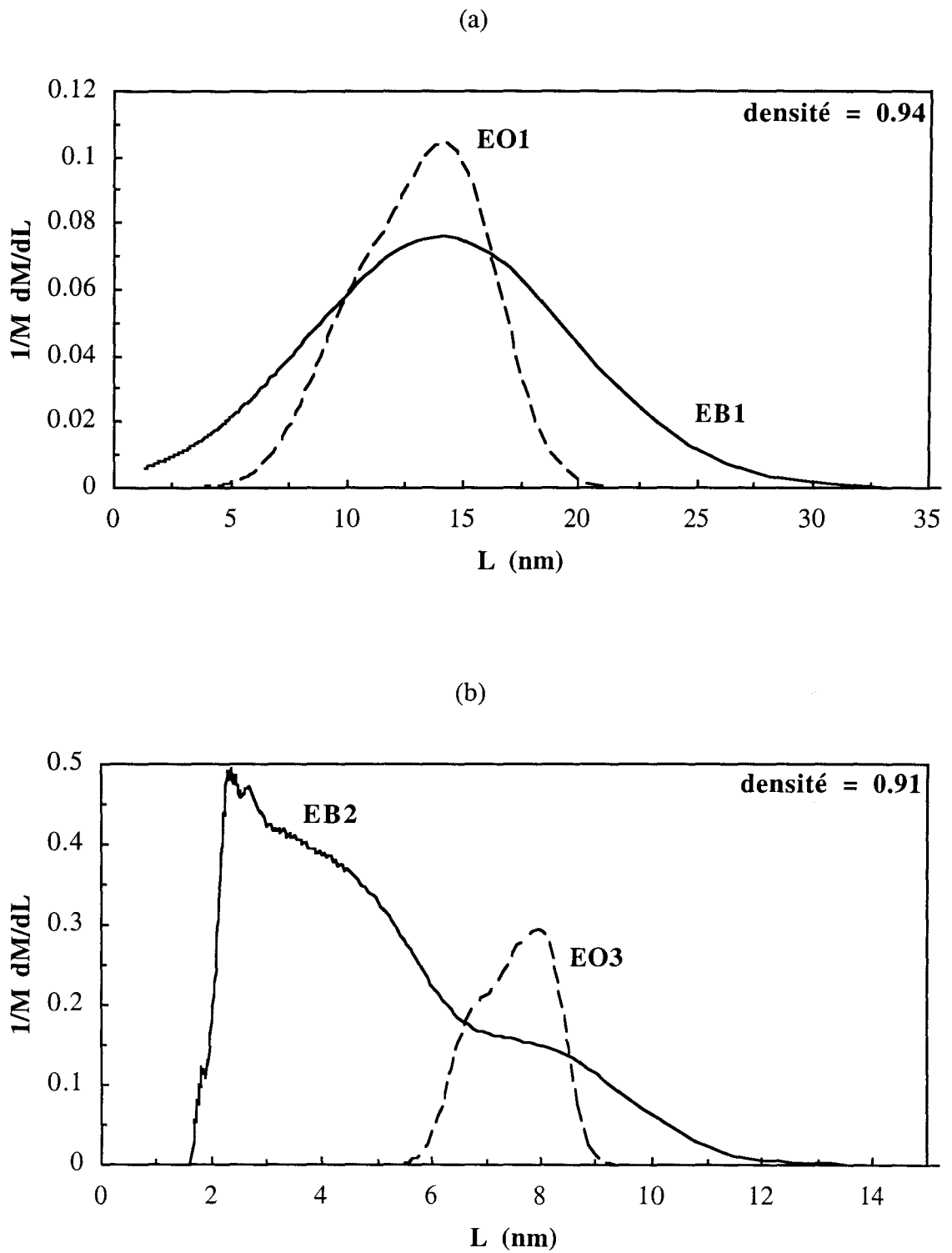


Figure III-6 : Distribution en masse des épaisseurs des lamelles cristallines.

(a) EB1/EO1, (b) EB2/EO3.

III-5-c : Analyse des énergies de surface

Le tableau III-2 montre clairement qu'à densité équivalente les copolymères homogènes ont des énergies de surface supérieures à leurs homologues hétérogènes (i.e EB1/EO1 et EB2/EO3). Ce résultat signifie que les copolymères homogènes ont tendance à cristalliser sous forme de repliements de chaînes aléatoires ce qui, comme nous le verrons au chapitre V, a des conséquences sur le comportement mécanique.

Copolymères	σ_e (J/m ²)
EB1 (hétérogène)	0.050
EB2 (hétérogène)	0.075
EO1 (homogène)	0.066
EO2 (homogène)	0.095
EO3 (homogène)	0.097

Tableau III-2 : Energies de surface des copolymères analysés (cf. chapitre III-5-a).

III-6 : Comportement viscoélastique

· Les polyéthylènes présentent trois relaxations mécaniques principales désignées par γ , β et α situées respectivement dans les intervalles de températures (-140°C, -130°C), (-30°C, 10°C) et (60°C, 120°C).

III-6-a : La relaxation γ

L'origine exacte de la relaxation γ n'est pas clairement établie et est encore sujet à controverse. La complexité du problème réside dans la contradiction entre de nombreux résultats expérimentaux. Les études d'agrégats de monocristaux de polyéthylènes ont mis en évidence une diminution de l'amplitude de cette relaxation avec le degré de perfection des cristaux [17]. Ces résultats suggèrent une origine cristalline. Cependant, la diminution de l'amplitude de la relaxation γ quand le taux de cristallinité augmente laisse plutôt penser à une localisation au sein de la phase amorphe [14].

Néanmoins, une préférence pour une origine amorphe se dégage de la littérature [17-19]. A cet égard, plusieurs mécanismes ont été proposés pour rendre compte de la mobilité moléculaire associée à cette transition. McCrum [17] suggère un mouvement de type "manivelle" impliquant 6 à 8 groupements méthylènes consécutifs dans les chaînes amorphes. Stehling et Mandelkern [14] considère que cette relaxation est due à un mouvement coopératif d'un nombre plus important de groupements CH₂ associant ainsi cette relaxation à la transition vitreuse du polyéthylène.

III-6-b : La relaxation β

La relaxation β a fait l'objet de nombreuses études. Cette fois encore son origine moléculaire n'est pas clairement définie. De nombreux travaux ont montré que cette transition est à peine détectable dans le cas des polyéthylènes linéaires alors qu'elle apparaît clairement dans le cas des polyéthylènes ramifiés [17]. Ces résultats ont conduit certains auteurs à suggérer que cette relaxation est due à la mobilité des chaînes ramifiées. Par ailleurs, son amplitude est une fonction décroissante du taux de cristallinité ce qui a conduit à attribuer cette transition à la mobilité de longues séquences des chaînes principales [20]. Elle correspondrait ainsi à la transition vitreuse du polyéthylène. Dans ce contexte, Boyer [21] distingue deux transitions vitreuses dans les polyéthylènes : l'une associée à la relaxation γ caractéristique de l'amorphe non contraint et l'autre, à la relaxation β liée à l'amorphe contraint. La mobilité réduite des chaînes amorphes contraintes est en l'occurrence responsable de la température plus élevée de la relaxation β en comparaison à la relaxation γ .

L'étude menée par Popli et al [22] a permis de mettre en évidence le degré d'implication des zones interfaciales situées entre les phases amorphe et cristalline dans la relaxation β . En effet, ils ont constaté que l'intensité de cette transition est d'autant plus élevée que la proportion de phase interfaciale est importante. En outre, ces auteurs ont montré qu'une quantité minimum de cette phase d'environ 5% est nécessaire pour observer la relaxation β .

III-6-c : La relaxation α

La relaxation α est une transition associée à la phase cristalline. En effet, de nombreux résultats expérimentaux montrent que cette transition disparaît dans les polyéthylènes totalement amorphes. En outre, son amplitude augmente avec le taux de cristallinité [17, 18] et sa position est directement liée à l'épaisseur des cristaux [22].

En 1960, Nakayasu et al [23] ont montré que la transition α peut être déconvoluée en deux relaxations caractérisées par des énergies d'activation différentes.

McCrum et ses collaborateurs [18] ont tenté d'identifier l'origine de ces deux relaxations cristallines. S'inspirant de leurs travaux ainsi que de la structure mosaïque décrite par Hosemann [24], Takayanagi et al [25,26] ont proposé deux mécanismes de relaxations viscoélastiques :

- la relaxation α_1 située à basse température serait attribuée à des processus de glissement localisé dans les zones de défauts entre les blocs du cristal mosaïque (figure III-7-a). En effet, Takayanagi a montré que l'intensité de cette relaxation augmente avec l'épaisseur de l'interface entre blocs.

- la relaxation α_2 qui intervient dans la zone de haute température trouve son origine dans le coeur des blocs cristallins. En effet, l'amplitude et la température d'apparition de cette relaxation augmentent avec l'épaisseur des lamelles cristallines. Les mécanismes de relaxation suggérés sont des mouvements de torsion et de translation des chaînes le long de leur axe produisant un cisaillement uniforme des blocs cristallins (figure III-7-b).

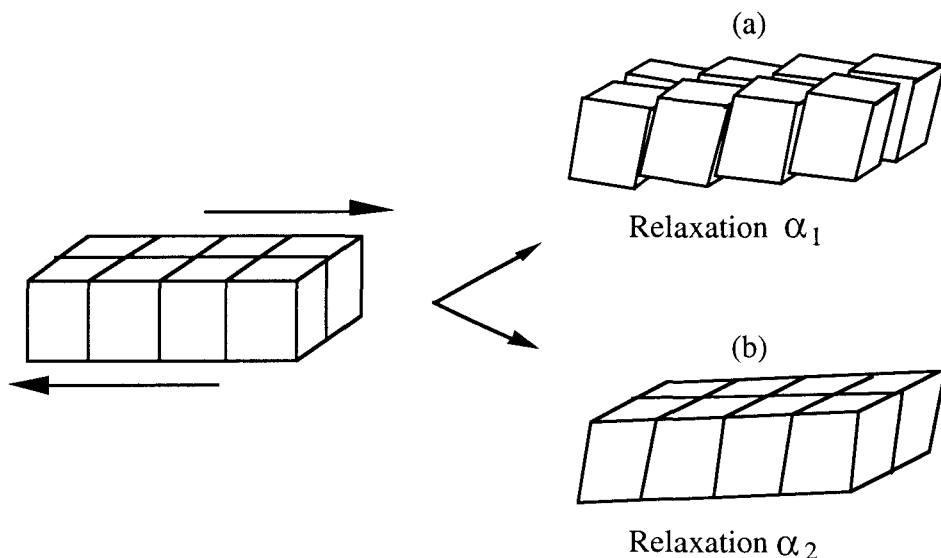


Figure III-7 : Modèle de relaxations α_1 et α_2 dans le cristal mosaïque selon de Takayanagi.

III-7 : Résultats expérimentaux

La figure III-8-a représente le comportement viscoélastique en traction uniaxiale à 1Hz des deux copolymères homogène et hétérogène de densité 0.94.

L'absence de relaxation β s'explique aisément par le taux de cristallinité élevée de ces matériaux. Par contre, les deux relaxations cristallines α_1 et α_2 apparaissent clairement. La température du pic de relaxation α_2 dans le cas du copolymère homogène EO1 est inférieure à celle du copolymère hétérogène EB1. Ceci est dû à l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines plus faible pour le copolymère homogène EO1.

La figure III-8-b rend compte du comportement viscoélastique à 1Hz des deux copolymères homogène et hétérogène de densité 0.91.

Cette fois-ci, les deux copolymères présentent une relaxation β due à une proportion plus importante de phase amorphe. Par contre, seule la relaxation cristalline α_2 est présente. La température du pic de cette relaxation est nettement plus basse pour le copolymère homogène EO3. L'épaisseur moyenne plus faible et la distribution plus étroite des lamelles cristallines en comparaison au copolymère hétérogène EB2 sont à l'origine de ce résultat.

Notre analyse des deux figures précédentes fait clairement ressortir pour les copolymères homogènes un resserrement du pic de la relaxation α_2 dont les distributions en épaisseur des lamelles cristallines sont plus étroites que leurs homologues hétérogènes (cf. chapitre III-5-b).

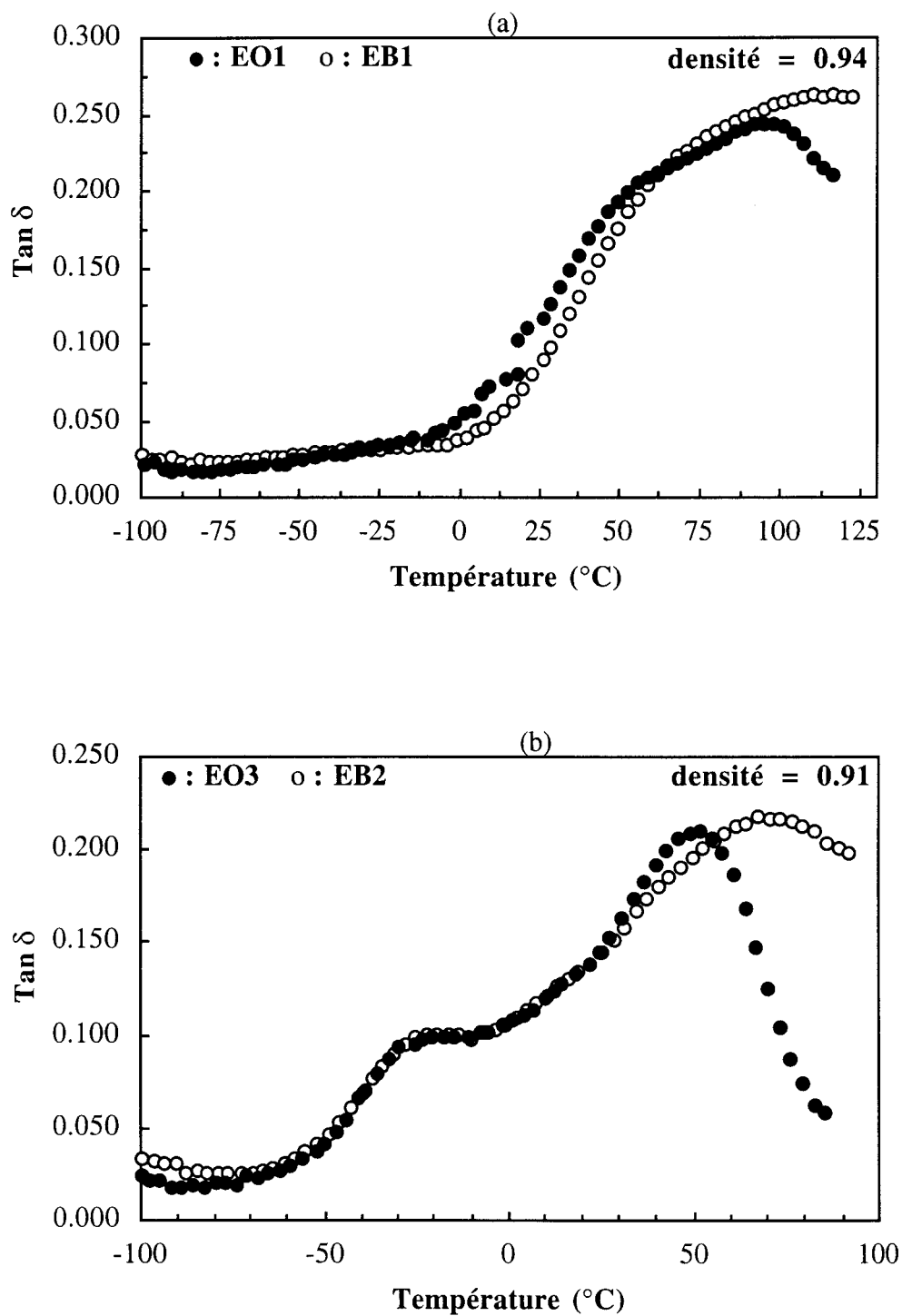


Figure III-8 : Facteur de perte visqueuse, $\tan \delta$, en fonction de la température.

(a) Copolymères homogène et hétérogène de densité 0.94 (EB1/EO1).

(b) Copolymères homogène et hétérogène de densité 0.91 (EB2/EO3).

Résumé

A densité équivalente, les copolymères métallocènes présentent par rapport à leurs homologues Ziegler :

- ↳ des épaisseurs moyennes des lamelles cristallines plus faibles.
- ↳ des distributions d'épaisseurs des lamelles plus resserrées.
- ↳ des surfaces de repliements des chaînes plus irrégulières.
- ↳ un resserrement du pic de la relaxation α_2 .

Références bibliographiques

[1] : A. Batistini, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1995**, *100*, 137.

"New polyolefin plastomers and elastomers made with insite technology : structure-property relationship and benefits in flexible thermoplastic applications".

[2] : B. Wunderlich, "Macromolecular Physics, vol.1: Crystal structure, morphology, defects", Academic Press, New York, **1973**, Chap. IV, p 147-161.

[3] : P.R. Howard and B.Crist, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed*, **1989**, *27*, 2269.

" Unit cell dimensions in model ethylene/ butene-1 copolymers".

[4] : 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".

[5] : 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".

[6] : C. G. Vonk, H. Reynaers, *Polym. Com.*, **1990**, *31*, 190.

"Interpretation of variations in the unit cell dimensions of polyethylene".

[7] : R. G. Alamo, L. Mandelkern, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 1273.

"Thermodynamics and structural properties of ethylene copolymers".

[8] : R. Séguéla, F. Rietsch, *J. Polym. Sci., Lett. Ed.*, **1986**, *24*, 29.

"On the isomorphism of ethylene/ α -olefin copolymers".

[9] : R. Séguéla, F. Rietsch, *J. Mater .Sci.*, **1988**, *23*, 415.

"Molecular topology in ethylene copolymers studied by means of mechanical testing".

[10] : R. Séguéla, F. Rietsch, *Polymer*, **1986**, *27*, 703.

"Tensile drawing behaviour of ethylene/ α -olefin copolymers : influence of the co-unit concentration".

[11] : M. Glotin and L. Mandelkern, *Colloid Polym. Sci.*, **1982**, *260*, 182.

"A raman spectroscopic study of the morphological structure of the polyethylenes".

Références bibliographiques

[12] : M. Glotin, R. Domszy, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1983**, 21, 285.

" A raman spectroscopic study of solution-crystallized polyethylenes".

[13] : 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 intermediate phase in a linear high-density polyethylene".

[14] : N. Alberola, Thèse de doctorat d'Etat ES-Sciences, Lyon, **1989**.

"Spectrométrie mécanique et mobilité moléculaire dans le polyéthylène. Application: nouvelle approche microstructurale".

[15] : N. Alberola, J. Y. Cavaille, J. Perez, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **1989**, 28, 569.

" Mechanical spectrometry of alpha relaxations of high-density polyethylene"

[16] : J. Schultz, " Polymer Materials Science", Prentice-Hall, Englewood cliffs, New Jersey, **1974**, Chap. II, p 76-77.

[17] : I. M. Ward. "Mechanical properties of solid polymers", 2nd Edn, Wiley-Interscience, New York, **1983**, p. 177-193.

[18] : N. G. MacCrum, B. E. Read, G. Williams. "Anelastic and dielectric effects in polymer solids", Wiley, New York, **1967**, p. 353-376.

[19] : N. Alberola, J. Y. Cavaille, J. Perez, *Eur. Polym. J.*, **1992**, 28, 935.

"Mechanical γ and β relaxations in polyethylene. I-Glass transitions of polyethylene".

[20] : J. D. Hoffman, G. Williams, E. Passaglia, *J. Polym. Sci.*, **1966**, part C 14, 173.

"The influence of morphology on the dielectric and dynamic mechanical behavior of a linear low density polyethylene".

[21] : R. F. Boyer, *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, **1977**, Suppl. 2, 745.

"Transitions and relaxations".

[22] : R. Popli, M. Glotin, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1984**, 22, 407.

"Dynamic mechanical studies of α et β relaxations of polyethylenes".

Références bibliographiques

[23] : 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".

[24] : R. Hosemann, *CRC Crit. Rev. Macromol. Sci.*, **1972**, 351.

"The paracrystalline state of synthetic polymers".

[25] : M. Takayanagi, T. Kajiyama, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1973**, B8, 1.

"Structural factors in deformation of crystalline polymers".

[26] : T. Kajiyama, T. Okada, A. Sakoda, M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1973**, B7, 583.

"Analysis of the α -relaxation process of bulk crystallized polyethylene based on that of single crystal mats".

Chapitre IV

Etude expérimentale de la déformation plastique
des copolymères métallocènes

Les polyéthylènes présentent un comportement plastique singulier au seuil de plasticité. En effet, de nombreux auteurs ont mis en évidence l'existence de deux seuils d'écoulement, en relation avec les conditions de sollicitation et les caractéristiques physico-chimiques des matériaux [1-4].

La figure IV-1 montre l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale pour les trois copolymères étudiés.

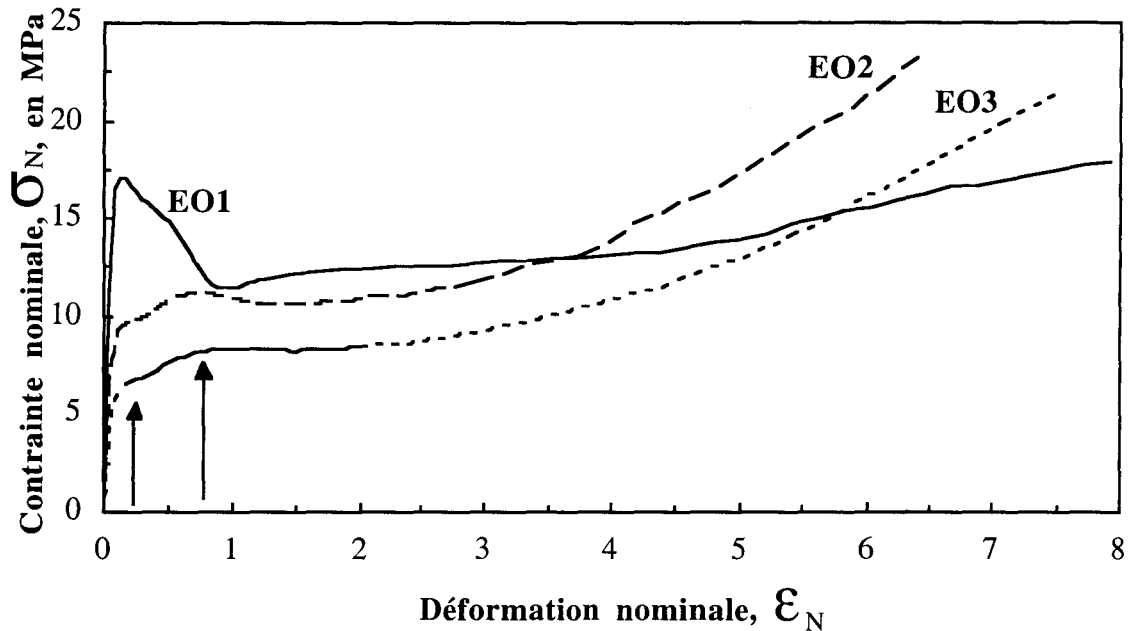


Figure IV-1 : Courbes contrainte-déformation nominales pour les 3 copolymères réalisées à 24°C et 0.5 mm/min.

Nous pouvons clairement distinguer deux seuils d'écoulement plastique situés respectivement aux environs de 14 % et 70 % de déformation pour les copolymères EO2 et EO3, alors que le copolymère EO1 n'en présente qu'un seul à 14 %.

Ce premier résultat est en parfait accord avec des études similaires menées sur des copolymères Ziegler-Natta de l'éthylène [1-4]. Néanmoins, la contrainte nominale ne permet pas de décrire le comportement intrinsèque du matériau. En effet, à aucun moment, elle ne tient compte de la variation de section de l'échantillon durant l'étirage et plus particulièrement pendant la formation de la striction. C'est la raison pour laquelle nous avons, par la suite, focalisé notre analyse sur le comportement plastique intrinsèque par l'étude des contraintes vraies (σ_V) et des déformations vraies (ϵ_V).

IV-1 : Analyse du comportement intrinsèque en traction uniaxiale

IV-1-a : Influence des conditions de sollicitation

IV-1-a-1 : Influence de la température

L'ensemble des courbes de la figure IV-2 ont été réalisées à une vitesse de traverse constante de 0.5 mm/min sur une plage de température comprise entre 0°C et 80°C.

Les 3 copolymères présentent une variation importante de la contrainte d'écoulement plastique, σ_y , avec la température. En effet, à titre d'exemple, lorsque la température passe de 0°C à 50°C, σ_y décroît de :

- 26 à 11 MPa dans le cas du EO1
- 13 à 5 MPa pour le EO2
- 9 à 3.5 MPa dans le cas du EO3.

On assiste en outre à un resserrement des différentes courbes avec l'augmentation de la température.

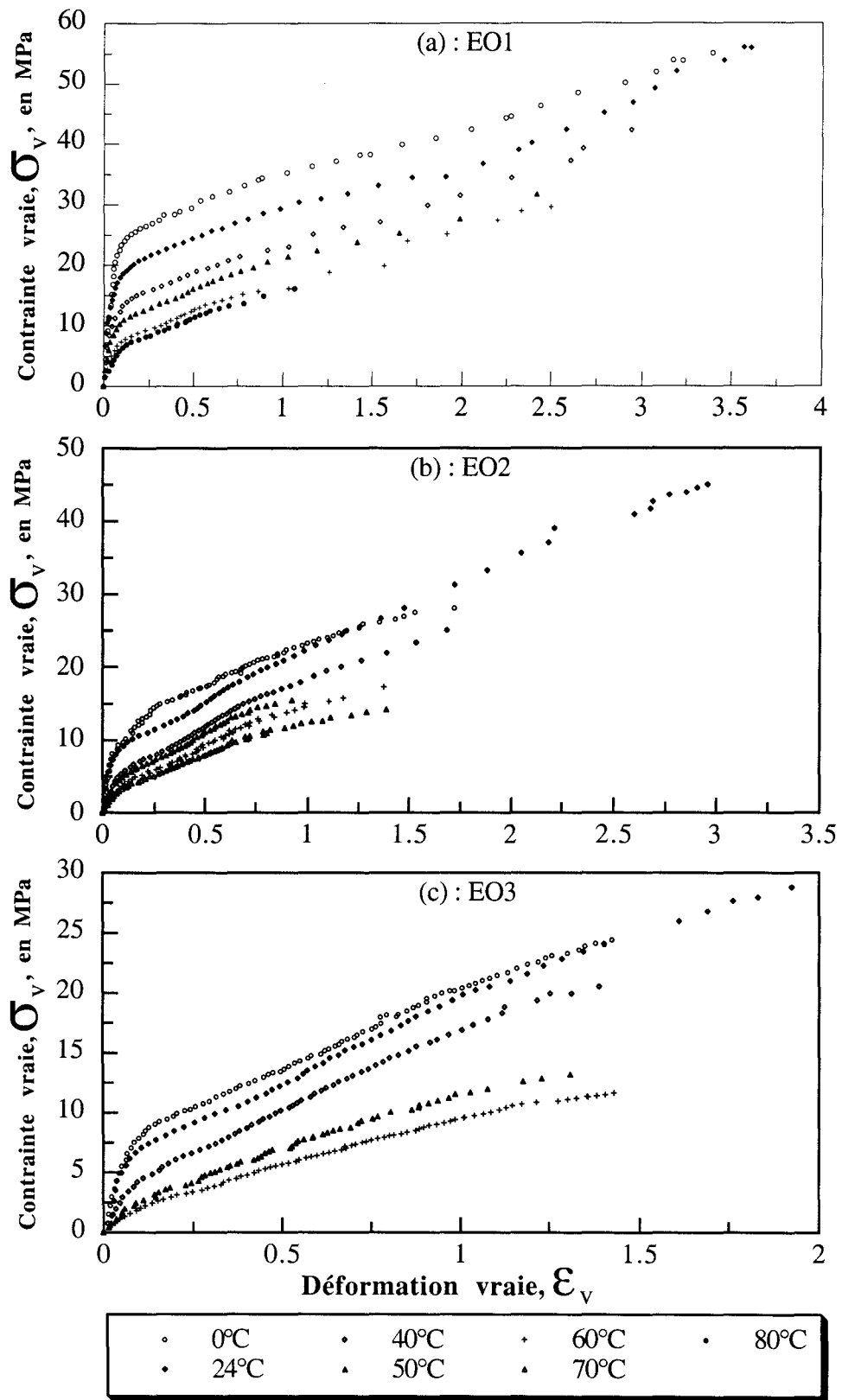


Figure IV-2 : Courbes $\sigma_v(\epsilon_v)$ à 0.5 mm/min : (a) EO1, (b) EO2, (c) EO3.

La figure IV-3 représente les courbes $\sigma_V(\epsilon_V)$ et ϵ_V (temps) obtenues pour le copolymère EO1 à 0°C et 50°C.

A 0°C, deux stades sont discernables :

- le premier stade reflète le comportement viscoélastique linéaire du matériau. Il correspond à $0 < \epsilon_V < 0.15$ et est caractérisé par une augmentation quasi linéaire de la contrainte. La vitesse de déformation locale, $\overset{\circ}{\epsilon} = \partial\epsilon/\partial t$, est sensiblement constante dans ce domaine et est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
- le second stade correspond à la déformation plastique du matériau. Au-delà du seuil de plasticité situé à $\epsilon_V \approx 0.15$, il y a accélération de la déformation. L'augmentation de vitesse s'accompagne d'une localisation de la déformation avec apparition d'une striction. Au cours de cette phase, la contrainte vraie augmente continuellement traduisant un durcissement progressif du matériau.

A 50°C, quatre domaines sont observables :

- le domaine viscoélastique linéaire pour $0 < \epsilon_V < 0.15$. La déformation à $\epsilon_V \approx 0.15$ marque l'apparition d'un premier seuil de plasticité.
- un premier domaine de déformation plastique homogène $0.15 < \epsilon_V < 0.35$. Ce stade est caractérisé par une vitesse de déformation vraie $\overset{\circ}{\epsilon} \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et un durcissement apparent $\partial\sigma/\partial\epsilon$ de l'ordre de 9 MPa.
- un second domaine de déformation plastique $0.35 < \epsilon_V < 0.70$. Cette zone est caractérisée par un ralentissement de la déformation locale $\overset{\circ}{\epsilon} \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et une augmentation du durcissement $\partial\sigma/\partial\epsilon \approx 17 \text{ MPa}$.
- le troisième domaine de déformation plastique correspond à $\epsilon_V > 0.70$. Dans ce domaine, on observe une diminution du durcissement, $\partial\sigma/\partial\epsilon \approx 5 \text{ MPa}$, par rapport au précédent stade ainsi qu'une accélération de la vitesse de déformation, $\overset{\circ}{\epsilon} \approx 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ce stade est accompagné de l'apparition d'une striction plus diffuse qu'à 0°C. La déformation à $\epsilon_V \approx 0.70$ constitue un second seuil de plasticité.

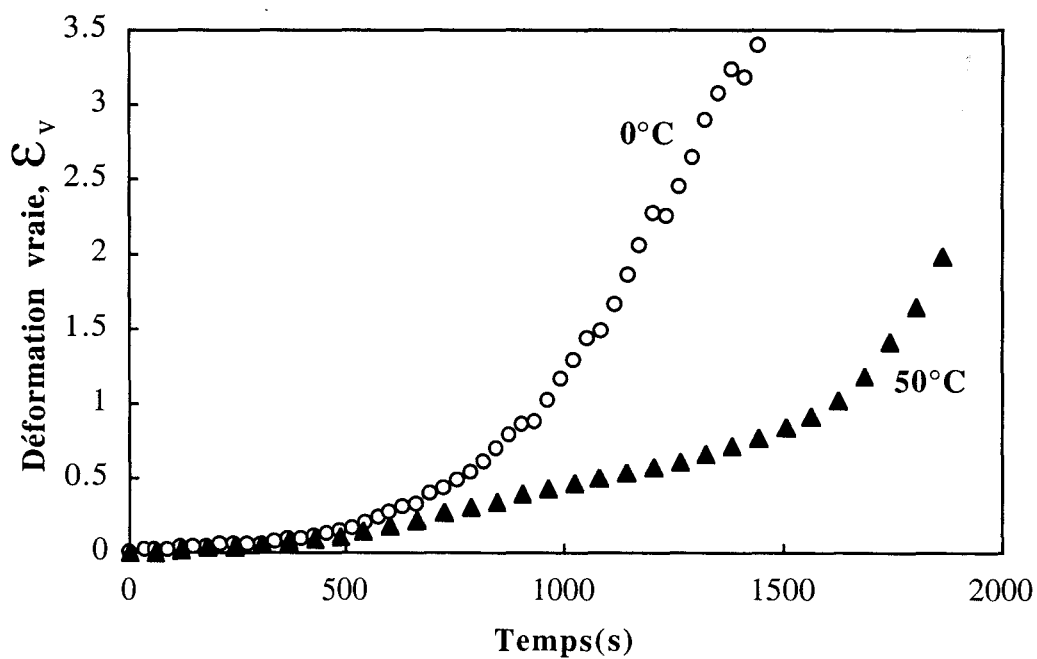
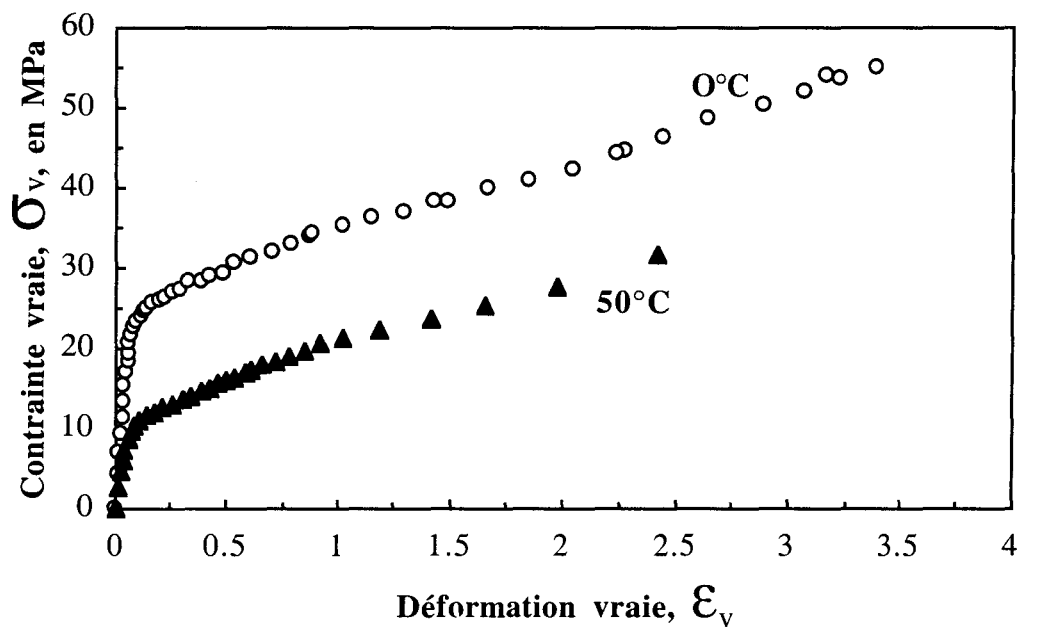


Figure IV-3 : Courbes $\sigma_v(\epsilon_v)$ et $\epsilon_v(\text{temps})$ à 0°C et 50°C pour le copolymère EO1 à 0.5 mm/min.

Les mêmes observations ont été effectuées sur les autres matériaux. A titre indicatif nous avons représenté sur la figure IV-4 les courbes $\sigma_v(\epsilon_v)$ et ϵ_v (temps) pour le copolymère EO2. Les conditions de sollicitation sont rigoureusement les mêmes que dans le cas du copolymère EO1. On observe un seul seuil de plasticité à $\epsilon_v \approx 0.15$, à 0°C , et deux seuils situés à $\epsilon_v \approx 0.15$ et $\epsilon_v \approx 0.70$ à 50°C . Entre les deux seuils d'écoulement, la déformation plastique est homogène. Au delà du deuxième seuil, une striction apparaît.

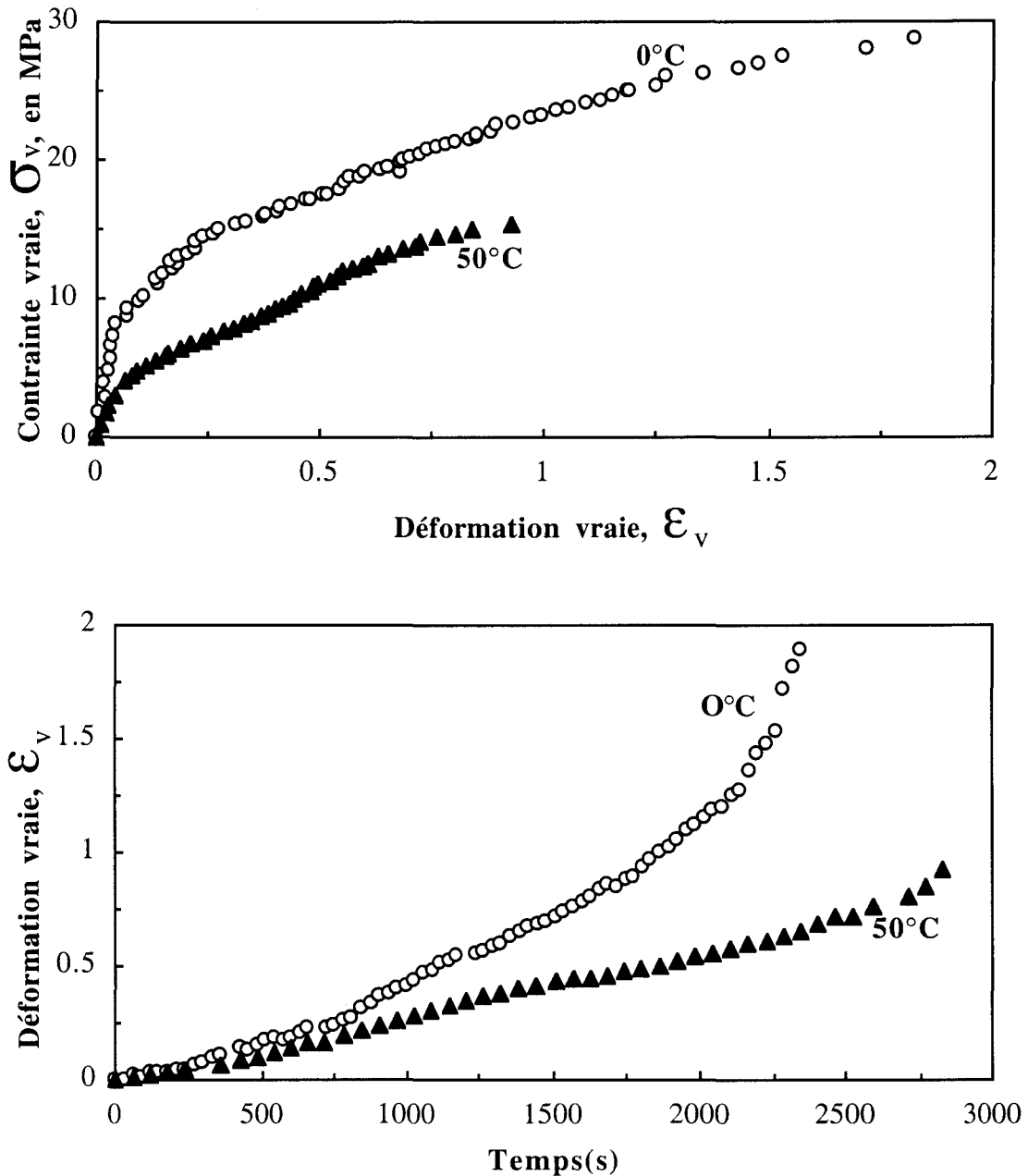


Figure IV-4 : Courbes contrainte-déformation vraies et déformation vraie en fonction du temps pour le copolymère EO2 à 0.5 mm/min.

IV-1-a-2 : Influence de la vitesse

Les courbes $\sigma_V(\epsilon_V)$ présentées à la figure IV-5 ont été obtenues à 24°C pour des vitesses de déformation comprises entre 5 et 0.005 mm/min. La borne supérieure de vitesse est dictée par le souci d'éviter les phénomènes d'auto-échauffement et la borne inférieure tient à la durée prohibitive des essais.

Quel que soit le copolymère, la contrainte au seuil d'écoulement, σ_y , diminue avec la vitesse de déformation. Toutefois, cette diminution de σ_y est d'autant moins importante que le taux de cristallinité du matériau est faible. De plus, l'évolution de l'allure des courbes est semblable à celle observée lors de l'étude de l'influence de la température (cf. chapitre IV-1-a-1). En effet, dans le cas du copolymères EO1, l'unique seuil de plasticité à grande vitesse fait place à deux seuils à faible vitesse. Pour EO2 et EO3, les deux seuils de plasticité sont toujours présents mais sont d'autant plus marqués que la vitesse est faible.

L'étude de l'influence des conditions expérimentales met ainsi en évidence un caractère très thermiquement activé de la plasticité dans les copolymères étudiés.

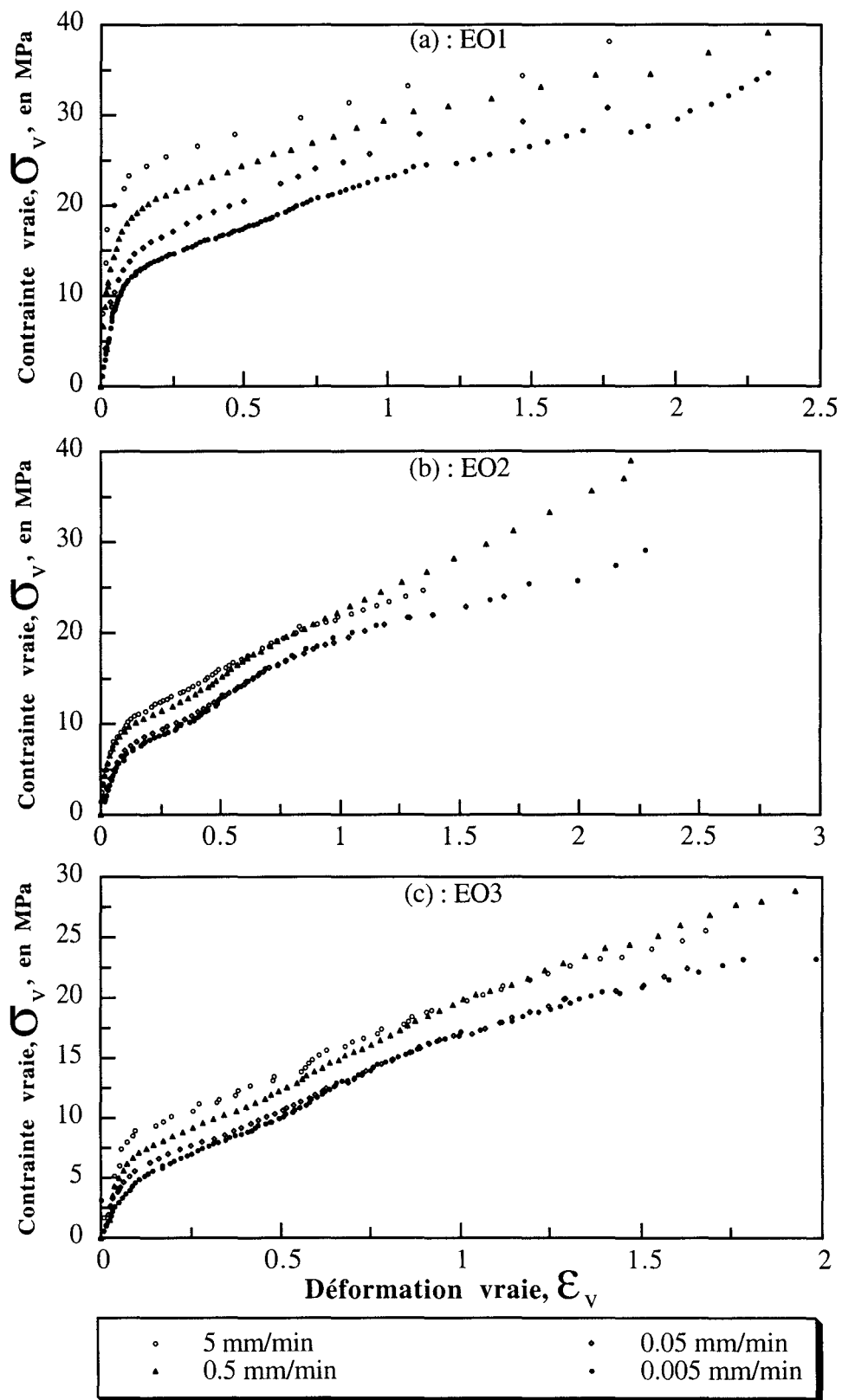


Figure IV-5 : Courbes $\sigma_v(\epsilon_v)$ obtenues à 24°C : (a) EO1, (b) EO2, (c) EO3.

IV-1-b : Influence de la cristallinité

La figure IV-6 montre les courbes $\sigma_v(\epsilon_v)$ et ϵ_v (temps) à 0.5 mm/min et à 24°C pour les 3 copolymères.

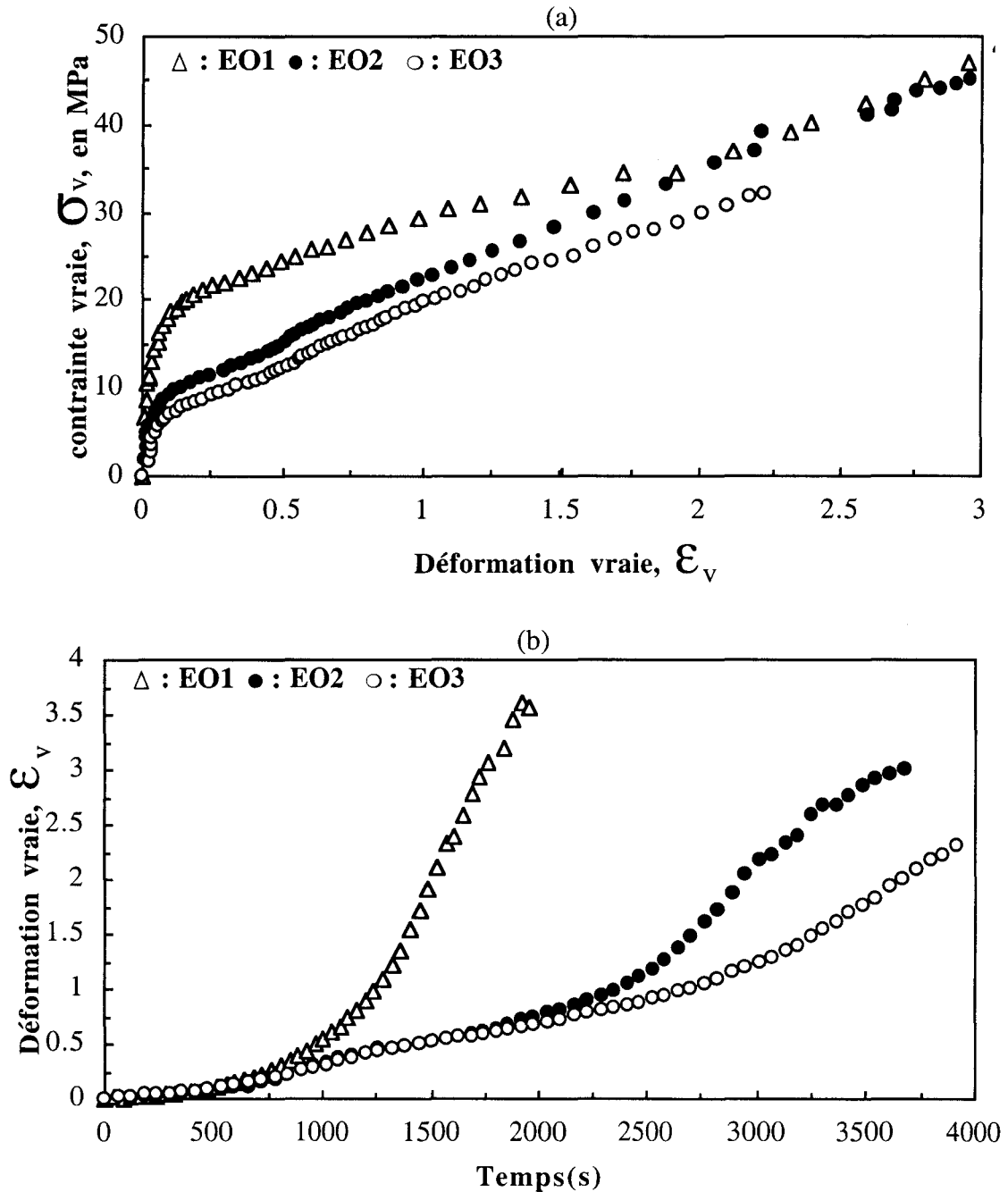
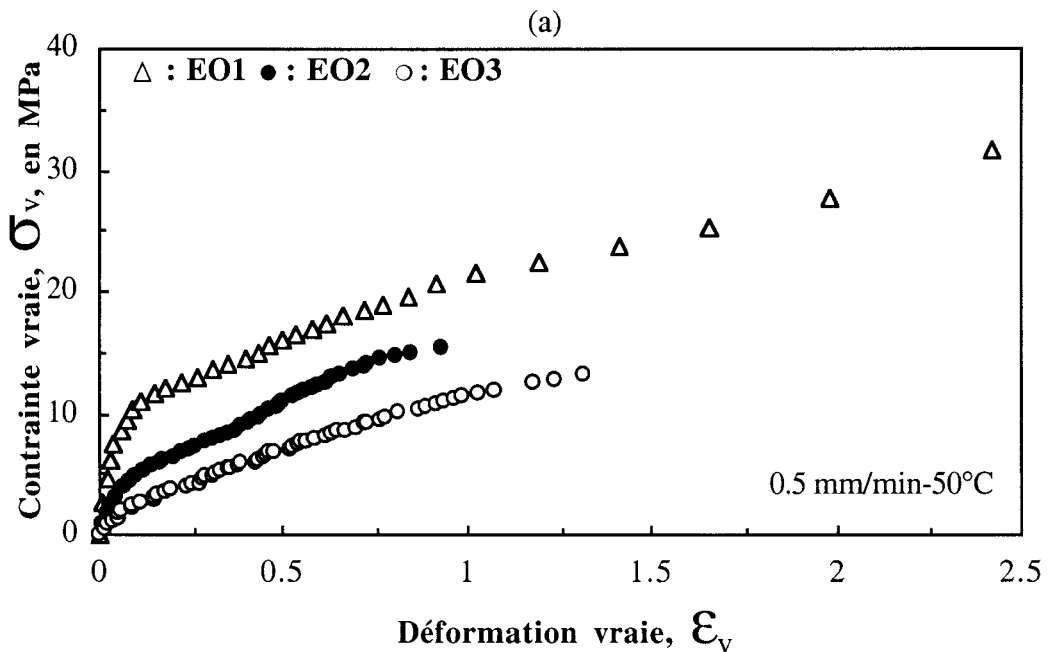


Figure IV-6 : Courbes contrainte-déformation vraies (a) et déformation vraie en fonction du temps (b) à 24°C et 0.5 mm/min pour les 3 copolymères.

Nous pouvons souligner les observations suivantes :

- une forte diminution de la contrainte au seuil d'écoulement plastique, σ_y , avec la cristallinité (figure IV-6-a). En effet, σ_y passe de 20 MPa pour le copolymère EO1 à 8 MPa pour le copolymère EO3.
- une diminution de la vitesse de déformation locale, $\dot{\epsilon} = \partial\epsilon/\partial t$, quand le taux de cristallinité diminue (figure IV-6-b).
- l'existence de 4 domaines de déformation déjà souligné au paragraphe IV-1-a pour les copolymères EO2 et EO3. Le copolymère EO1 ne présente, pour sa part, que deux régimes de déformation, à la température de 24°C.

Ces effets de la cristallinité sur le comportement plastique sont observables quelles que soient les conditions de sollicitation. A cet égard, la figure IV-7 représente les courbes $\sigma_v(\epsilon_v)$ obtenues respectivement à 0.5 mm/min-50°C et 0.05 mm/min-24°C.



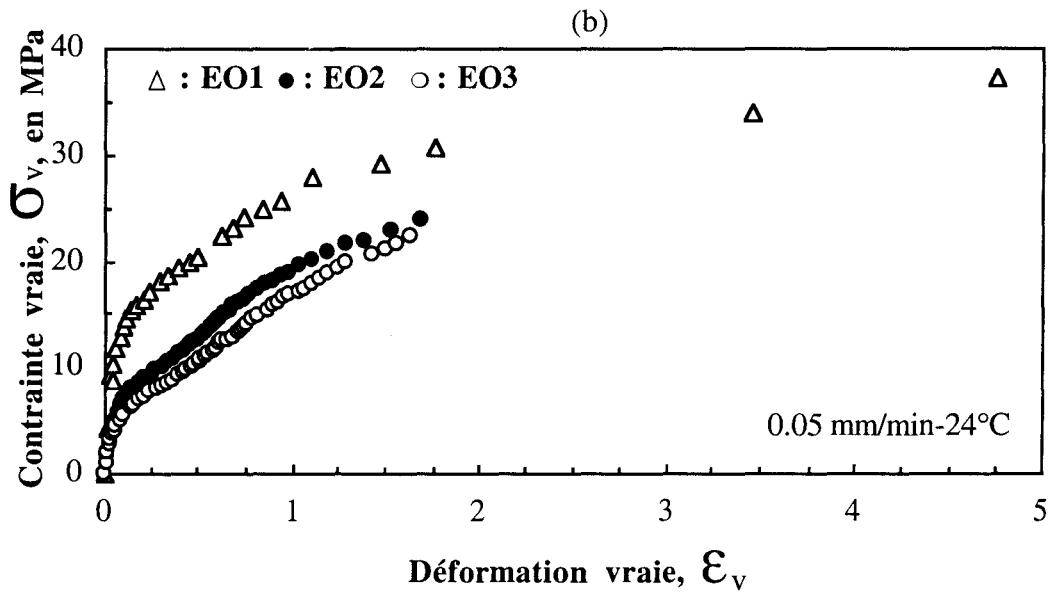


Figure IV-7 : Courbes $\sigma_v(\epsilon_v)$ pour les trois copolymères homogènes :
(a) : 0.5 mm/min et 50°C, (b) : 0.05 mm/min et 24°C.

IV-2 : Analyse de l'instabilité plastique

IV-2-a : Coefficient de durcissement structural et coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation

Le coefficient de durcissement structural, γ , est défini par la relation suivante :

$$\gamma = \left(\frac{\partial \ln \sigma_v}{\partial \ln(1 + \epsilon_v)} \right)_{\epsilon_v, T}^o$$

Le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation, m , est donné par l'expression suivante :

$$m = \left(\frac{\partial \ln \sigma_v}{\partial \ln \dot{\epsilon}_v} \right)_{\epsilon_v, T}^o$$

où $\dot{\epsilon}_v = \partial \epsilon_v / \partial t$

La méthode de calcul de γ et de m est décrite en annexe 2.

Ces deux paramètres gouvernent le phénomène d'instabilité plastique et permettent de rendre compte de la géométrie et de la propagation de la striction [5].

IV-2-b : Le critère d'instabilité

L'apparition de l'instabilité plastique obéit au critère de Hart (cf. C. G'Sell et al [5])

$$\gamma + m < 1$$

La figure IV-8 montre l'évolution du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation, m , en fonction de la déformation pour les 3 copolymères.

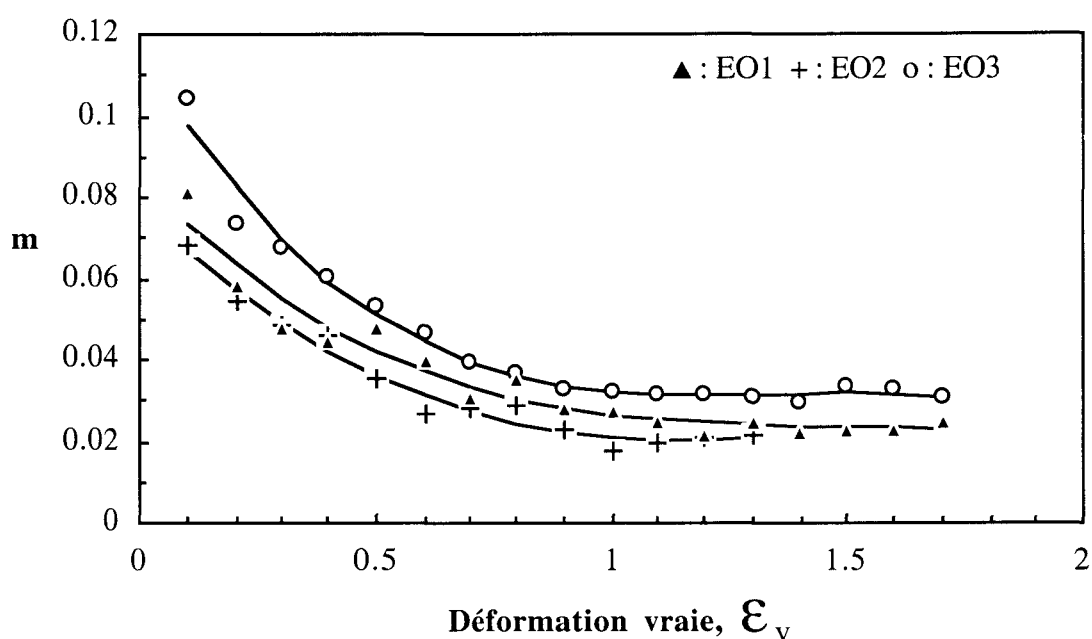


Figure IV-8 : Coefficient de sensibilité à la vitesse, m , en fonction de la déformation à 24°C.

Nous pouvons remarquer que quel que soit le copolymère, ce coefficient décroît quand la déformation augmente, puis tend à se stabiliser au delà de $\epsilon_v \approx 1$. Cette évolution de m est en parfait accord avec les résultats de G'Sell et ses collaborateurs [5]. En outre, ce coefficient qui n'excède pas 0.12 est en général beaucoup plus faible que le coefficient de durcissement γ . On pourra donc par la suite le négliger en première approximation. Le critère de Hart prend alors la forme du critère de Considère (cf. C. G'Sell et al [5]) : $\gamma < 1$, qui définit l'apparition de l'instabilité plastique, abstraction faite de tout effet de vitesse de déformation. Lorsque $\gamma \geq 1$, la déformation macroscopique est homogène.

IV-3 : Analyse du durcissement structural

IV-3-a : Effet de la température

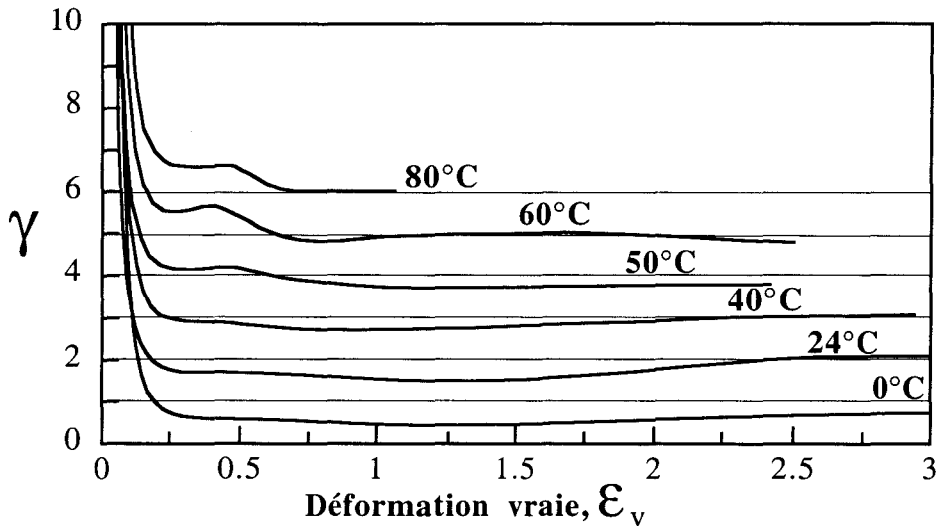


Figure IV-9 : Evolution des courbes $\gamma(\epsilon_v)$ avec la température dans le cas du copolymère EO1, pour une vitesse de 0.5 mm/min.

La figure IV-9 représente les courbes de variation du durcissement avec la déformation vraie dans le cas du copolymère EO1 pour des températures comprises entre 0°C et 80°C à 0.5 mm/min. Pour une meilleure lisibilité, les différentes courbes sont translatées les unes par rapport aux autres d'une unité sur l'échelle des ordonnées.

Nous pouvons remarquer que γ décroît systématiquement quand la déformation augmente. Cependant, deux observations importantes doivent être soulignées suite à l'augmentation de la température:

- le début de l'instabilité plastique est retardé ($\gamma < 1$). A titre d'exemple, à 0°C, une striction très marquée apparaît dès 20 %. A 50°C, l'instabilité ne se déclare qu'à 60 % de déformation et donne lieu à une striction plus diffuse.
- un durcissement structural additionnel apparaît au delà de 50°C. En effet, une "bosse" dans la courbe $\gamma(\epsilon_v)$ se développe dans la zone $0.25 < \epsilon_v < 0.70$. Ce phénomène jamais observé jusqu'à ce jour est d'autant plus visible que la température augmente (cf. figure IV-9 60°C et 80°C). Ce résultat signifie que le matériau développe une résistance accrue à l'instabilité plastique.

IV-3-b : Effet de la vitesse de déformation

La figure IV-10 montre l'évolution des courbes $\gamma(\epsilon_v)$ pour les matériaux EO1 et EO2 pour différentes vitesses de traverse à 24°C. Les différentes courbes sont translatées verticalement d'une unité, pour plus de lisibilité.

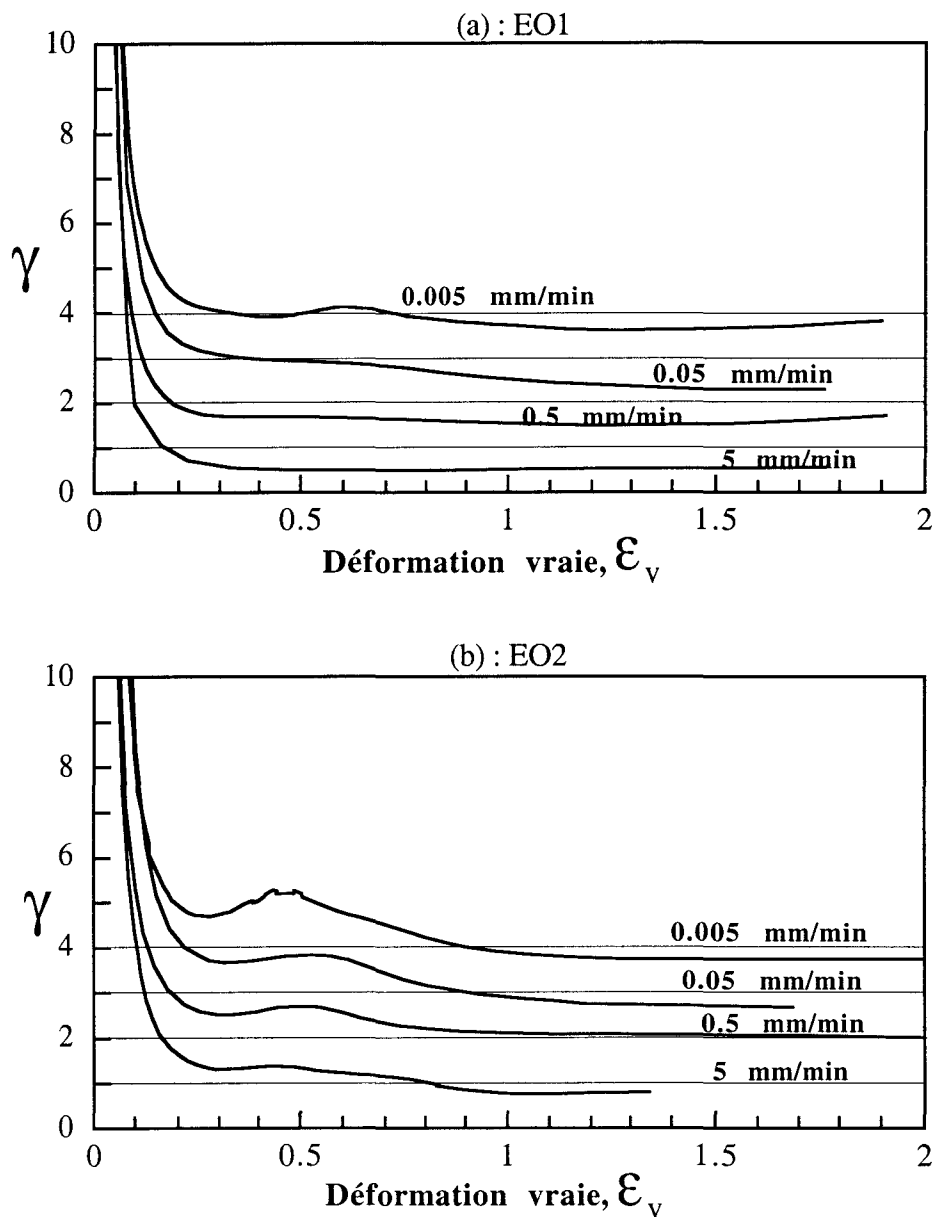


Figure IV-10 : Coefficient de durcissement γ en fonction de la déformation à différentes vitesses et à 24°C. (a) : EO1, (b) : EO2.

L'évolution du durcissement avec la vitesse décroissante de déformation est similaire à celle observée précédemment pour l'effet de température croissante :

- l'instabilité plastique se déclare de plus en plus tard. Dans le cas du copolymère EO1, γ passe en dessous de 1 à $\epsilon_v \approx 0.16$ pour 5 mm/min et à $\epsilon_v \approx 0.35$ pour 0.05 mm/min (cf. figure IV-10-a).

- le durcissement se renforce considérablement dans la zone $0.2 < \epsilon_v < 0.8$ sous la forme d'une "bosse" de plus en plus prononcée.

L'évolution du durcissement structural avec les conditions de sollicitation souligne une nouvelle fois le caractère thermiquement activé de la plasticité. La présence de deux seuils révèle l'existence de deux mécanismes de plasticité (cf. chapitre IV-1-a). L'évolution du durcissement structural suggère que ces mécanismes affectent de manière différente la structure du matériau.

IV-3-c : Effet de la cristallinité

La figure IV-11 représente les courbes contrainte-déformation vraies et le coefficient de durcissement en fonction de la déformation vraie obtenues à 24°C et 5 mm/min pour les 3 copolymères.

L'influence de la cristallinité sur le comportement plastique est remarquable à plusieurs titres. Quand la cristallinité diminue, on observe :

- l'apparition d'un deuxième seuil sur les courbes $\sigma_v(\epsilon_v)$ traduisant une modification des mécanismes de plasticité.

- un resserrement très important du domaine de déformation correspondant à l'instabilité plastique ($\gamma < 1$) sur les courbes $\gamma(\epsilon_v)$. A titre indicatif, cette plage de déformation est $0.2 < \epsilon_v < 3.5$ dans le cas du copolymère EO1 et, $1.0 < \epsilon_v < 2.7$ pour le copolymère EO2.

- une augmentation considérable du coefficient de durcissement dans les premiers stades de déformation. Cette observation signifie que la phase amorphe "élastomère" constitue un élément de résistance à la déformation plastique (quand la cristallinité diminue). Nous pouvons attribuer cet effet à une augmentation de la densité d'enchevêtrements quand le taux de comonomère augmente réduisant par ailleurs l'étirabilité du copolymère (cf. chapitre III-2).

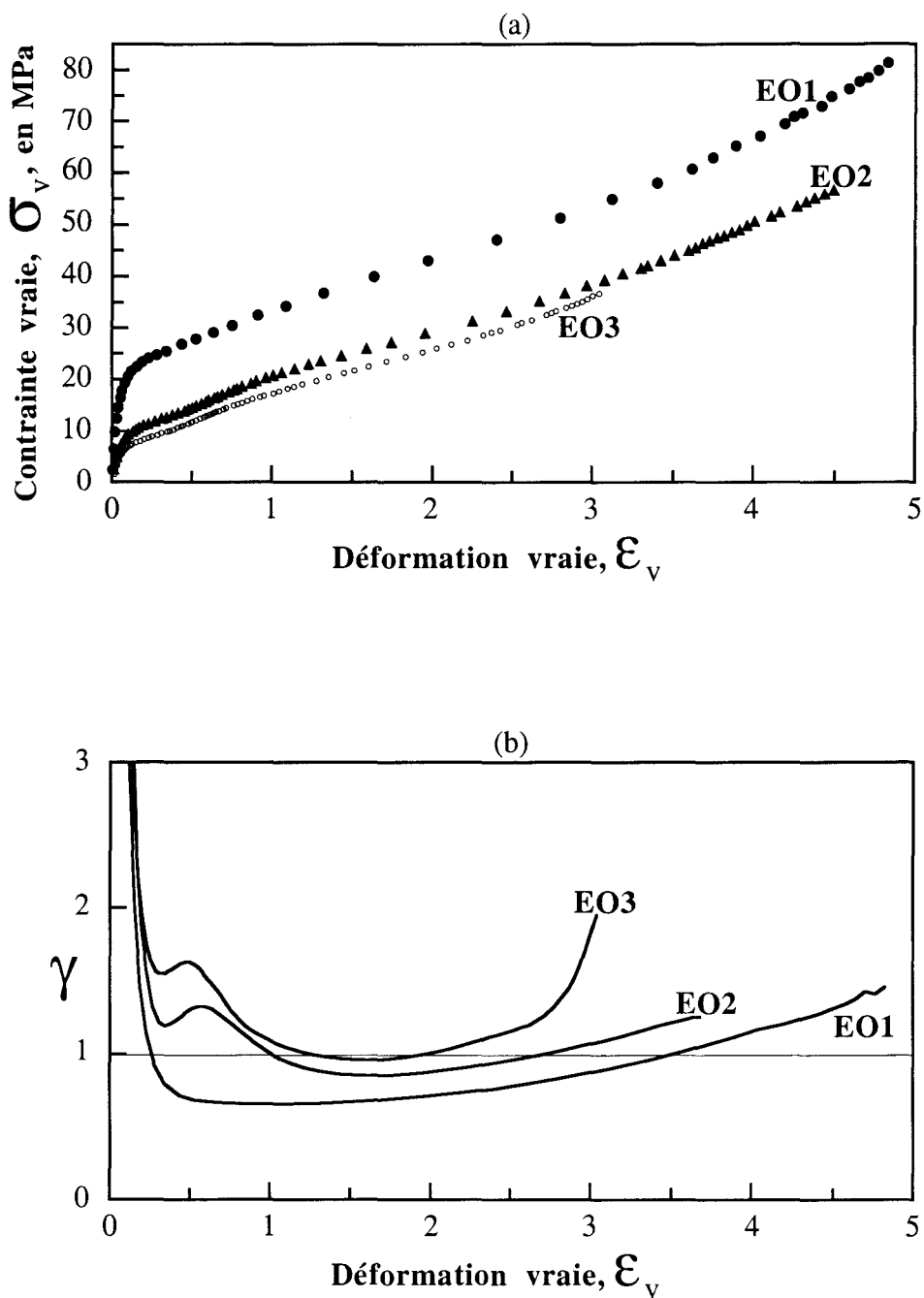


Figure IV-11 : Courbes contrainte-déformation vraies (a) et coefficient de durcissement en fonction de la déformation vraie (b) pour les 3 copolymères à 24°C et 5 mm/min.

IV-4 : Etude de la recouvrance

S'inspirant des travaux de Brooks et al [4] nous avons décidé d'effectuer des mesures de recouvrances. La figure IV-12 représente la déformation résiduelle en fonction de la déformation appliquée en compression uniaxiale à 24°C et 50 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour les trois copolymères.

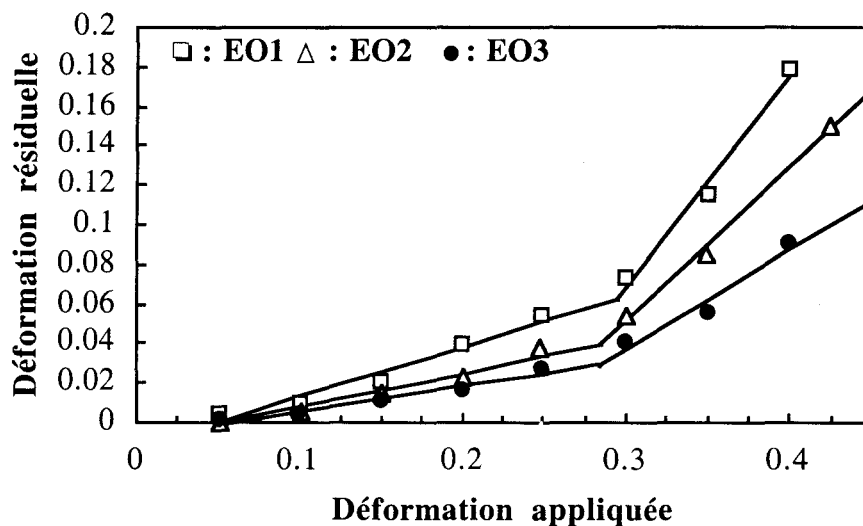


Figure IV-12 : Déformation résiduelle mesurée 72 heures après décharge d'un échantillon déformé à 24°C et 50 $\mu\text{m}/\text{min}$ en fonction de la déformation appliquée.

Nous observons deux domaines distincts :

- un premier domaine $0.05 < \epsilon_{\text{appliquée}} < 0.3$ caractérisé par une pente relativement faible qui traduit une forte recouvrance des matériaux. Cette recouvrance augmente quand le taux de cristallinité diminue comme l'indique la chute des déformations résiduelles de EO1 à EO3.
- le second domaine correspondant à $\epsilon_{\text{appliquée}} > 0.3$ est caractérisé par une pente environ 4 fois plus importante que dans le premier. Ce dernier point signifie que la recouvrance des matériaux dans cette zone est plus faible. Toutefois, comme dans le premier stade, la recouvrance augmente quand la cristallinité diminue.

L'augmentation de la recouvrance quand la cristallinité diminue est attribuée à l'augmentation de la densité d'enchevêtrements quand le taux de cristal décroît.

IV-5 : Discussion en terme de mécanismes de plasticité

L'analyse des essais mécaniques décrits dans les paragraphes précédents montrent que la déformation plastique des copolymères est gouvernée par deux mécanismes de plasticité. Ces derniers peuvent être identifiés aux glissements cristallographiques uniforme et localisé amplement décrits au chapitre I.

Une augmentation de la température, une diminution de la vitesse ou du taux de cristallinité, permettent de retarder le début de l'instabilité plastique en favorisant une plus grande déformation plastique homogène. L'origine en est attribuée au glissement uniforme. A l'inverse, une diminution de température, une augmentation de vitesse ou du taux de cristallinité, favorisent une localisation de la déformation qui peut être associée au glissement localisé. Ce résultat montre le caractère compétitif des deux mécanismes en relation avec des activations thermiques différentes. Le processus dominant, pour des conditions expérimentales données, est celui dont la contrainte critique d'activation est la plus faible.

La contrainte critique d'activation du glissement uniforme est beaucoup plus sensible aux conditions de sollicitation que celle du glissement localisé. Elle dépend également de l'épaisseur des lamelles cristallines.

Une diminution du taux de cristallinité occasionne généralement une diminution de l'épaisseur des cristaux facilitant ainsi les mobilités moléculaires nécessaire à l'amorçage du processus uniforme (cf. chapitre I). Ainsi, à conditions de sollicitation données, le copolymère EO3 est capable d'activer une plus grande part de glissement uniforme que le copolymère EO1 en raison de sa plus faible épaisseur moyenne des lamelles (8 nm contre 14 nm).

Les deux types de recouvrance observés apportent des éléments de confirmation pour les deux processus de déformation. En effet, la zone de forte recouvrance peut être associée au glissement uniforme lequel procède par propagation de dislocations vis. L'émergence de ces dislocations à la surface des lamelles sollicite fortement les boucles de repliements de chaînes. Les contraintes internes ainsi créées peuvent se relaxer par glissement inverse lors de la décharge du matériau. Le glissement localisé quant à lui procède par fragmentation des lamelles accompagnée de dépliements de chaînes. Ce dépliement n'entraîne pas de fortes contraintes internes par suite de la réorganisation des chaînes dépliées sous forme de microfibrilles. Il en résulte une faible recouvrance.

La figure IV-13 schématise le comportement en traction uniaxiale des copolymères. Quatre domaines y sont représentés. Le premier correspond au comportement viscoélastique linéaire et les trois autres au comportement plastique du matériau.

Les stades 2 et 3 sont attribuées au processus de glissement uniforme. Ils correspondent à l'activation des systèmes de glissement de type $(hk0)[001]$. Il est à noter que le durcissement apparent $\partial\sigma/\partial\varepsilon$ du troisième domaine est toujours plus important que celui du second. Cette différence est à l'origine de l'allure caractéristique des courbes $\gamma(\varepsilon_v)$ pour ce type de copolymère. Ce phénomène fera l'objet d'une discussion particulière au chapitre VI. La quatrième région est associée au mécanisme de déformation localisé conduisant à l'apparition de la striction. Ce domaine est caractérisé par une consolidation $\partial\sigma/\partial\varepsilon$ plus faible que celle des deux stades précédents.

La figure IV-14 qui montre l'évolution de la déformation locale en fonction de temps permet de mettre l'accent sur le fait que chaque domaine est caractérisé par sa propre vitesse locale de déformation, $\overset{\circ}{\varepsilon} = \partial\varepsilon/\partial t$. En particulier, le stade 3 est accompagné d'une faible vitesse $\overset{\circ}{\varepsilon}$ associée au caractère homogène de la déformation. Le stade 4 développe une grande vitesse $\overset{\circ}{\varepsilon}$ associée au caractère localisé de la déformation.

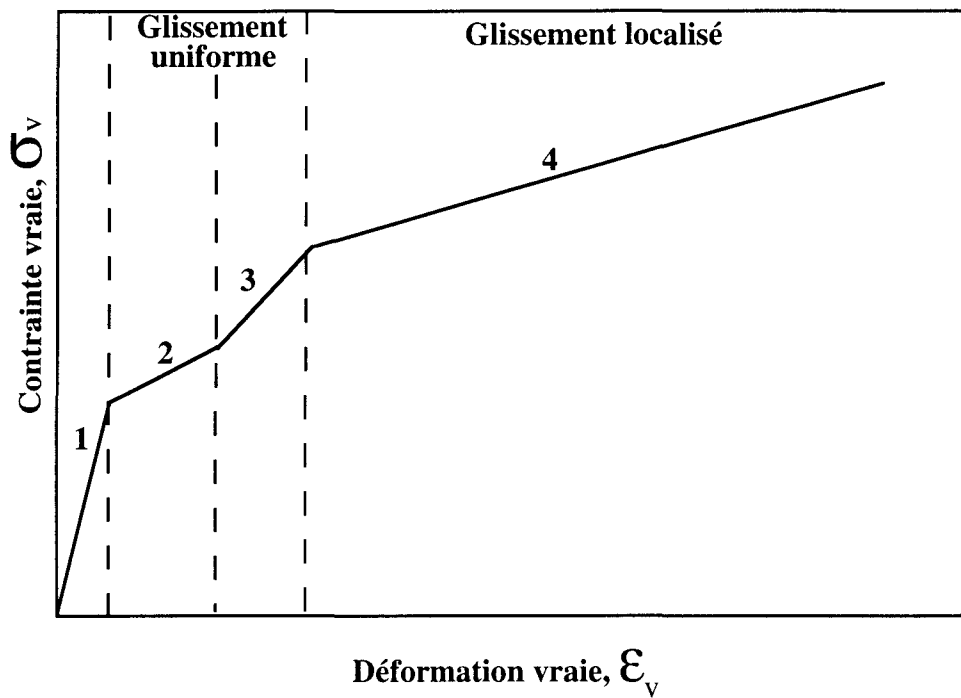


Figure IV-13 : Schéma du comportement en traction uniaxiale d'un copolymère métallocène.

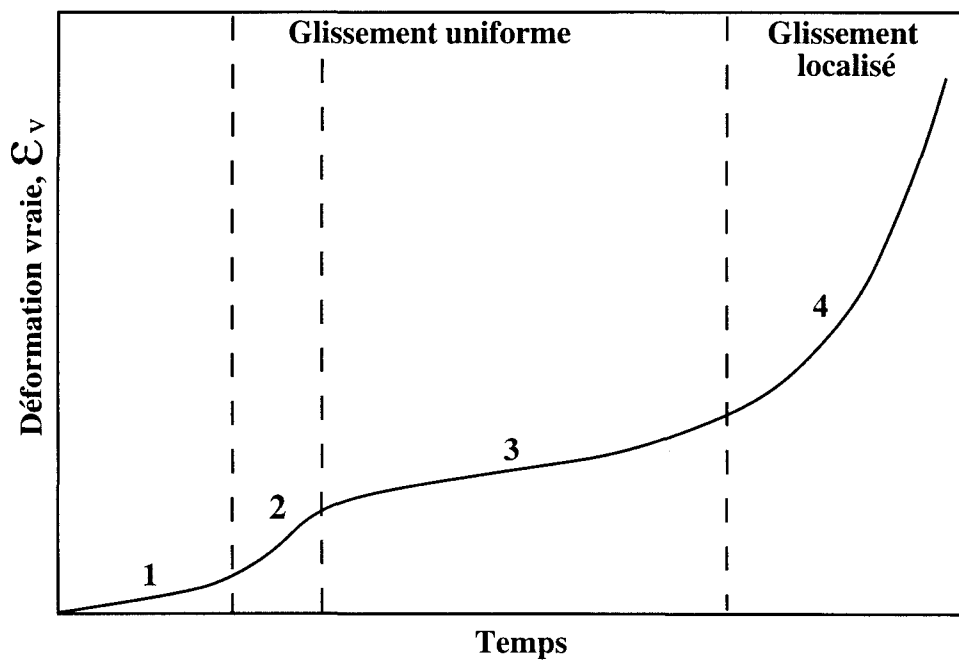


Figure IV-14 : Schéma de l'évolution de la déformation vraie en fonction du temps pour un copolymère métallocène.

Résumé

☞ L'analyse expérimentale de la déformation plastique a permis de mettre en évidence que la plasticité des copolymères peut être décrite par la compétition entre 2 mécanismes thermiquement activés dans la phase cristalline : le glissement cristallographique uniforme et le glissement localisé.

☞ Augmenter la température, ou diminuer la vitesse de déformation ou le taux de cristallinité, favorisent le glissement uniforme permettant ainsi de retarder le début de l'instabilité plastique. A l'inverse, diminuer la température, ou augmenter la vitesse de déformation ou le taux de cristallinité, favorisent le glissement localisé qui se manifeste par une localisation de la déformation.

☞ La contrainte critique d'activation du glissement uniforme dépend fortement de l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines. La diminution de cette dernière facilite les mobilités moléculaires nécessaire à l'amorçage de ce processus. Ainsi, les matériaux de plus basse cristallinité possèdent généralement des épaisseurs de cristaux plus faibles et sont donc capables d'activer une plus grande part de glissement uniforme.

☞ Les copolymères métallocènes présentent une singularité dans le domaine d'activation du glissement uniforme sous la forme d'une "bosse" jamais observée jusqu'à ce jour sur les courbes de durcissement $\gamma(\epsilon_v)$.

☞ Les deux types de recouvrance de la déformation plastique sont associés aux deux mécanismes de plasticité. Le glissement uniforme engendre dans les surfaces de repliements de chaînes des contraintes internes qui se relaxent lors de la décharge du matériau et conduisent à une forte recouvrance. Le glissement localisé n'entraîne pas de fortes contraintes internes en raison du dépliement de chaînes et donne donc lieu à une faible recouvrance.

Références bibliographiques

[1] : R. Séguéla, O. Darras, *J. Mater. Sci.*, **1994**, 29, 5342.

" Phenomenological aspects of the double yield of polyethylene and related copolymers under tensile loading".

[2] : J. Popli, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1987**, 25, 441.

" Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of polyethylenes".

[3] : J. C. Lucas, M. D. Failla, F. L. Smith, L. Mandelkern, A. J. Peacock, *Polym. Eng. Sci.*, **1995**, 35, 1117.

"The double yield in the tensile deformation of polyethylenes".

[4] : N. W. Brooks, R. A. Duckett, I. M. Ward, *Polymer*, **1992**, 33, 1872.

"Investigation into double yield points in polyethylene".

[5] : 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".

Chapitre V
Etude des gels secs

V-1 : Intérêt des gels

La cristallisation en solution offre la possibilité dans le cas des polymères semi-cristallins de dégager le rôle important de la topologie sur les propriétés mécaniques. En effet, deux modifications majeures sont apportées par la mise en solution :

- la dilution va favoriser le désenchevêtrement. Ainsi, le taux d'enchevêtrement diminue quand la dilution augmente en raison du gonflement et de l'éloignement des chaînes les unes des autres. Une fois cristallisé et débarrassé du solvant, le copolymère se trouve sous la forme de gel sec dont la masse molaire entre enchevêtrements varie avec la dilution initiale de la solution. Une des conséquences directe sur les propriétés mécaniques du matériau est l'augmentation de son étirabilité [1]. Il est intéressant de noter que ce phénomène est analogue à celui observé suite à une diminution de masse molaire ou à un refroidissement lent qui tous deux favorisent le désenchevêtrement lors de la cristallisation [2].

- la cristallisation sous forme de repliements de chaînes réguliers et adjacents augmente avec la dilution [3]. Ce dernier point est dû à l'écartement des chaînes macromoléculaires les unes des autres et à l'augmentation de leur mobilité. Ces deux phénomènes favorisent une cristallisation intramoléculaire. Cet effet peut d'ailleurs être mis en évidence par suivi des variations de l'énergie de surface, σ_e , avec la dilution. En effet, σ_e est d'autant plus petit que le repliement est régulier [3].

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation des gels secs nous a permis de modifier la topologie moléculaire des copolymères homogènes EO2 et EO3 et d'analyser ainsi, les effets sur les mécanismes de plasticité.

V-2 : Modifications structurales engendrées par la cristallisation en solution

V-2-a : Effet sur la cristallinité

Le tableau V-1 montre l'évolution du taux de cristallinité des gels secs relatifs aux copolymères EO2 et EO3. Ce tableau met en évidence une légère augmentation de la cristallinité avec la dilution. En effet, quand la concentration initiale en copolymère diminue, le taux de cristal passe de 47 à 53 % et de 40 à 43 % dans le cas des gels secs d'EO2 et d'EO3 respectivement.

Cette augmentation est due à l'accroissement de la mobilité des chaînes macromoléculaires sous l'effet de la dilution qui favorise la croissance cristalline.

Concentration initiale en copolymère	EO2 X_c (%)	EO3 X_c (%)
100 % (masse)	47.3	39.9
90 %	47.3	39.6
80 %	-	39.6
70 %	47.9	41.3
60 %	-	42.7
50 %	53.1	43.3

Tableau V-1 : Taux pondéral de cristal dans les gels secs des copolymères EO2 et EO3.

V-2-b : Effet sur l'épaisseur moyenne et sur la distribution en épaisseur des lamelles cristallines

Le tableau V-2 représente l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines déterminées par diffraction X aux petits angles pour les gels secs.

Concentration initiale en copolymère	EO2 l_c (nm)	EO3 l_c (nm)
100 % (masse)	10.7	8.1
90 %	10.2	7.9
80 %	-	7.7
70 %	9.8	7.8
60 %	-	7.8
50 %	9.2	7.8

Tableau V-2 : Epaisseur moyenne des cristaux des gels secs.

Ce tableau montre que l'épaisseur des cristaux des gels secs diminue lorsque la concentration initiale en polymère décroît. De plus, la figure V-1 relative à la distribution en masse des épaisseurs des lamelles cristallines des gels secs met clairement en évidence à la fois, une diminution de l'épaisseur des cristaux, mais également un resserrement de la distribution.

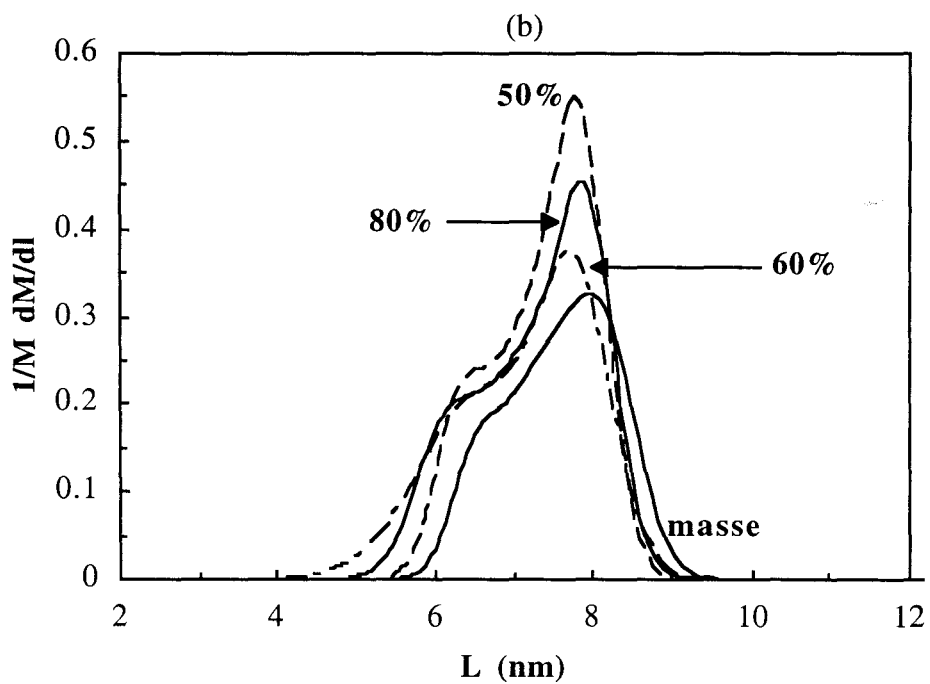
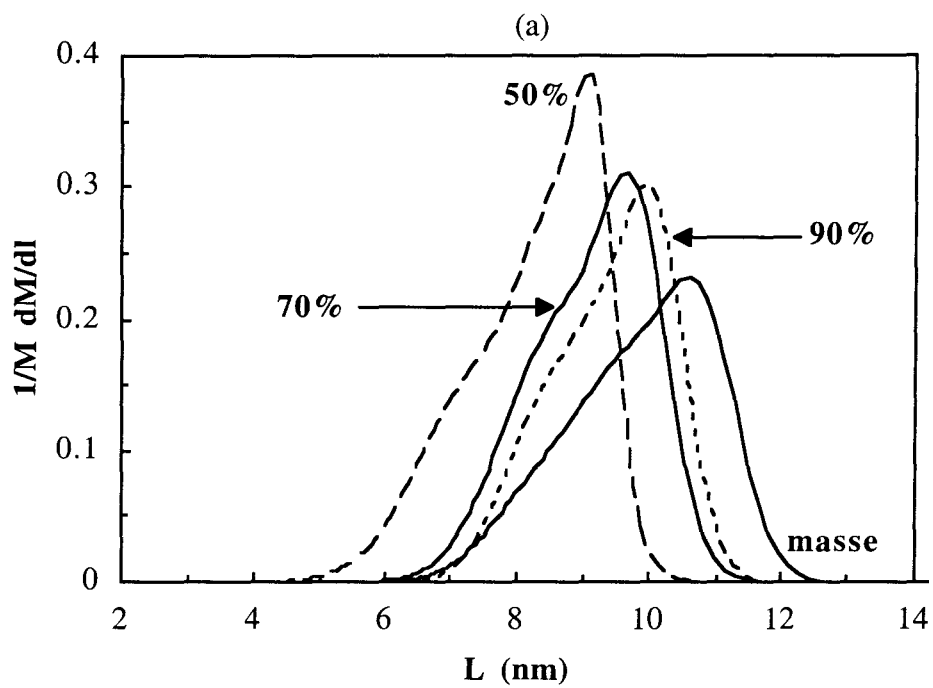


Figure V-1 : Courbes de distribution en masse des épaisseurs des lamelles cristallines pour les gels secs : (a) EO2, (b) EO3.

V-2-c : Effet sur la topologie moléculaire

Le tableau V-3 révèle une diminution de l'énergie de surface quand la concentration initiale en copolymère décroît. Ce résultat signifie que le repliement des chaînes à la surface des cristaux est d'autant plus régulier que la dilution est élevée, comme souligné précédemment. La macroconformation de type micelle frangé qui prédomine dans le copolymère cristallisé dans la masse se transforme graduellement en macroconformation de chaînes repliées régulièrement.

Concentration initiale en copolymère	EO2 σ_e (J/m ²)	EO3 σ_e (J/m ²)
100 % (masse)	0.095	0.097
90 %	0.094	0.092
80 %	-	0.090
70 %	0.088	0.088
60 %	-	0.089
50 %	0.082	0.078

Tableau V-3 : Energie de surface des gels secs.

Ces changements de topologie moléculaire et d'épaisseur des cristaux que nous venons de discuter engendrent de profondes modifications du comportement mécanique des gels secs.

V-3 : Comportement mécanique des gels secs

V-3-a : Courbes de déformation

La figure V-2 montre les courbes $\sigma_V(\epsilon_V)$ pour les copolymères EO2 et EO3 en fonction de la dilution. Les variations de contraintes au seuil d'écoulement plastique, σ_y , sont peu sensibles à la dilution. La mise en solution provoque une diminution de l'épaisseur des cristaux et un léger accroissement du taux de cristallinité dont l'effet opposé sur σ_y semble se compenser.

Par contre, nous pouvons remarquer que le durcissement apparent $\partial\sigma/\partial\varepsilon$ dans le domaine $1.0 < \varepsilon_v < 2.0$ diminue quand la concentration initiale en polymère décroît. Ce dernier passe de :

- 7.7 à 5.4 MPa pour EO2-masse à EO2-50 %
- 7.2 à 5.4 MPa pour EO3-masse à EO3-50 %.

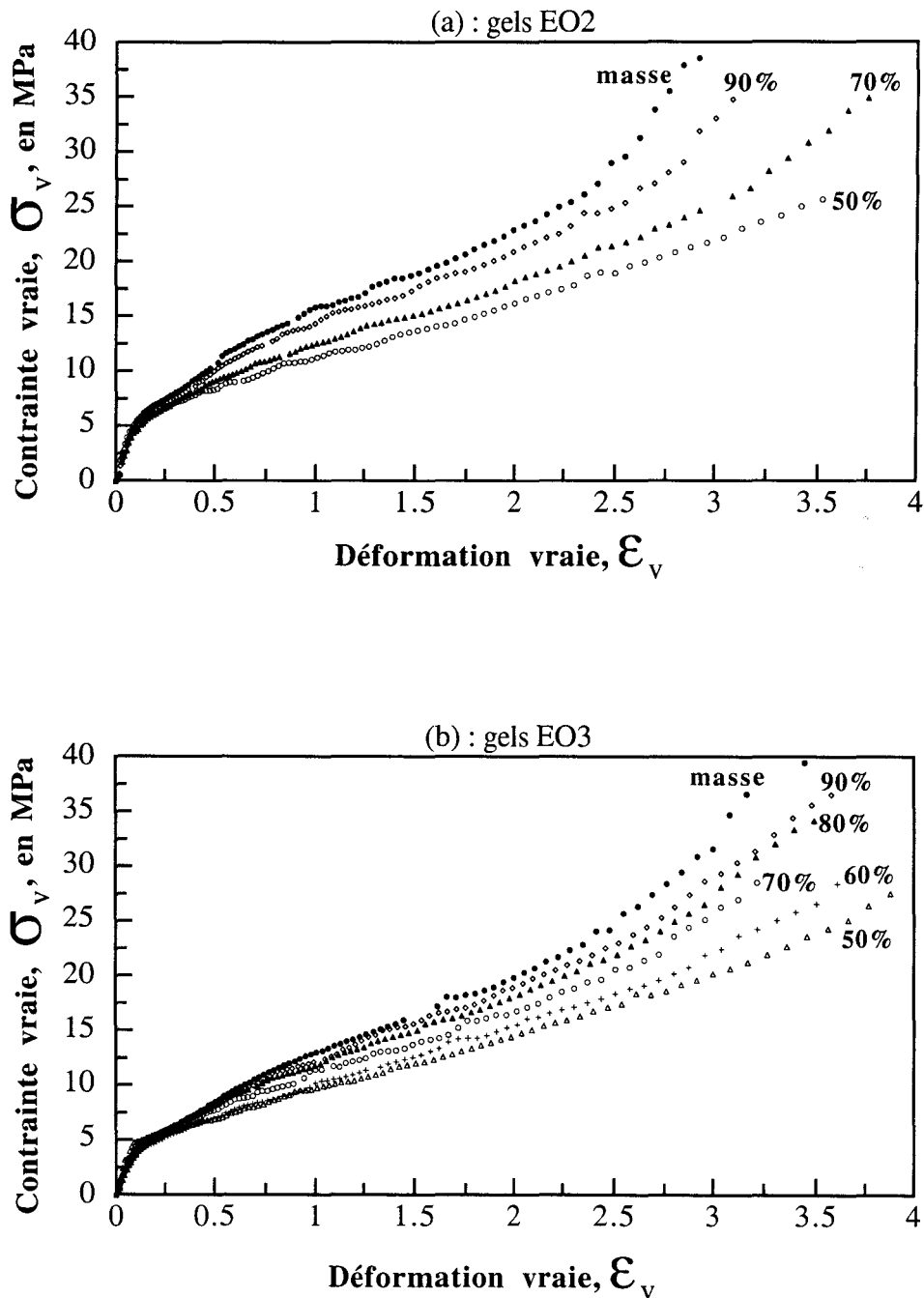


Figure V-2 : Courbes contrainte-déformation vraies à 24°C et 0.5 mm/min :
 (a) gels secs EO2, (b) gels secs EO3.

V-3-b : Evolution du coefficient de durcissement structural

Les coefficients de durcissement structural des gels secs sont extraits des courbes contrainte-déformation vraies de la figure V-2. La figure V-3 représente γ en fonction de la déformation vraie pour différentes concentrations initiales en copolymère. Pour plus de clarté, les courbes ont été translatées verticalement d'une unité les unes par rapport aux autres.

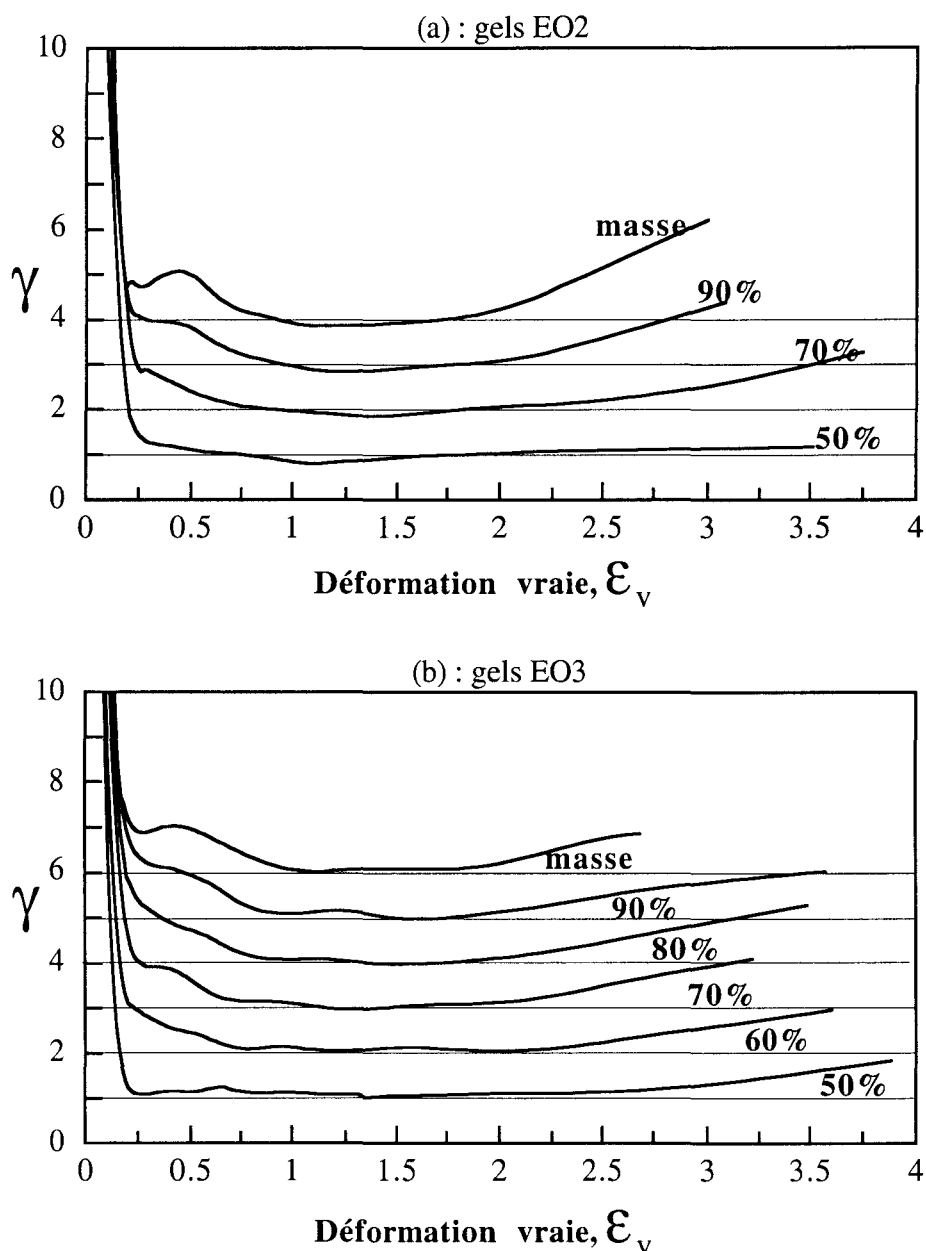
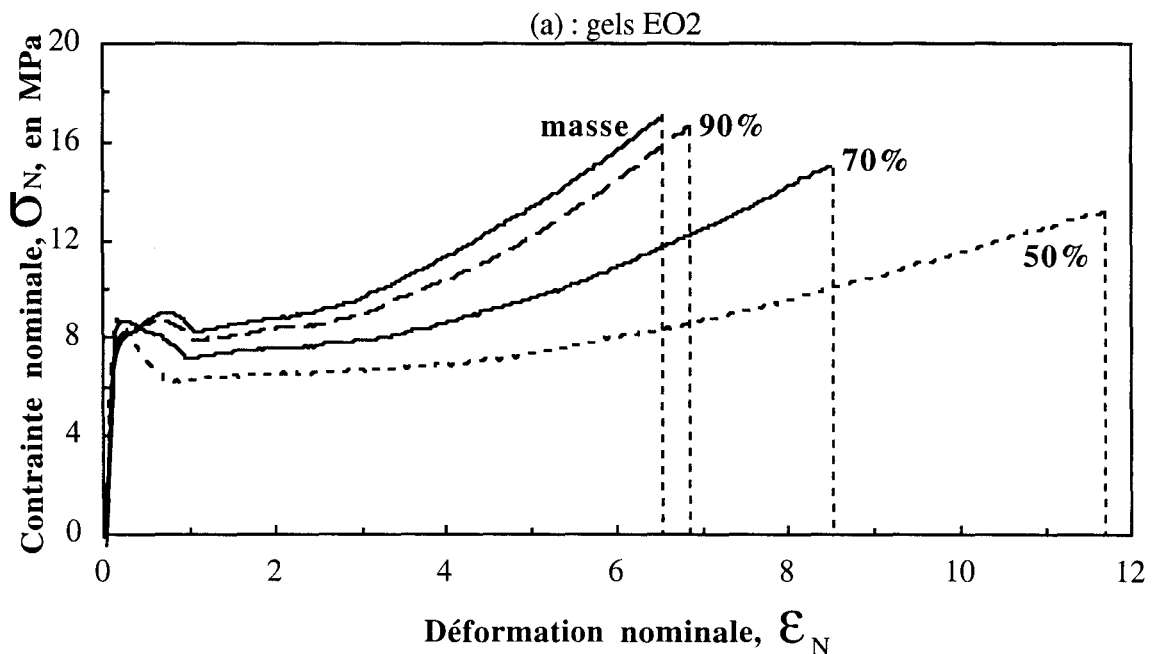


Figure V-3 : Coefficient de durcissement γ en fonction de la déformation pour différents taux de dilution : (a) gels secs EO2, (b) gels secs EO3.

Plusieurs observations sont à souligner quand la dilution augmente :

- le coefficient de durcissement décroît de façon générale. Toutefois les strictions demeurent très peu marquées.
- la "bosse" dans la courbe $\gamma(\epsilon_V)$ dans la plage $0.25 < \epsilon_V < 0.80$ a tendance à disparaître. Les modifications topologiques, à savoir le désenchevêtrement et l'augmentation des repliements réguliers engendrés par la cristallisation en solution, semblent diminuer la résistance du matériau à la déformation plastique. Ce point sera discuté plus amplement au chapitre V-4.
- le durcissement aux grands taux de déformation diminue singulièrement. Ce résultat est plus particulièrement évident sur les courbes nominales de la figure V-4 qui ont été mesurées jusqu'à rupture. Dans le domaine $\epsilon_N > 4$, qui n'est pas accessible aux essais de vidéo-traction dont sont issues les courbes $\sigma_V(\epsilon_V)$, on peut constater une nette augmentation du taux de déformation à la rupture associée à une chute très marquée de la pente $\partial\sigma_N/\partial\epsilon_N$. En réduisant considérablement l'interconnection des lamelles cristallines, la cristallisation en solution limite la création de chaînes liantes interfibrillaires, et réduit du fait même la consolidation de la structure fibrillaire.



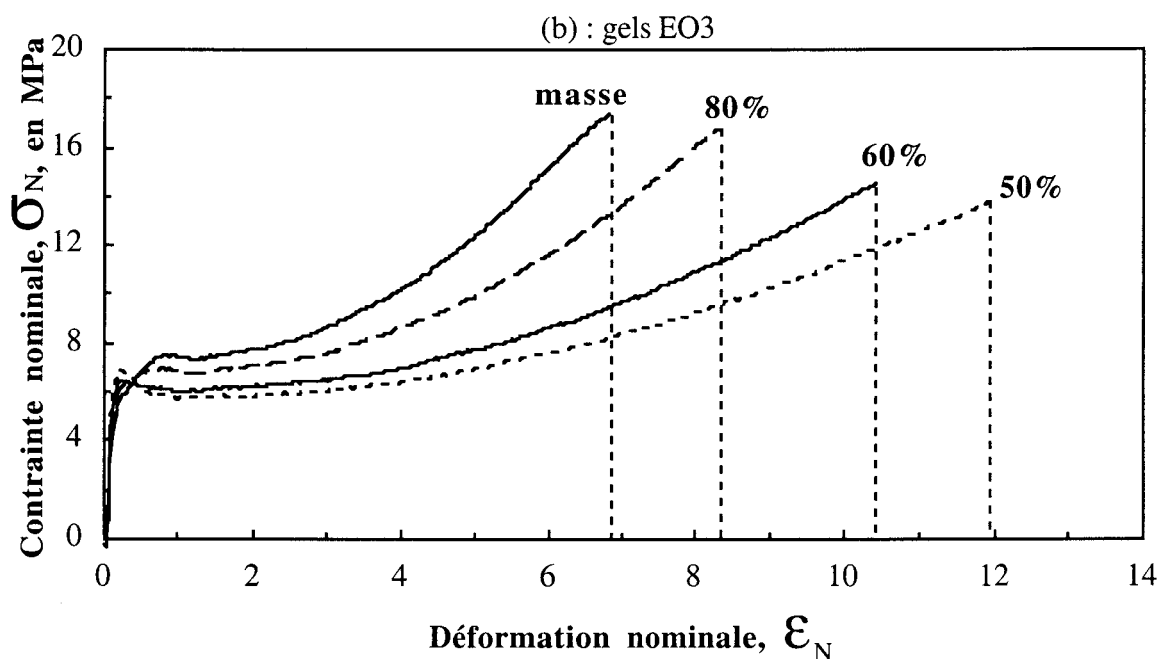


Figure V-4 : Courbes contrainte-déformation nominales à 24°C et à 5 mm/min :
(a) gels secs EO2, (b) gels secs EO3.

V-3-c : Evolution de la sensibilité à la vitesse de déformation

La figure V-5 montre l'évolution du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation en fonction de la déformation vraie pour les différents gels secs du copolymère EO3. La première observation est la chute très importante de m sur la plage de déformation $0.10 < \epsilon_V < 0.70$. Ceci confirme une conclusion apportée par Gaucher-Miri et al [5], à savoir que le glissement uniforme à forte dépendance en vitesse s'épuise avec la déformation croissante pour laisser la place au glissement localisé à faible dépendance en vitesse. La seconde observation est une diminution de m avec la dilution croissante. En outre, m demeure constant sur tout le domaine de déformation pour EO3-50%. Ce phénomène est à mettre en parallèle avec la disparition de la "bosse" dans la courbe de variation de $\gamma(\epsilon_V)$ de la figure V-3-b. Ces éléments suggèrent que le glissement localisé devient le mécanisme de déformation plastique préférentiel quand la concentration initiale en polymère décroît. L'origine en sera discutée au chapitre V-4.

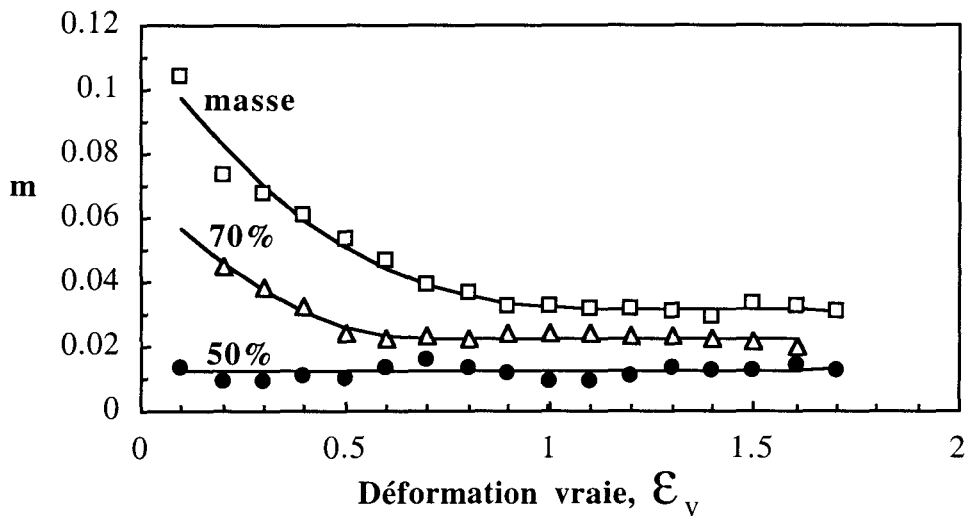


Figure V-5 : Evolution du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation, m , avec la déformation pour différentes concentrations en polymère dans le cas des gels secs de EO3.

V-3-d : Influence de la température

La figure V-6 représente l'évolution du coefficient de durcissement en fonction de la déformation obtenu pour le gel sec EO3-50 %, à différentes températures.

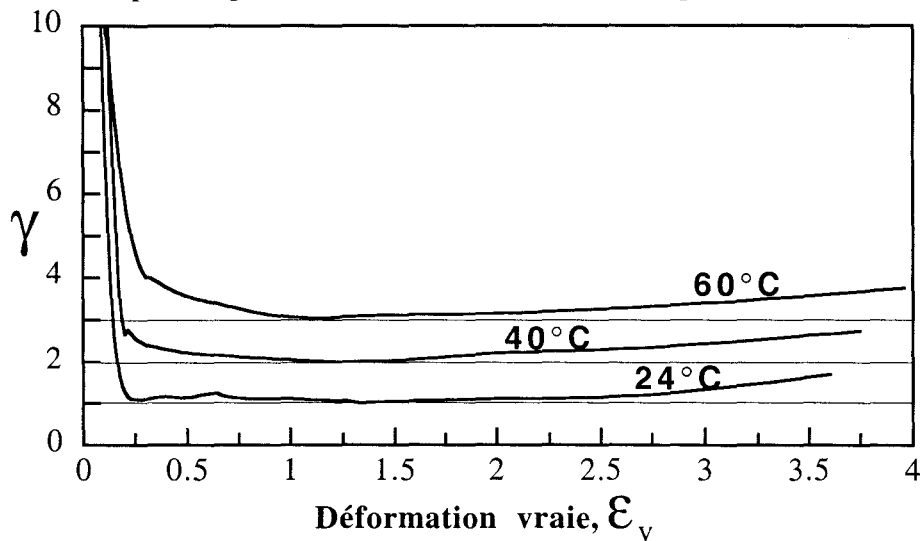


Figure V-6 : Evolution de $\gamma(\epsilon_v)$ pour le gel sec EO3 à 50 % à différentes températures.

Les différentes courbes de cette figure révèlent que l'augmentation de température tend à rétablir la "bosse" dans le domaine $0.25 < \epsilon_v < 0.80$. Toutefois, cette "bosse" ne retrouve pas l'allure qu'elle avait dans le matériau EO3 cristallisé dans la masse.

V-4 : Analyse de l'influence des modifications topologiques

La déformation plastique des copolymères obéit à une compétition de deux mécanismes de plasticité. Nous avons montré, dans le cas des copolymères cristallisés dans la masse, qu'une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines favorise l'activation du glissement uniforme au détriment du glissement localisé responsable de l'instabilité plastique. Une réduction de la vitesse de déformation ou une augmentation de la température entraîne le même effet. De toute évidence les modifications topologiques apportées par la cristallisation en solution modifient ces mécanismes de plasticité. Dans les gels secs, le glissement localisé semble devenir le mécanisme préférentiel malgré la diminution de l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines avec la dilution.

Nous pensons que la raison se trouve dans l'augmentation des repliements réguliers des chaînes avec la dilution qui favorise le glissement cristallographique le long des plans de repliements (100) qui sont par ailleurs les plans de plus faible contrainte critique de cisaillement. Ce processus ne présentant pas de durcissement propre, il s'en suit un clivage des cristaux. Il n'en reste pas moins que la transformation fibrillaire a lieu par suite de la fragmentation dans les plans de type (hk0) des cristaux allongés dans l'axe [010]. On peut penser que le dépliage de chaîne qui en résulte sera plus facile dans un gel sec que pour un matériau cristallisé dans la masse, comme le suggère l'augmentation de l'étirabilité macroscopique (cf. figure V-4). Les microfibrilles seront certainement de meilleure qualité mécanique, mais ce gain est contrebalancé par une faible cohésion interfibrillaire.

La striction diffuse dans le cas de EO3-50%, comme l'indique les valeurs de γ très proches de 1 quel que soit le taux de déformation (cf. figure V-3-b), s'explique parfaitement par la forte proportion de phase amorphe (environ 60%) qui homogénéise les déformations, et noie partiellement les singularités plastiques de la phase cristalline.

Cette étude des gels secs apporte un élément important en faveur de notre analyse des mécanismes de plasticité. En effet, les courbes $\sigma_V(\epsilon_V)$ de la figure V-3 montrent que la dilution favorise un mécanisme unique à en juger par la constance de γ sur une large plage de déformation, notamment pour le gel EO3-50%. De plus, les données de la figure V-5 montrent que le mécanisme de glissement localisé qui prévaut dans le cas de EO3-50% est beaucoup moins sensible à la vitesse que le mécanisme de glissement uniforme qui prédomine dans l'amorçage de la plasticité du copolymère cristallisé dans la masse. Ce résultat confirme l'hypothèse relative à la forte différence d'activation thermique entre les deux mécanismes (cf. chapitre I).

Résumé

L'étude des gels secs des copolymères métallocènes a mis en évidence :

- ☞ une diminution de la consolidation aux grands taux de déformation et une augmentation de l'étirabilité suite au désenchevêtrement des chaînes lors de la mise en solution.
- ☞ une prédominance du glissement localisé malgré la diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines. L'augmentation du repliement régulier des chaînes dans les cristaux est très vraisemblablement responsable de ce phénomène de substitution du glissement localisé au glissement uniforme caractéristique des copolymères cristallisés dans la masse.
- ☞ une sensibilité beaucoup plus faible à la vitesse du glissement localisé par rapport au glissement uniforme.

Références bibliographiques

[1] : O. Darras, R. Séguéla, F. Rietsch, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **1992**, 30, 349.

"Dried gels from linear low-density polyethylene : morphology, thermal behavior, and mechanical properties".

[2] : G. Meinel, A. Peterlin, *Eur. Polym. J.*, **1971**, 7, 657.

"Plastic deformation of polyethylene-III. Mechanical properties and morphology of drawn low density polyethylene".

[3] : D. M. Sadler, A. Keller, *Macromolecules*, **1977**, 10, 1128.

" Neutron scattering studies on the molecular trajectory in polyethylene crystallized from solution and melt".

[4] : O. Darras, R. Séguéla, *Polymer*, **1993**, 34, 2946.

"Surface free energy of the chain-folding crystal faces of ethylene-butene random copolymers".

[5] : V. Gaucher-Miri, R. Séguéla, *Macromolecules*, **1997**, 30, 1158.

"Tensile yield of polyethylene and related copolymers : Mechanical and structural evidence of two thermally activated processes".

Chapitre VI

Comparaison du comportement plastique des
copolymères métallocènes et Ziegler

Dans ce chapitre, nous allons comparer le comportement plastique des copolymères métallocènes et Ziegler. Cette confrontation devrait nous permettre d'apporter des éclaircissements quant aux origines de l'amélioration des propriétés d'usage à court terme des copolymères métallocènes [1, 2].

VI-1 : Influence de l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines

La figure VI-1 montre qu'à 20°C, le copolymère EO1 présente une contrainte au seuil d'écoulement plastique de 15.5 MPa contre 21 MPa pour le copolymère EB1. Au delà du seuil de plasticité l'augmentation de la contrainte varie de façon quasi linéaire pour ces matériaux.

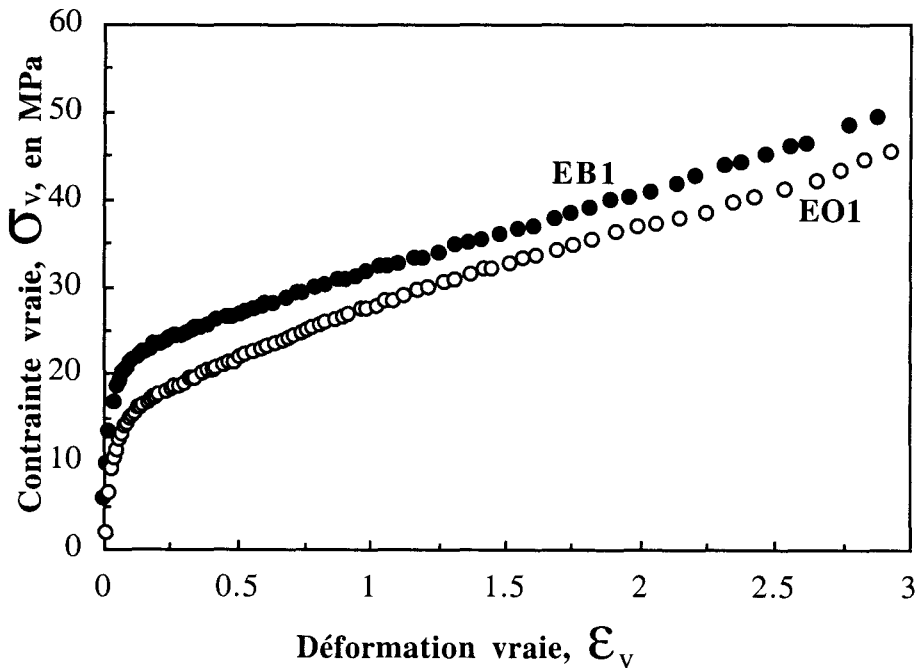


Figure VI-1 : Courbes contrainte-déformation vraies à 20°C et 0.5 mm/min pour le copolymère métallocène EO1 et le copolymère Ziegler EB1.

La figure VI-2 retrace l'évolution du coefficient de durcissement structural avec la déformation. Nous pouvons constater que l'instabilité plastique ($\gamma < 1$) se déclare plus tard dans le cas du copolymère EO1 ($\epsilon_v \approx 0.3$) que le copolymère EB1 ($\epsilon_v \approx 0.15$).

De plus, le copolymère EB1 montre une chute de durcissement plus importante que celle du copolymère EO1. Ce résultat est synonyme d'une instabilité plastique bien plus marquée dans le cas du copolymère EB1.

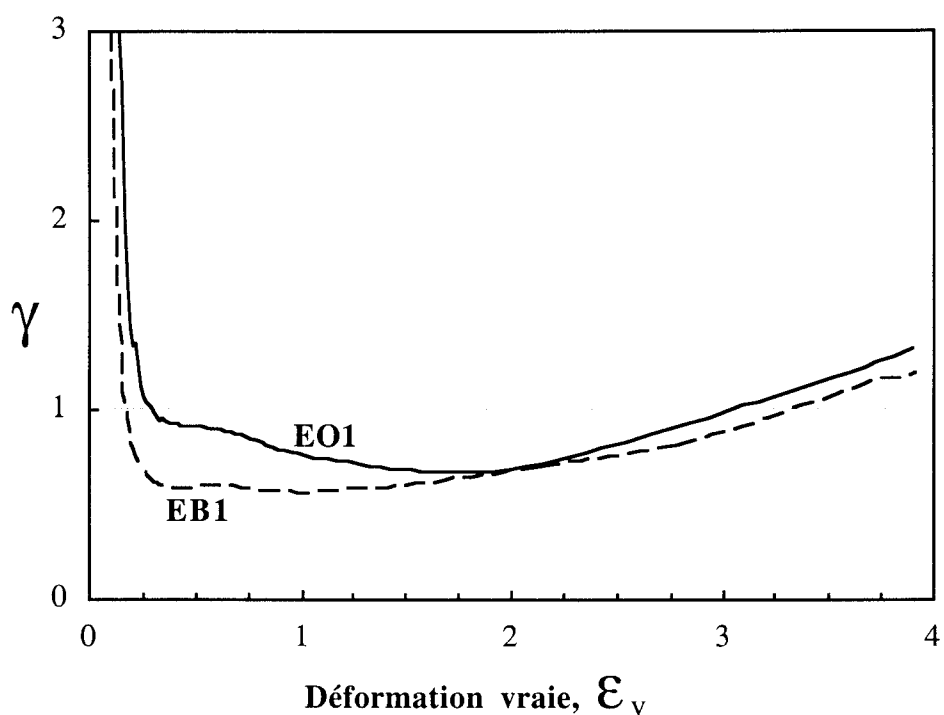


Figure VI-2 : Evolution du coefficient de durcissement à 24°C et 0.5 mm/min pour le copolymère métallocène EO1 et le copolymère Ziegler EB1.

La figure VI-3 représente l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour les copolymères EO1 et EB1, obtenue à 60°C et 0.5 mm/min.

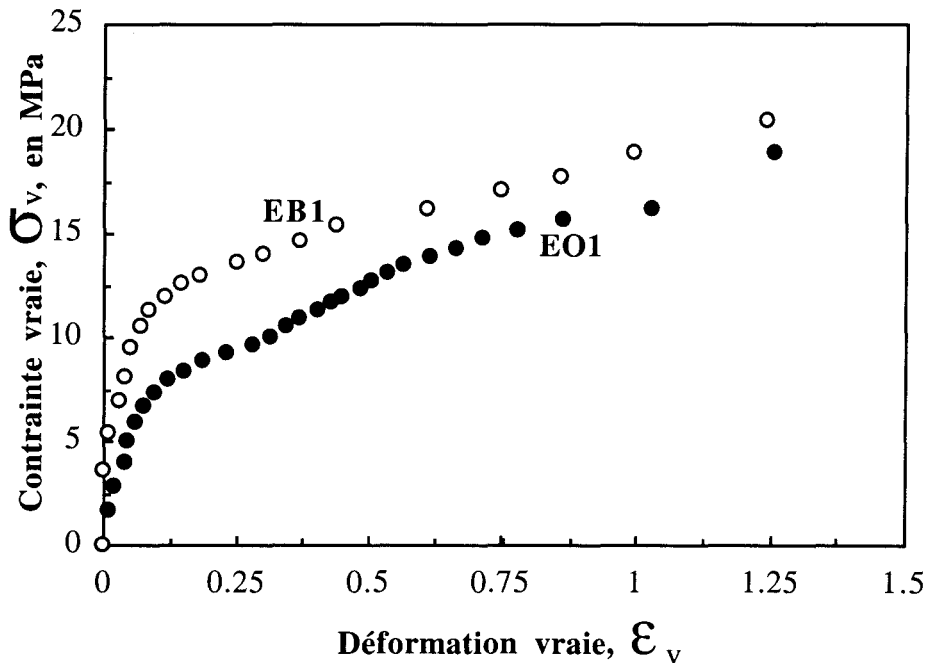


Figure VI-3 : Courbes contrainte-déformation vraies pour les copolymères EO1 et EB1 à 60°C et 0.5 mm/min.

La courbe relative au copolymère EO1 révèle l'existence d'un premier seuil d'écoulement plastique à $\epsilon_v \approx 0.15$. Un second seuil apparaît à $\epsilon_v \approx 0.60$. La courbe relative au copolymère EB1 ne présente quant à elle qu'un seul seuil à $\epsilon_v \approx 0.15$ suivi d'une augmentation quasi linéaire de la contrainte.

L'analyse du coefficient de durcissement permet de mieux révéler les différences majeures entre ces deux matériaux (cf. figure VI-4). En effet, le copolymère EO1 présente une "bosse" dans la courbe $\gamma(\epsilon_v)$ indiquant une forte capacité de résistance à l'instabilité plastique qui est en fait repoussée à $\epsilon_v > 0.60$. Quant au copolymère EB1, sa déformation est rapidement localisée sous la forme d'une striction, dès $\epsilon_v \approx 0.2$.

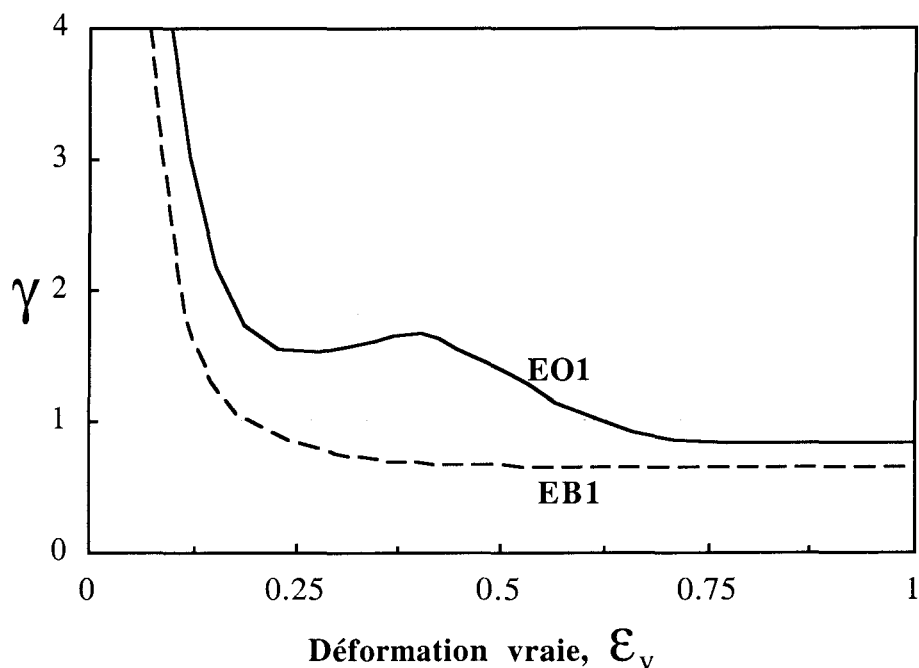


Figure VI-4 : Coefficients de durcissement des copolymères EO1 et EB1 à 60°C et 0.5 mm/min.

L'origine de cette différence majeure de comportement peut être attribuée à l'épaisseur des lamelles cristallines [1]. En effet, le copolymère EO1 possède des cristaux d'épaisseur moyenne de 14 nm contre 17 nm pour son homologue EB1. Cette diminution de l'épaisseur moyenne combinée à une distribution plus étroite confère au premier une plus grande facilité à développer le glissement cristallin uniforme. De plus, la "bosse" de la courbe $\gamma(\epsilon_v)$ dans le cas des copolymères métallocènes est inexistante pour les copolymères Ziegler. Son origine fera l'objet d'une discussion particulière au chapitre VI-4.

Il est intéressant de rappeler à ce stade le lien entre plasticité et viscoélasticité discuté au chapitre I. En effet, le glissement uniforme peut être décrit par des mouvements de dislocations procédant au niveau moléculaire par torsion de chaîne de 180° et translation de $c/2$ le long de leur axe. C'est ce même processus qui est à l'origine de la relaxation cristalline α_2 . L'abaissement de l'épaisseur des lamelles cristallines des copolymères métallocènes qui facilite la relaxation α_2 (cf. chapitre III figure III-8) facilite aussi le glissement cristallin uniforme responsable de la déformation plastique homogène.

VI-2 : Influence de la topologie

Le copolymère EO1 de la figure VI-5 présente une contrainte au seuil d'apparition de l'instabilité plastique ($\gamma=1$ à $\epsilon_v \approx 0.63$) de 14 MPa légèrement supérieure à la valeur correspondante de 13MPa caractéristique du copolymère EB1 ($\gamma=1$ à $\epsilon_v \approx 0.20$).

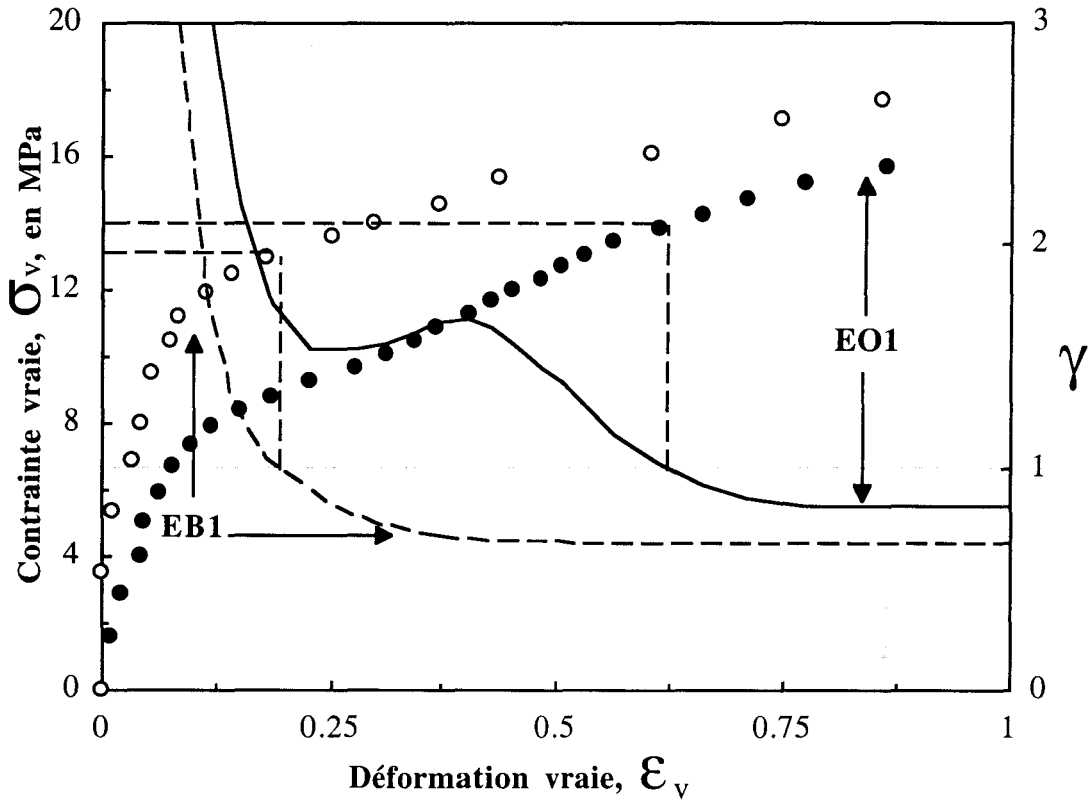


Figure VI-5 : Courbes $\sigma_v(\epsilon_v)$ et $\gamma(\epsilon_v)$ pour les copolymères EO1 et EB1 à 60°C et 0.5 mm/min.

Ce résultat signifie que le copolymère EO1 présente une plus grande résistance à l'instabilité plastique que le copolymère EB1 bien que sa courbe $\sigma_v(\epsilon_v)$ soit systématiquement en dessous de celle de EB1. Cette différence est attribuée à la topologie moléculaire et notamment aux repliements de chaînes qui sont plus irréguliers dans le cas du copolymère EO1 comme le montre la plus forte énergie de surface rapportée dans le tableau VI-1.

Copolymère	σ_e (J/m ²)
EB1 (Ziegler)	0.050
EO1 (métallocène)	0.066
EB2 (Ziegler)	0.075
EO3 (métallocène)	0.097

Tableau VI-1 : Energies de surface, σ_e , des copolymères.

La comparaison des deux autres copolymères EO3 et EB2 de plus faible densité (0.91) permet de conforter cette effet topologique. En effet, la figure VI-6 montre que malgré un taux de cristallinité et une épaisseur des lamelles cristallines équivalentes, le copolymère EO3 possède une courbe $\sigma_v(\epsilon_v)$ toujours au dessus de celle du copolymère EB2. Cela signifie qu'à contrainte identique le copolymère EO3 développe une meilleure résistance à la déformation plastique. Les énergies de surface du tableau VI-1 montrent que dans ce cas encore les surfaces de repliements des chaînes sont plus irrégulières pour le copolymère métallocène. Le désordre topologique des surfaces de repliement semble être une caractéristique des copolymères métallocènes.

Cette topologie plus irrégulière gêne le glissement cristallin localisé responsable de la fragmentation des lamelles et de l'instabilité plastique.

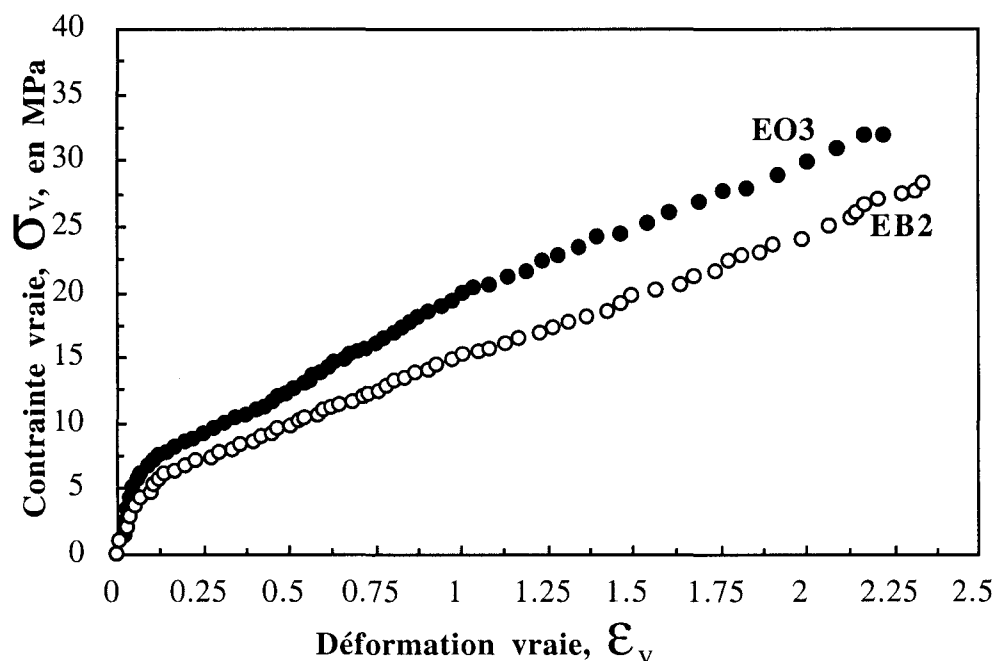


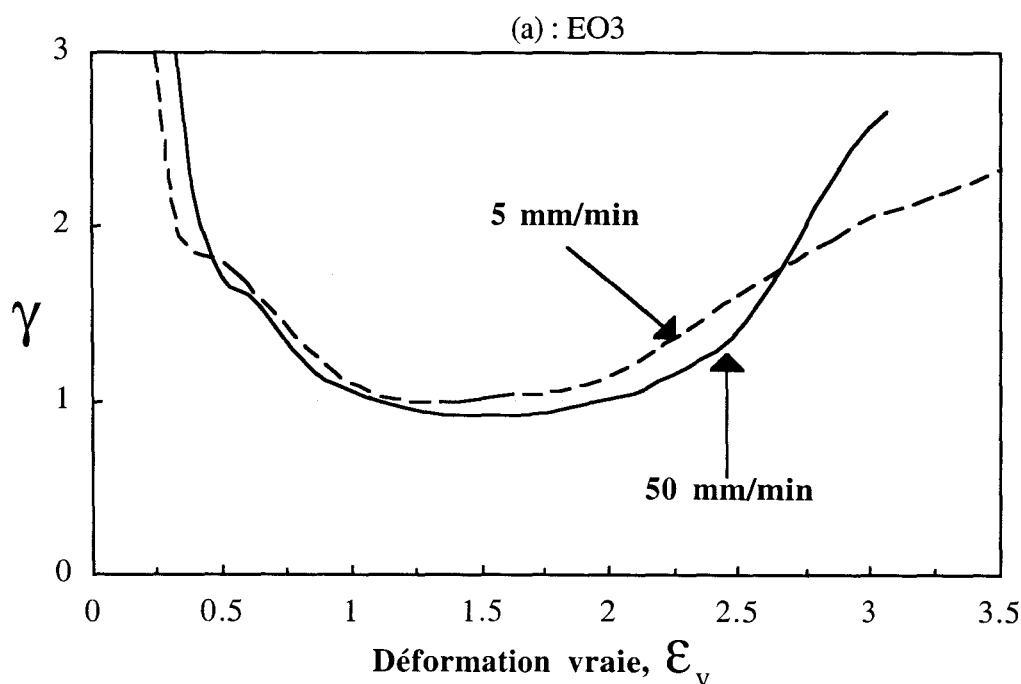
Figure VI-6 : $\sigma_v(\epsilon_v)$ à 24°C et 0.5 mm/min pour les copolymères EO3 et EB2.

VI-3 : Comportement aux grandes déformations

La comparaison de l'évolution du coefficient de durcissement structural, γ , à différentes vitesses de sollicitation révèle un comportement singulier sur la figure VI-7.

En effet, quand la vitesse de déformation augmente, on peut remarquer que γ diminue aux faibles taux de déformation alors qu'il a plutôt tendance à croître aux grands taux. Ce comportement est indépendant du type de copolymère.

Aux faibles déformation, c'est à dire $0.7 < \epsilon_v < 2.7$ pour EO3 et $0.7 < \epsilon_v < 3.0$ pour EB2, γ diminue quand ϵ_v augmente entraînant une aggravation de l'instabilité plastique. Cela tient aux mécanismes de glissement cristallin discutés au chapitre I et dont les paramètres d'activation thermique sont très différents. Le mécanisme de glissement localisé a notamment une faible sensibilité à la vitesse qui lui permet de prendre le pas sur le glissement uniforme aux grandes vitesses. L'instabilité plastique s'en trouve exacerbée. Aux grandes déformations ($\epsilon_v > 2.5$ pour EO3 et $\epsilon_v > 3.0$ pour EB2), la situation est toute autre puisque γ augmente avec ϵ_v . Les mécanismes de déformation dans ce domaine qui correspond à l'établissement de la structure fibrillaire sont manifestement différents. L'orientation des chaînes parallèles à l'axe d'étirage ne permet pas des processus plastiques régis par un critère de cission résolue. La déformation plastique opère par glissement longitudinal de fibrilles accompagné du dépliement et/ou du désenchevêtrement des chaînes liantes interfibrillaires. Dans ce contexte, l'augmentation de vitesse provoque des frottements moléculaires plus intenses entraînant une augmentation du durcissement.



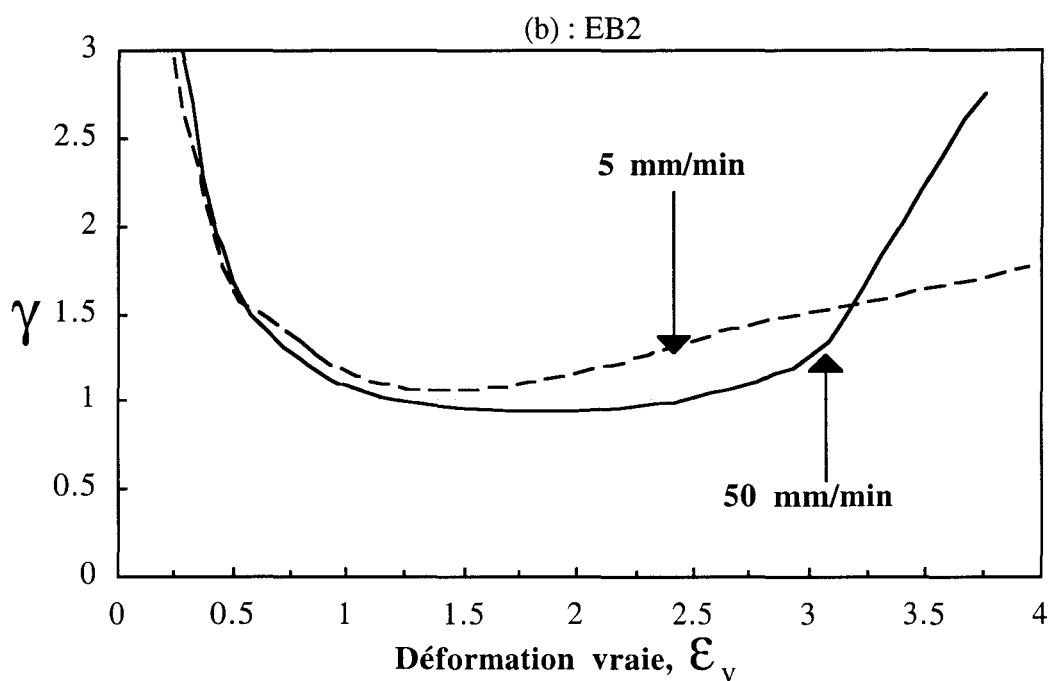


Figure VI-7 : $\gamma(\epsilon_v)$ à différentes vitesses de déformation: (a) EO3 et (b) EB2.

VI-4 : Ebauche d'une interprétation des différences de comportement observées

La figure VI-8 schématise le comportement en traction uniaxiale des copolymères métallocènes et Ziegler. La différence majeure entre ces deux types de matériaux réside dans la zone de déformation plastique homogène $\epsilon_{y_1} < \epsilon_v < \epsilon_{y_2}$ dominée par le glissement cristallin uniforme. Dans ce domaine se produit une évolution sigmoïdale de la contrainte dans le cas des copolymères métallocènes.

La diffraction des rayons X ne nous a pas permis de distinguer des différences dans les mécanismes d'orientation des plans cristallographiques entre les deux types de copolymères.

Dans la suite nous allons nous attacher à présenter deux types d'approche permettant d'apporter des éléments de réponse quant à l'origine de la singularité du comportement des copolymères métallocènes.

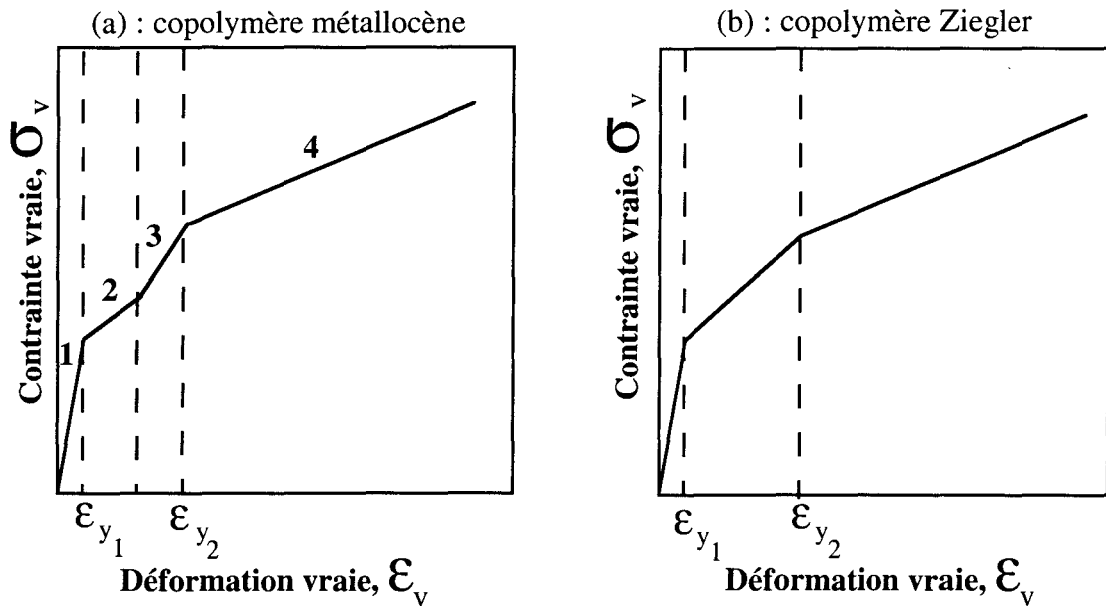


Figure VI-8 : Schéma des courbes de traction :
(a) copolymère métallocène et (b) copolymère Ziegler.

VI-4-a : Analyse en termes de germination et propagation de dislocations

La singularité des copolymères métallocènes dans la zone d'activation prédominante du glissement uniforme peut être interprétée en terme de germination et de propagation séparées des dislocations. En effet, la distribution plus étroite des tailles des lamelles est de nature à favoriser une germination des dislocations en même temps sur toutes les lamelles. Ceci correspond au stade 2 de la figure VI-8-a. Au fur et à mesure que les dislocations émergent à la surface des lamelles (cf. chapitre I figure I-12), elles tendent graduellement les boucles de repliement entravant le glissement cristallin. Les dislocations se trouvent peu à peu "épinglées". Le durcissement qui en résulte correspond au stade 3 de la figure VI-8-a.

VI-4-b : Analyse en termes de systèmes de glissement actifs

Les travaux réalisés par Gaucher-Miri et al [3] sur les copolymères Ziegler ont montré que le système de glissement préférentiel dans ces matériaux est (010)[001]. Ceci ne signifie pas que le système (100)[001], généralement présenté dans la littérature comme étant le plus complaisant, ne glisse pas. Il est plutôt minoritaire en terme de contribution à la déformation globale.

Dans ce chapitre, la spectrométrie infrarouge est utilisée pour déterminer l'évolution des facteurs de Schmid des copolymères EO3 et EB2 en fonction du taux de déformation pour les deux systèmes de glissement mentionnés au dessus.

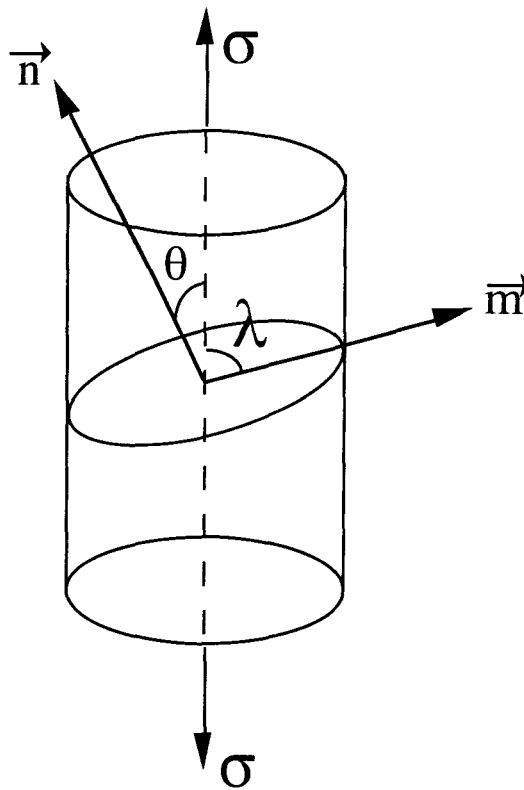
VI-4-b-1 : Mesure des facteurs de Schmid

En traction uniaxiale, la cission résolue τ_r sur un plan de glissement dans une direction de glissement est donnée par la relation suivante :

$$\tau_r = \sigma \cos\theta \cos\lambda \quad (1)$$

où σ est la contrainte de traction appliquée au matériau, θ l'angle entre la normale au plan de glissement et la direction de traction et, λ l'angle entre la direction de glissement et la direction de traction comme indiqué sur la figure VI-9.

Le terme $s = \cos\theta \cos\lambda$ est appelé facteur de Schmid. Le glissement se produit généralement pour le système possédant le facteur de Schmid maximal.



\vec{n} normale au plan de glissement
 \vec{m} direction de glissement

Figure VI-9 : Définition des angles du facteur de Schmid.

La spectrométrie infrarouge polarisée nous permet d'accéder aux facteurs de Schmid moyens, $\langle s \rangle$, des deux systèmes de glissement principaux dont les expressions sont les suivantes :

$$\langle s \rangle_{(100)[001]} = \langle \cos \theta \rangle_{(100)} \langle \cos \lambda \rangle_{[001]} \quad (2)$$

$$\langle s \rangle_{(010)[001]} = \langle \cos \theta \rangle_{(010)} \langle \cos \lambda \rangle_{[001]} \quad (3)$$

Le terme caractérisant l'orientation moyenne de la direction de glissement commune aux deux systèmes est obtenu par la relation suivante :

$$\langle \cos \lambda \rangle_{[001]} = \sqrt{\frac{2f_c + 1}{3}} \quad (4)$$

Dans cette expression, f_c représente la fonction de Hermans relative à l'orientation moyenne de l'axe des chaînes par rapport à la direction d'étirage (cf. chapitre II).

Le terme $\langle \cos \theta \rangle_{(100)}$ caractérisant l'orientation moyenne entre la direction d'étirage et la normale aux plans de glissement (100) est obtenu en remplaçant dans l'équation (4), f_c par la fonction d'orientation cristalline f_a définie au chapitre II. De la même manière, $\langle \cos \theta \rangle_{(010)}$ est obtenu en remplaçant dans l'expression (4) f_c par la fonction d'orientation f_b .

VI-4-b-2 : Discussion

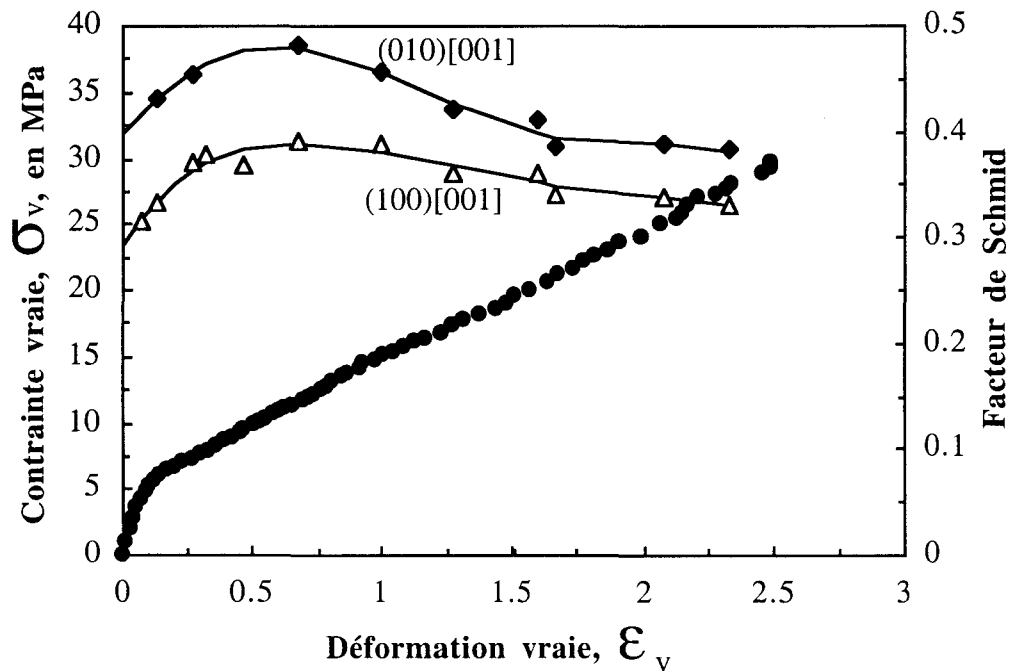


Figure VI-10 : Contraintes vraies et facteurs de Schmid en fonction de la déformation vraie pour le copolymère Ziegler EB2 à 0.5 mm/min et 24 °C.

La figure VI-10 montre l'évolution des facteurs de Schmid ainsi que la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie relatif au copolymère Ziegler EB2. Dans la gamme de déformation comprise entre les deux seuils d'écoulement $0.2 < \varepsilon_v < 1.0$, le processus de glissement uniforme est préférentiel comme l'indique la forte consolidation associée à une déformation macroscopique homogène. Dans le même temps, le système (010)[001] révèle des facteurs de Schmid supérieurs à ceux du système (100)[001]. Ce résultat indique une prédisposition à la propagation des dislocations principalement dans les plans (0k0). L'origine de cette préférence est attribuée à la dimension beaucoup plus grande des lamelles dans la direction cristallographique **b** et à l'hélicité de ces lamelles qui toutes deux entravent la propagation des dislocations dans les plans (100).

Au delà de $\varepsilon \approx 1$, le glissement localisé prend le dessus. Les facteurs de Schmid des deux systèmes de glissement diminuent lentement par suite de l'orientation progressive des chaînes parallèlement à l'axe d'étirage. Cependant, le facteur associé au système (010)[001] reste supérieur à celui du système (100)[001].

La figure VI-11 représente l'évolution des facteurs de Schmid ainsi que la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie du copolymère métallocène EO3. Comparativement au copolymère Ziegler EB2 (cf. figure VI-10), nous remarquons un rapprochement des facteurs de Schmid des deux systèmes de glissement. Dans la plage de déformation $0.2 < \varepsilon_v < 1.0$, le glissement uniforme est le mécanisme de déformation plastique préférentiel. Cependant, comme décrit au chapitre IV, ce processus présente une singularité dans le cas des copolymères métallocènes à savoir, une évolution sigmoïdale de $\sigma_v(\varepsilon_v)$ pour laquelle nous avons proposé deux interprétations possibles.

Les facteurs de Schmid des systèmes (100)[001] et (010)[001] déterminés dans le domaine $0.2 < \varepsilon_v < 0.5$ sont très proches. Ce résultat laisse à penser que les deux systèmes de glissement sont activés équitablement, sur l'ensemble des cristaux, dans la première partie du processus de glissement uniforme. On peut très bien envisager, à ce stade, du glissement dévié qui pourrait en particulier rendre compte du faible durcissement.

Par contre dans la deuxième partie $0.5 < \varepsilon_v < 1$, le facteur de Schmid du système (010)[001] continue à croître alors que celui associé au système (100)[001] plafonne. Ce dernier semble céder le pas au système (010)[001] comme pour le copolymère Ziegler EB2. L'origine de cette préférence est attribué à la dimensions des lamelles dans la direction cristallographique **b** et à leur hélicité.

Enfin au delà de $\varepsilon_v \approx 1$, le glissement localisé prend l'ascendant sur le glissement uniforme et les facteurs de Schmid des deux systèmes diminuent progressivement au fur et à mesure que les chaînes s'alignent dans la direction d'étirage. Le facteur associé au système (010)[001] reste cependant supérieur.

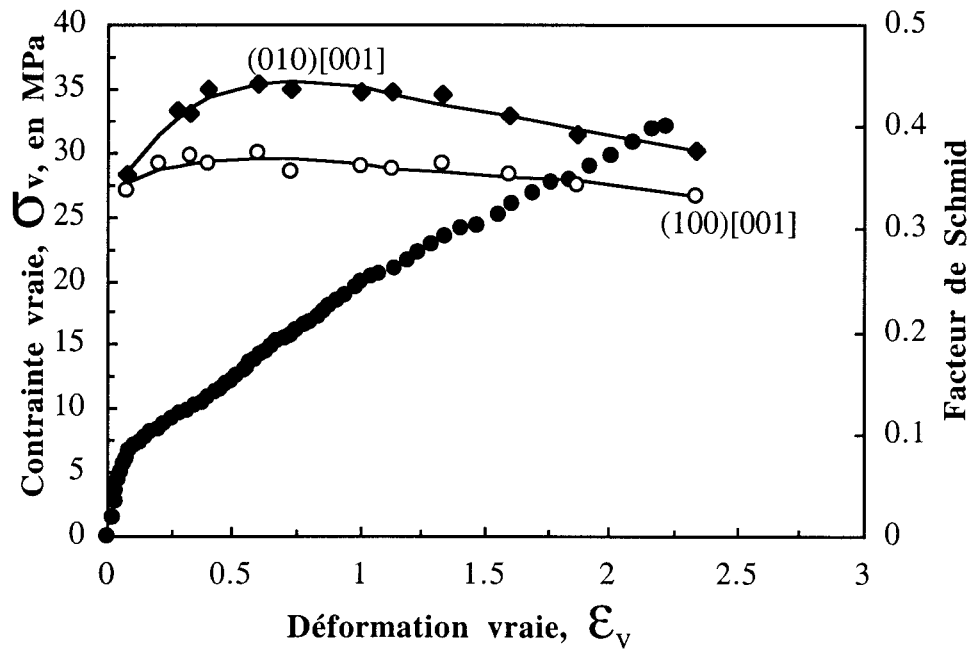


Figure VI-11 : Contraintes vraies et facteurs de Schmid en fonction de la déformation vraie pour le copolymère métallocène EO3 à 0.5 mm/min et 24 °C.

Résumé

☞ La faible épaisseur moyenne des lamelles cristallines ainsi que leur distribution plus étroite confèrent aux copolymères métallocènes une plus grande facilité à activer le mécanisme de glissement cristallin uniforme.

☞ Le repliement de chaînes plus irrégulier des copolymères métallocènes par rapport à leurs homologues Ziegler gêne le glissement localisé et ralentit ainsi le processus de fragmentation cristallin conduisant à l'instabilité plastique.

☞ Le mécanisme de glissement uniforme des copolymères métallocènes présente deux domaines de durcissement différents. Cette différence de comportement par rapport aux copolymères Ziegler est due à leur capacité à activer simultanément deux systèmes de glissement : (100)[001] et (010)[001].

☞ Ces 3 points constituent des éléments d'explication à l'amélioration des propriétés d'usage à court terme des copolymères métallocènes en facilitant la déformation plastique homogène retardant ainsi les phénomènes de microfissuration inhérents à la transformation fibrillaire.

Références bibliographiques

[1] : V. Gaucher-Miri, S. Elkoun, R. Séguéla, *Polym. Eng. Sci.*, **1997**, 37, 1672.

"On the plastic behavior of homogeneous ethylene copolymers compared to heterogeneous copolymers".

[2] : S. Elkoun, V. Gaucher-Miri, R. Séguéla, *Mater. Sci. Eng.*, **1997**, A234-236, 83.

"Tensile yield and strain hardening of homogeneous ethylene copolymers compared with heterogeneous copolymers".

[3] : V. Gaucher-Miri, R. Séguéla, *Macromolecules*, **1997**, 30, 1158.

"Tensile yield of polyethylene and related copolymers : Mechanical and structural evidence of two thermally activated processes".

Conclusions générales

Conclusions générales

Ce travail a eu pour objectif d'étudier la plasticité des copolymères homogènes issus de la technologie des métallocènes afin d'apporter des éléments de réponse quant au rôle joué par l'architecture et la topologie moléculaire sur les propriétés mécaniques. L'étude topologique a été rendue possible grâce à une approche particulière des matériaux sous la forme de gels secs cristallisés en solution. Enfin, l'étude comparative du comportement plastique des copolymères "métallocènes" et "Ziegler" a permis de mieux cerner les différences de propriétés et de suggérer des origines à ces dernières.

L'étude sur une large plage de température et de vitesse du comportement plastique intrinsèque de ces matériaux testés en traction uniaxiale, par l'analyse en courbes vraies couplée à une détermination systématique des coefficients de durcissement structural, a montré que la plasticité des copolymères "métallocènes" peut être décrite par la compétition de deux mécanismes de déformation des lamelles cristallines : le glissement cristallographique uniforme et le glissement localisé.

La prédominance de l'un ou l'autre de ces deux processus dépend des conditions de sollicitation et des caractéristiques physico-chimiques des matériaux. Ainsi, le glissement uniforme prend le pas sur le glissement localisé quand la température augmente ou quand la vitesse de déformation diminue ou bien, lorsque le taux de cristallinité diminue.

Les copolymères "métallocènes" présente une singularité dans le phénomène de consolidation qui les distinguent des copolymères hétérogènes issus de la catalyse Ziegler. Il s'agit d'une "bosse" jamais observée auparavant dans les courbes de durcissement $\gamma(\epsilon_V)$. Cette singularité traduit une excellente capacité à développer une déformation plastique homogène.

L'analyse comparative de la plasticité des copolymères "métallocènes" et "Ziegler" a révélé qu'à densité équivalente les premiers sont plus aptes à développer du glissement cristallin uniforme. Ceci est notamment dû à une plus faible épaisseur des lamelles cristallines, une distribution plus étroite de ces dernières et à des surfaces de repliements des chaînes plus irrégulières.

L'étude des gels secs des copolymères "métallocènes" a montré que la diminution de la densité d'enchevêtrements avec la dilution occasionne une chute de la consolidation aux grandes déformations. De plus, l'augmentation du repliement régulier des chaînes avec la dilution provoque d'une part, une préférence pour le glissement localisé en dépit de la diminution

Conclusions générales

d'épaisseur des lamelles cristallines et d'autre part, une disparition de la singularité dans les courbes $\gamma(\varepsilon_v)$.

La spectrométrie infrarouge a permis d'entreprendre une caractérisation plus poussée par la mesure des facteurs de Schmid des systèmes de glissement (100)[001] et (010)[001] du glissement uniforme. Cette analyse a montré que contrairement aux copolymères "Ziegler", les copolymères "métallocènes" sont capables d'activer simultanément les deux systèmes de glissement sur un large domaine de déformation plastique, ce qui contribue à optimiser la propagation des dislocations.

L'amélioration des propriétés d'usage de ces copolymères "métallocènes" est à nos yeux étroitement liée à leurs caractéristiques physico-chimiques telles l'épaisseur des lamelles cristallines et la topologie moléculaire qui permettent d'activer plus facilement le glissement uniforme. Ce mécanisme leur offre en effet la possibilité de résister au phénomène d'instabilité plastique conduisant à la transformation fibrillaire.

La phase amorphe mériterait une étude plus approfondie par spectrométrie infrarouge de matériaux préétirés à différentes températures, à l'état chargé et déchargé. Cette étude permettrait de mieux cerner les modifications conformationnelles accompagnant le début de la plasticité ainsi que les effets de ces dernières sur la compétition des deux mécanismes de déformation plastique.

Annexes

**Analyse des distorsions de la cible en
vidéo traction***

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

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

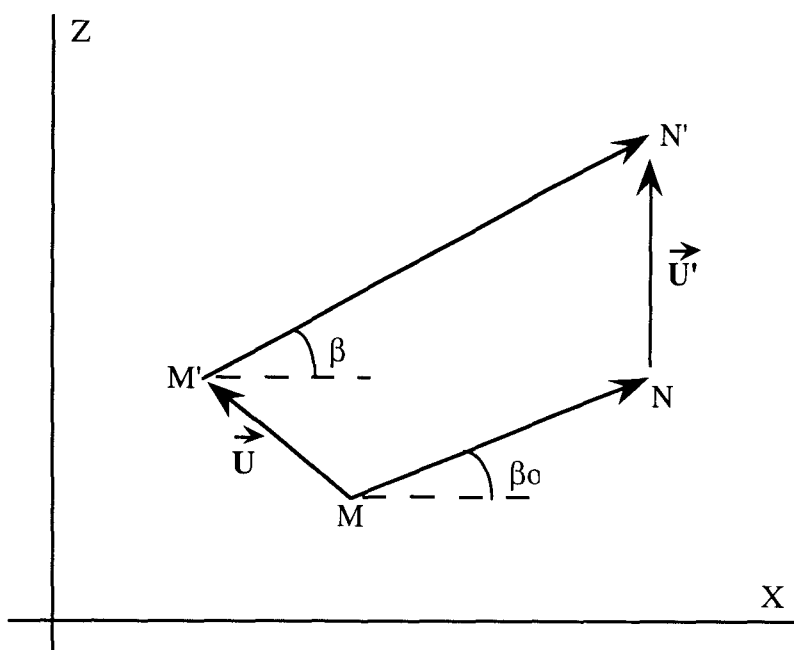


Figure A-1: Transformation d'un vecteur élémentaire de la cible \vec{MN} en $\vec{M'N'}$

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

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

Annexe 1

Les déformations longitudinales et transversales dans le plan (x,z) sont données par les expressions suivantes :

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

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

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

Le suivi des distorsions d'une grille dans la région de la striction montre que:

- les lignes horizontales restent horizontales pendant la formation de la striction ce qui implique que

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

- 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

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

Ceci 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.

Considérons un vecteur élémentaire \vec{MN} au bord de l'éprouvette de largeur constante initialement, transformé en $\vec{M'N'}$ pendant la déformation (Figure A-2) Les coordonnées des vecteurs s'écrivent respectivement :

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

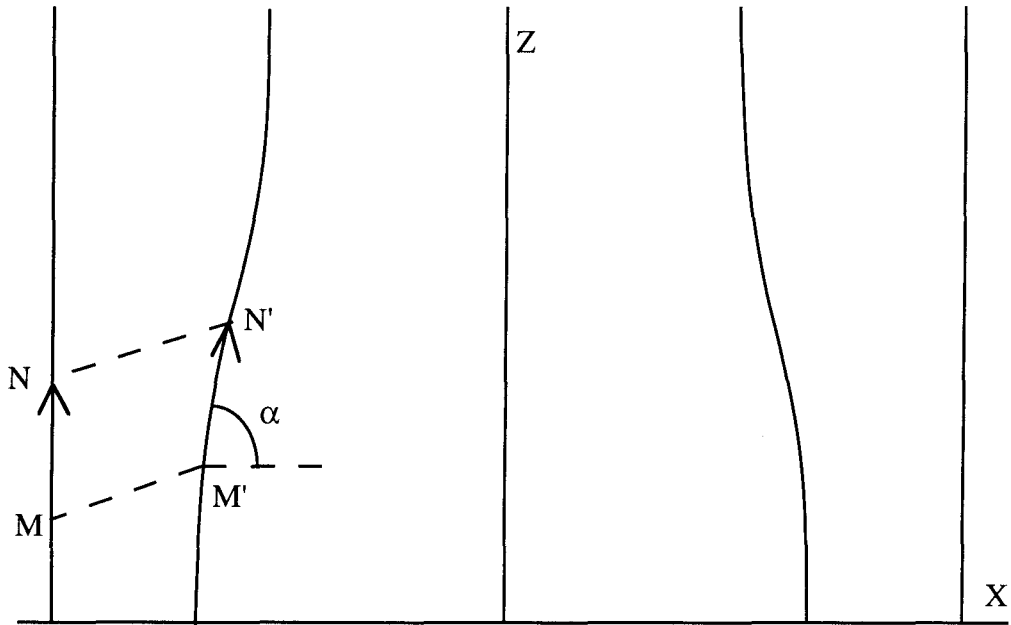


Figure A-2: Déformation d'un vecteur élémentaire \vec{MN} situé sur le bord de l'éprouvette en $\vec{M'N'}$

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

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

$$\text{c'est à dire } \left(\frac{du}{dz}\right)_{x_e} = \frac{1 + \epsilon_z}{\tan \alpha}$$

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

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

* P. François, V. Gaucher and R. Séguéla, *J. Phys., Condens. Mater*, **1994**, 6, 8959.

"Local-scale analysis of the longitudinal strains in strongly necking materials by means of video-controlled extensometry".

**Procédure de calcul des coefficients
de durcissement structural, γ , et
de sensibilité à la vitesse de déformation, m .**

Le coefficient de durcissement structural, γ , est défini par la relation suivante :

$$\gamma = \left(\frac{\partial \ln \sigma_v}{\partial \ln(1 + \varepsilon_v)} \right)_{\varepsilon_v, T}$$

Le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation, m , est donné par l'expression suivante :

$$m = \left(\frac{\partial \ln \sigma_v}{\partial \ln \dot{\varepsilon}_v} \right)_{\varepsilon_v, T}$$

Dans ces deux relations :

- σ_v représente la contrainte vraie
- ε_v la déformation vraie
- $\dot{\varepsilon}_v = \partial \varepsilon_v / \partial t$ la vitesse de déformation locale
- T la température

Méthode de lissage adoptée

Cette méthode consiste à effectuer un lissage des points expérimentaux par propagation d'une régression polynomiale du second degré. Les étapes de cette procédure sont les suivantes :

- a) fixation du nombre de points expérimentaux avec lesquelles la régression polynomiale du second degré est calculée.

Annexe 2

b) détermination du polynôme optimal et calcul de sa dérivée.

c) renouvellement de l'étape b en supprimant le premier point expérimental et en incrementant d'un point (étape dite de propagation du polynôme).

Cette procédure présente l'avantage de ne pas introduire d'artefact de calcul.

Calcul de γ

γ est calculé par lissage des courbes $\ln \sigma_V (\ln (1+\varepsilon_V))$ à partir de la procédure reposant sur la propagation de la régression polynomiale du second degré décrite ci dessus.

Calcul de m

m est déterminé à partir des courbes $\sigma_V(\varepsilon_V)$ et ε_V (temps) réalisées sur une plage de vitesses de traverse comprises entre 5 et 0.005 mm/min à la température ambiante.

Les étapes de calcul sont les suivantes :

a) comme ε_V (temps) représente l'évolution de la déformation locale en fonction du temps, pour chaque vitesse de traverse utilisée, $\dot{\varepsilon}_V = \partial \varepsilon_V / \partial t$ est déterminée par lissage de la courbe ε_V (temps) à l'aide de la procédure de propagation d'une régression polynomiale du second degré.

b) pour ε_V donnée, chaque vitesse de traverse utilisée nous donne un couple de points $(\sigma_V, \varepsilon_V)$. m est obtenue en calculant la pente de $\ln \sigma_V = f(\ln \dot{\varepsilon}_V)$.

Résumé

Ce travail a eu pour objectif d'étudier la plasticité de copolymères éthylène/ α -oléfine issus de la technologie des métallocènes. L'analyse de la déformation plastique, en traction uniaxiale, sur une large plage de températures et de vitesses, a révélé que les copolymères "métallocènes" sont le siège de deux mécanismes thermiquement activés: un processus de glissement cristallin localisé responsable du phénomène d'instabilité plastique entraînant une hétérogénéité macroscopique de la déformation, et un processus de glissement cristallin uniforme associé à une homogénéité macroscopique de la déformation.

Ces mécanismes ont déjà été proposés pour rendre compte de la plasticité des copolymères éthylène/ α -oléfine issus de la catalyse Ziegler. La différence majeure de comportement entre les deux types de copolymères réside dans la complexité du glissement uniforme des copolymères "métallocènes". En effet, ceux-ci révèlent une évolution sigmoïdale de la contrainte vraie, dans la zone où le mécanisme de glissement uniforme est activé, jamais observée auparavant. Une origine structurale est proposée à ce comportement singulier en termes d'épaisseur moyenne des lamelles cristallines, de distribution d'épaisseurs et de topologie moléculaire.

Cette étude suggère que l'amélioration des propriétés d'usage des copolymères "métallocènes" par rapport à leurs homologues "Ziegler" se trouve dans les caractéristiques particulières qui facilitent le glissement cristallin uniforme retardant notamment le phénomène d'instabilité plastique accompagné d'une fibrillation et de la création de microfissures.

Mots clés : Copolymère éthylène/ α -oléfine, Comportement plastique, Traction uniaxiale, Glissement cristallin, Catalyse métallocène, Replisements de chaînes, Enchevêtrements.

Abstract

The aim of this work was to study the plastic behaviour of homogeneous ethylene/ α -olefin copolymers from the metallocene technology. The analysis of the plastic deformation in tensile testing, in large scales of temperature and strain rate shows that homogeneous copolymers display two competing thermally activated mechanisms : a process of localised crystal slip responsible for the plastic instability leading to a heterogenous macroscopic deformation, and a process of uniform crystal slip involving a homogeneous macroscopic plastic deformation.

These two mechanisms are used to describe the plastic behaviour of heterogeneous ethylene/ α -olefin copolymers from Ziegler catalysis. The complexity of uniform slip process of homogeneous copolymers is the main difference with heterogeneous copolymers. Indeed, homogenous copolymers exhibit a sigmoidal evolution of the true stress, never reported before. A structural origin is proposed for this unique behaviour in term of average crystal thickness, thickness distribution, and molecular topology.

This study suggests that the improvement of the end-use properties of homogenous copolymers compared to their heterogenous homologs relies on the regular structural characteristics which favor the uniform crystal slip, thus delaying the phenomenon of plastic instability accompanied with fibrillation and microcracking.

Keywords : Ethylene/ α -olefin copolymers, Plastic behaviour, Uniaxial tensile test, Crystal slip, Metallocene catalysis, Chains folding, Entanglements.

