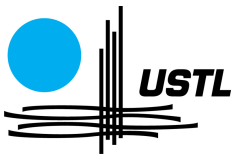


Collège doctoral

ED n° 104 : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

N° d'ordre : 4304

THÈSE

Présentée à
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université
Spécialité « Sciences des Matériaux »

présentée et soutenue publiquement par

FABRICE DÉTREZ

le 3 Décembre 2008

Nanomécanismes de Déformation des Polymères Semi-Cristallins : – Etude In Situ par Microscopie à Force Atomique et Modélisation

Directeur de thèse : ***Roland SÉGUÉLA***

Jury

Mme.	S. CASTAGNET	Rapporteur	ENSMA
M.	C. FOND	Rapporteur	Institut Charles Sadron
M.	S. FOREST	Président	Mines de Paris - Paris Tech
Mme.	S. CANTOURNET	Examinateur	Mines de Paris - Paris Tech
M.	O. LAME	Examinateur	INSA Lyon
M.	G. RÉGNIER	Examinateur	ENSAM
M.	R. SÉGUÉLA	Directeur de thèse	Université de Lille

« *Modeste et fier de l'être* »
DÉTREZ Pierre

Remerciements

Je remercie Jean-Marc Lefebvre de m'avoir accueilli au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'État Solide, où j'ai pu bénéficier d'un encadrement qui m'a laissé toute la liberté de mener mes travaux de thèse comme je l'entendais. Je tiens à témoigner un profond respect à Roland Séguéla pour avoir consacré du temps pour répondre à mes nombreuses questions. Merci à Ghislaine Coulon pour avoir lancer l'activité de microscopie à force atomique sur les polymères semi-cristallins.

Mes remerciements les plus sincères vont à Samuel Forest qui a accepté de présider mon jury. Il a été très tôt un interlocuteur enthousiaste pour discuter de mes travaux. Ces remarques judicieuses m'ont toujours motivé à aller de l'avant. J'ai été très honoré que Sylvie Castagnet et Christophe Fond acceptent de rapporter mon mémoire. L'intérêt qu'ils ont porté sur mon travail m'a profondément touché. Je les remercie pour m'avoir ouvert de nouvelles perspectives grâce à leurs remarques et leurs questions. Je tiens également à remercier Olivier Lame et Gilles Régnier qui fut le premier à me faire apprécier la physique et la mécanique des polymères lors de ses cours. Je suis très reconnaissant de l'attention que Sabine Cantournet a porté à mon travail. Elle m'a toujours accueilli quand j'en avais besoin au Centre des Matériaux. Je la remercie sincèrement de m'avoir formé à la programmation et l'utilisation de Zebulon.

Je ne puis oublier mes collègues du LSPES qui m'ont accompagnés durant ces quatre dernières années, avec une pensée particulière pour Franck Beclin qui m'a fait découvrir les joies de la Physique Itinérante. Lui et Jacques Crampon ont su être là quand il le fallait. Merci à Valérie, Greg et Jean-Michel pour m'avoir formé aux différentes techniques expérimentales du laboratoire. Je remercie également tous mes collègues de bureau qui m'ont supporté à tour de rôle Christophe, Fred, Caro et Carine.

Je remercie également Ingrid Serre du LMPGM pour sa bonne humeur et ses conseils avisés en microscopie à force atomique. Je remercie sincèrement Frédéric Affouard du LDSMM, spécialiste de la dynamique moléculaire, pour sa collaboration qui je l'espère va se poursuivre.

Merci à l'ASPUT (Heddi, Remy, François, Hervé, Bruno, ...) qui m'ont adopté dans leur équipe de volley à Lille et m'ont fait découvrir la Triple Karmeliet. Merci aussi à l'équipe de Bourg-la-Reine qui ne m'a pas oublié durant mon séjour chez les cht'i. Allez Vince, Ludo, Lolo, Didier, Eric, Hazem ... cette année, on monte en D1. Merci à tous mes collègues cachanais Ramses, nOnO, José et Blung avec qui j'ai pu retrouver la chaleur des nuits parisiennes.

Enfin je souhaite remercier tous particulièrement mes parents. Merci Huguette pour m'avoir toujours soutenu et motivé. Merci Bernard tu as toujours été un modèle pour moi. Un clin d'oeil à Magalie qui sera toujours avec moi. Mes derniers remerciements vont à celle qui habite mon cœur depuis le début de mon exil dans le Nord. J'ai hâte de voir tes beaux yeux tous les jours. Merci Laure de m'avoir conseillé, soutenu, supporté et épaulé...

Nanomécanismes de Déformation des Polymères Semi-Cristallins : Étude In Situ par Microscopie à Force Atomique et Modélisation

Resumé

Les mécanismes de déformation de trois polymères semi-cristallins à morphologie sphérolitique ont été étudiés par microscopie à force atomique in situ à l'aide d'une machine de traction.

Le polyamide 6, le polybutène et le polycaprolactone utilisés lors de cette étude se déforment tous par fragmentation lamellaire. Des micro-craquelures ont également été observées dans le polybutène. Ces deux mécanismes s'amorcent dès la fin du domaine élastique. Ils sont tous deux à l'origine d'une déformation permanente et d'une dégradation des propriétés mécaniques.

Ces constations expérimentales ont conduit à l'hypothèse d'un couplage entre plasticité et endommagement. Après avoir identifié la contribution visqueuse pour chaque matériau, l'endommagement et la déformation plastique ont été mesurés par des essais de traction charge/décharge. Il s'est avéré que dans les trois matériaux de l'étude, l'évolution du dommage en fonction de la déformation plastique suit une unique loi malgré les nombreuses différences structurales (épaisseur des lamelles, diamètre des sphérolites, température de transition vitreuse ...).

Une loi de comportement a été établie d'une part sur le concept qu'un polymère semi-cristallin est constitué d'un réseau macromoléculaire bridé par la structure cristalline et d'autre part sur la constatation que la destruction de la structure cristalline induit un endommagement régi par la loi précédemment identifiée. Cette loi a été implémentée dans un code de calcul éléments finis. Elle permet de reproduire très convenablement les essais de traction monotones et cycliques de l'étude et de prédire le comportement en relaxation des polymères semi-cristallins.

Nano-Scale Deformation Mechanisms in Semi-Crystallin Polymers : In Situ Atomic Force Microscopy Study and Modeling

Abstract

The aim of this work is to study the nano-scale deformation mechanisms within the spherulitic structure of semi-crystalline polymers. The deformation mechanisms are imaged by atomic force microscopy. The originality of this work is the use of a home-made tensile drawing stage under the AFM head in order to perform in situ tensile tests.

The observations performed on several semi-crystalline polymers (polyamide 6, polybutene, polycaprolactone) revealed fragmentation of crystalline lamellae and micro-crazing. These mechanisms appear from the end of elastic stage, and induce permanent deformation and degradation of mechanical properties.

These experimental observations enable assuming that there is a coupling between plasticity and damage. The viscous contribution is first identified, then subtracted from the data of cyclic tensile tests in order to assess the damage and the plastic deformation. The damage evolution follows the same law for the various materials in spite of their large structural differences (lamellar thickness, spherulite diameter, glass transition temperature...).

The mechanical behavior modeling based on the concept that the semi-crystalline polymers consist of a macromolecular network flanged by the crystalline structure. The behavior law has been developed with this concept including the damage law previously identified. This law has been implemented in a finite element program. Good fits of the experimental monotonic and cyclic tensile tests have been obtained together with fairly good predictions of the relaxation behavior of three studied materials.

Mots Clefs : Polymère semi-cristallin, Sphérolite, Fragmentation, Microscopie à force atomic in situ, Endommagement, Plasticité.

Key words : *Semi-crystalline polymer, Spherulit, Fragmentation, In situ atomic force microscopy, Damage, Plasticity.*

Laboratoire de recherche : Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (UMR 8008), Bât. C6, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq.

Notations

Tenseurs

Type	Notation	Exemple
scalaire	a	Coefficient de Poisson ν
vecteur	$\underline{\boldsymbol{a}}$	Champ de déplacement $\underline{\boldsymbol{u}}$
tenseur d'ordre 2	$\underset{\sim}{\boldsymbol{a}}$	Tenseur des contraintes de Cauchy $\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}$
tenseur d'ordre 4	$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{A}}}$	Tenseur des rigidités élastiques $\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Lambda}}}$

Produits contractés

Notation	Formule
$x = \underline{\boldsymbol{a}}.\underline{\boldsymbol{b}}$	$x = a_i b_i$ (produit scalaire)
$\underline{\boldsymbol{x}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{a}}.\underline{\boldsymbol{b}}$	$x_i = a_{ij}.b_j$
$\underset{\sim}{\boldsymbol{x}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{a}}.\underline{\boldsymbol{b}}$	$x_{ij} = a_{ik} b_{kj}$
$x = \underset{\sim}{\boldsymbol{a}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{b}}$	$x = a_{ij} b_{ij}$
$\underset{\sim}{\boldsymbol{x}} = \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{A}}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{b}}$	$x_{ij} = A_{ijkl} b_{kl}$
$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{X}}} = \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{A}}} : \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{B}}}$	$X_{ijkl} = A_{ijpq} Bpqkl$

Produits en croix

Notation	Formule
$\underset{\sim}{\boldsymbol{x}} = \underline{\boldsymbol{a}} \otimes \underline{\boldsymbol{b}}$	$x_{ij} = a_i b_i j$
$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{X}}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{a}} \otimes \underset{\sim}{\boldsymbol{b}}$	$X_{ijkl} = a_{ij} b_{kl}$
$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{X}}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{a}} \underline{\otimes} \underset{\sim}{\boldsymbol{b}}$	$X_{ijkl} = a_{ik} b_{jl}$

Tenseurs de contrainte et de déformation

Nons	Notation	cas 1D
Tenseur de Cauchy	$\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}$	$\frac{F}{S}$ (Contrainte vraie)
Tenseur de Piola-Kirchoff (PK1)	$\underset{\sim}{\boldsymbol{Pi}}$	$\frac{F}{S_0}$ (Contrainte nominale)
Tenseur de Piola-Kirchoff (PK2)	$\underset{\sim}{\boldsymbol{\kappa}}$	$\frac{F_0}{S_0}$
Gradient de déformation	$\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}$	$\lambda = \frac{L}{L_0}$ (Elongation)
Tenseur de Green-Lagrange	$\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}$	$\frac{1}{2}\left(\left(\frac{L}{L_0}\right)^2 - 1\right)$
Déformation de Hencky	–	$\ln\left(\frac{L}{L_0}\right)$

Abréviations

AFM	*Atomic Force Microscopy* (Miscroscope à Force Atomique)
DMA	*Dynamic Mechanical Analysis* (Analyse mécanique dynamique)
DSC	*Differential Scanning Calorimetry* (Analyse Enthalpique Différentielle)
MEB	Miscroscopie Electronique à Balayage
MET	Miscroscopie Electronique en Transmission
PA 6	Polyamide 6
PB	Poly(1-butène) ou Plybutène
PCL	Poly(ϵ-caprolactone)
PE	Polyéthylène
PEBD	Ployéthylène Basse Densité
PEHD	Ployéthylène Haute Densité
PP	Polypropylène
PVDF	*PolyVinyliDene Fluoride* (Polyfluorure de vinylidène)
SAXS	*Small Angle X-ray Scattering* (Diffusion de Rayon X aux petits angles)
WAXS	*Wide Angle X-ray Scattering* (Diffraction des Rayon X aux grands angles)

Table des matières

Introduction **vii**
.1 Contexte et objectif . . . viii
.2 Démarche . . . viii

I Éléments bibliographiques **1**
I.1 Description structurale . . . 2
I.1.1 Les systèmes macromoléculaires . . . 2
I.1.1.1 Généralités . . . 2
I.1.1.2 Topologie macromoléculaire . . . 2
I.1.1.3 Les différents états . . . 3
I.1.2 La phase cristalline . . . 3
I.1.2.1 Les lamelles cristallines . . . 3
I.1.2.2 Maille cristalline . . . 5
I.1.3 Morphologie cristalline . . . 6
I.1.3.1 Le sphérolite . . . 6
I.1.3.2 La morphologie fibrillaire . . . 7
I.1.4 Classification des paramètres structuraux . . . 7
I.2 Mécanismes de déformation . . . 9
I.2.1 Comportement en traction . . . 9
I.2.2 Déformation d'un sphérolite . . . 10
I.2.3 Glissement cristallin . . . 12
I.2.4 Craquelures . . . 14
I.2.5 Transformation fibrillaire . . . 15
I.3 Relations structure propriétés . . . 17
I.3.1 Approche expérimentale . . . 17
I.3.1.1 Influence de la structure cristalline . . . 17
I.3.1.2 Influence des molécules liens . . . 17
I.3.2 Approche théorique . . . 18
I.3.2.1 Influence du facteur de forme des lamelles . . . 18
I.3.2.2 Influence de la densité de molécules liantes . . . 20
I.3.3 Mesure de l'endommagement . . . 20
I.3.3.1 Variation de volume . . . 20
I.3.3.2 Rétro-diffusion de la lumière . . . 21
I.3.3.3 Diffusion des rayons X . . . 21
I.4 Conclusion . . . 22

II Élaboration et caractérisation des films **27**
II.1 Polybutène . . . 28
II.1.1 Matériau brut . . . 29
II.1.1.1 Structures cristallines . . . 29

II.1.1.2 Comportement thermique . . . 30
II.1.2 Élaboration des films . . . 31
II.1.2.1 Moulage sous presse . . . 31
II.1.2.2 Recristallisation . . . 32
II.1.3 Caractérisation des films . . . 33
II.1.3.1 Propriétés physiques . . . 33
II.1.3.2 Microstructure . . . 33
II.1.3.3 Comportement mécanique . . . 34
II.2 Poly(ϵ-caprolactone) . . . 35
II.2.1 Matériau brut . . . 36
II.2.1.1 Structure cristalline . . . 36
II.2.1.2 Comportement thermique . . . 36
II.2.2 Élaboration . . . 37
II.2.2.1 Mise en forme . . . 37
II.2.2.2 Cristallisation . . . 38
II.2.2.3 Choix du substrat . . . 39
II.2.3 Caractérisation des films . . . 39
II.2.3.1 Propriétés physiques . . . 39
II.2.3.2 Microstructure . . . 39
II.2.3.3 Comportement mécanique . . . 40
II.3 Polyamide 6 . . . 42
II.3.1 Structures cristallines . . . 42
II.3.2 Caractérisation des films . . . 44
II.3.2.1 Propriétés physiques . . . 44
II.3.2.2 Microstructure . . . 45
II.3.2.3 Comportement mécanique . . . 46
II.4 Conclusion . . . 46

III Observations de la déformation par AFM *in situ* 51
III.1 Déroulement d'une expérience « *in situ* » . . . 52
III.1.1 Dispositif de traction *in-situ* . . . 52
III.1.2 Conditions expérimentales . . . 53
III.1.3 Mesure de la déformation . . . 54
III.2 Le poly(ϵ-caprolactone) . . . 54
III.2.1 Déformation d'un agrégat de sphérolites . . . 54
III.2.2 Mécanismes de déformation . . . 59
III.2.2.1 Zones équatoriales . . . 60
III.2.2.2 Zones polaires et cœur . . . 60
III.3 Le polybutène . . . 62
III.3.1 Film de polybutène à gros sphérolites ($\varnothing = 200$ μm) . . . 62
III.3.1.1 Zones équatoriales : micro-craquelures . . . 62
III.3.1.2 Zones polaires : fragmentation . . . 65
III.3.1.3 Zones diagonales . . . 66
III.3.2 Film de polybutène à petits sphérolites ($\varnothing = 20$ μm) . . . 67
III.3.2.1 Fragmentation homogène . . . 68
III.3.2.2 Orientation des lamelles par fragmentation . . . 68
III.4 Le polyamide 6 . . . 68
III.4.1 Mécanismes de déformation avant la striction . . . 68
III.4.2 Mécanismes de déformation au cours de la striction . . . 70
III.5 Discussion . . . 72

III.5.1 Transformation fibrillaire . . . 72
III.5.2 Remarques sur les effets de la fragmentation . . . 72
III.5.3 Analogie avec les matériaux composites . . . 73
III.6 Conclusion . . . 74

IV Quantification mécanique du dommage 77
IV.1 La visco-élasticité . . . 78
IV.1.1 Le modèle de Maxwell généralisé . . . 78
IV.1.2 Analyse mécanique dynamique . . . 79
IV.1.2.1 Principe . . . 79
IV.1.2.2 Conditions expérimentales . . . 79
IV.1.2.3 Résultats . . . 81
IV.1.2.4 Identification de $H(p)$ . . . 81
IV.1.3 Essais de relaxation . . . 82
IV.1.3.1 Principe . . . 82
IV.1.3.2 Conditions expérimentales . . . 83
IV.1.3.3 Résultats . . . 85
IV.1.3.4 Validation de l'identification des G_i . . . 85
IV.2 Essais de Traction monotone . . . 85
IV.2.1 Conditions expérimentales . . . 85
IV.2.2 Résultats . . . 86
IV.2.2.1 Comportement *post* striction . . . 87
IV.2.2.2 Mesure du coefficient de Poisson . . . 87
IV.2.2.3 Variation de volume . . . 87
IV.3 Essais charge/décharge . . . 87
IV.3.1 Conditions expérimentales . . . 87
IV.3.2 Résultats . . . 90
IV.3.3 Mesure de l'endommagement . . . 92
IV.3.3.1 Problématique et objectif . . . 92
IV.3.3.2 Travail en contrainte relaxée . . . 92
IV.3.3.3 Résultats . . . 93
IV.4 Conclusion . . . 98

V Modélisation du comportement 101
V.1 Formulation en transformations finies . . . 102
V.1.1 Configurations actuelle et initiale . . . 102
V.1.2 Cinématique . . . 102
V.1.3 Tenseurs de contraintes . . . 103
V.1.4 Formulation d'un problème . . . 103
V.1.5 Thermodynamique des milieux continus . . . 104
V.2 Hypothèses de travail . . . 105
V.3 Structure cristalline . . . 107
V.3.1 Cinématique . . . 107
V.3.2 Loi d'état . . . 108
V.3.3 Lois d'évolution . . . 109
V.3.3.1 Evolution plastique . . . 110
V.3.3.2 Evolution du dommage . . . 111
V.4 Réseau macromoléculaire . . . 112
V.4.1 Elasticité de réseau . . . 112
V.4.2 Branche visco-élastique . . . 113

V.4.2.1 Cinématique . . . 113
V.4.2.2 Loi d'états . . . 114
V.4.2.3 Loi d'évolution . . . 114
V.5 Intégration numérique de la loi de comportement . . . 115
V.5.1 Equations à intégrer . . . 115
V.5.2 Méthodes de Runge-Kutta . . . 116
V.6 Identification des paramètres matériaux . . . 116
V.7 Validations . . . 122
V.7.1 Variation de volume . . . 122
V.7.2 Essais de relaxation multiples . . . 122
V.8 Conclusion . . . 125

VI Conclusions – Perspectives 129

A Microscopie à force atomique 137
A.1 Principe . . . 138
A.2 Analyse structurale . . . 139
A.3 Interactions pointes surfaces . . . 141
A.4 Boucle d'asservissement et contrastes . . . 141
A.5 Traitement des Images . . . 142

B Géométrie des éprouvettes de tractions 145
B.1 Plan des éprouvettes . . . 146
B.2 Taux de triaxialité . . . 147

C Système d'extensométrie optique 149
C.1 Dispositif . . . 150
C.2 Mesure de la déformation . . . 151

D Approximation de la matrice tangente cohérente 153

Introduction

Table des Matières

.1	**Contexte et objectif**	**viii**
.2	**Démarche**	**viii**

.1 Contexte et objectif

Au début des années 1970, les premiers travaux sur la déformation des polymères semicristallins ont été menés dans le but de comprendre et d'optimiser le comportement mécanique de fibres. Ces approches expérimentales ont permis de mettre en évidence le processus de transformation par étirage de la structure sphérolitique en structure fibrillaire. Les propriétés élastiques et de résistance à la rupture des fibres issues de cette transformation ont été largement étudiées. La combinaison de nombreuses techniques expérimentales, notamment de diffraction des rayons X aux grands et petits angles, a permis en outre de préciser certains détails du mécanisme de transformation des lamelles cristallines en fibrilles.

A la fin des années 1970 et tout au long des années 1980, les métallurgistes intrigués par ces nouveaux matériaux ont transposé les concepts de plasticité cristalline propagée par des dislocations aux polymères semicristallins. L'approche du problème par le biais des quasi-monocristaux, où les cristallites ont tous la même orientation, a donné un nouvel élan à cette problématique en élargissant le débat aux matériaux massifs. La détermination des cissions critiques dans les différents systèmes de glissements constitue une avancée dans ce contexte.

Avec l'essor de l'informatique, fin des années 1980, les chercheurs ont pu développer des lois de comportement pour les polycristaux métalliques, prenant en compte le glissement cristallin. Ces modèles ont été rapidement transposés aux polymères semicristallins pour décrire le comportement viscoplastique (Lee et al., 1993b) puis pour décrire le comportement élastoviscoplastique (van Dommelen et al., 2003b). Ce dernier modèle a été utilisé pour décrire le comportement mécanique des matériaux à morphologie sphérolitique (van Dommelen et al., 2003a). Dans ces approches, seul le mécanisme de glissement cristallin est pris en compte pour modéliser de la plasticité. Or le glissement cristallin n'a pas été directement observé dans le cas de la morphologie sphérolitique. Le glissement est-il le seul mécanisme responsable de la déformation plastique dans les polymères semicristallins à morphologie sphérolitique ?

Des travaux antérieurs, réalisés au laboratoire LSPES, ont révelé par microscopie à force atomique (AFM) un intense processus de fragmentation des lamelles cristallines dans le polyamide 6 (Ferreiro, 1999), le polypropylène (Voito, 2000) et le polybutène (Thomas, 2006). L'objectif de notre étude est d'approfondir l'approche expérimentale des mécanismes élémentaires de déformation plastique, des polymères semicristallins à morphologie sphérolitique et de tenter d'en rendre compte dans une loi de comportement.

.2 Démarche

La première partie de la démarche expérimentale consiste à observer les processus de déformation aux échelles sphérolitique et lamellaire par AFM, à l'aide d'une machine de traction *in situ* (Chapitre III).

Au préalable, nous avons optimisé le procédé de mise en œuvre, pour obtenir des films observables en AFM, sur les trois matériaux de l'étude à savoir le polyamide 6, le polybutène et le poly(ϵ-caprolactone) (Chapitre II).

La seconde partie de la démarche, consiste à étudier le comportement mécanique en traction avec une attention particulière pour l'endommagement. L'utilisation d'essais de traction charge/décharge a permis de quantifier le dommage (Chapitre IV).

Une stratégie de modélisation est ensuite développée pour rendre compte au mieux du comportement en traction (Chapitre V). Des essais mécaniques particuliers ont été mis en place pour l'identification des paramètres « matériaux » des divers éléments du modèle. Finalement, le modèle a été validé par le biais d'essais complémentaires permettant de tester le modèle dans sa globalité.

Références

Ferreiro, V. (1999). *Etude par Microscopie à force atomique des mécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins à liaisons hydrogène.* Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Lee, B., Argon, S., Parks, D., Ahzi, S., and Bartczak, Z. (1993b). Simulation of large strain plastic deformation and texture evolution in high density polyetylene. *Polymer*, 34(17) :3555–3575.

Thomas, C. (2006). *Microscopie à force atomique* in situ *et nanomécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins.* Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

van Dommelen, J., Parks, D., Boyce, M., Brekelmans, W., and Baaijens, F. (2003a). Micromechanical modeling of intraspherulitic deformation of semicrystalline polymers. *Polymer*, 44 :6089–6101.

van Dommelen, J., Parks, D., Boyce, M., Brekelmans, W., and Baaijens, F. (2003b). Micromechanical modeling of the elasto-viscoplastic behavior of semi-crystalline polymers. *Journals of the Mechanics and Physics of Solids*, 51 :519–542.

Voito, T. (2000). *Etude par Microscopie à Force Atomique des Mécanismes de Plasticité dans le Polypropylène Isotactique β.* Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Chapitre -I-

Éléments bibliographiques

Table des Matières

I.1 Description structurale 2
I.1.1 Les systèmes macromoléculaires 2
I.1.2 La phase cristalline 3
I.1.3 Morphologie cristalline 6
I.1.4 Classification des paramètres structuraux 7
I.2 Mécanismes de déformation 9
I.2.1 Comportement en traction 9
I.2.2 Déformation d'un sphérolite 10
I.2.3 Glissement cristallin 12
I.2.4 Craquelures 14
I.2.5 Transformation fibrillaire 15
I.3 Relations structure propriétés 17
I.3.1 Approche expérimentale 17
I.3.2 Approche théorique 18
I.3.3 Mesure de l'endommagement 20
I.4 Conclusion 22

Ce chapitre rappelle les relations entre les propriétés mécaniques des polymères et leurs micro-structures. Seuls les résultats les plus significatifs seront présentés.

Dans une première partie, nous décrivons la structure des polymères semi-cristallins. La morphologie sphérolitique y est particulièrement développée. Nous citons également les techniques permettant d'étudier les différentes échelles caractéristiques des polymères semi-cristallins. Ensuite, nous présentons les mécanismes élémentaires de déformation. Enfin, nous nous intéressons aux relations entre la structure et les propriétés mécaniques. Notamment nous y présentons les techniques permettant de mesurer l'endommagement.

I.1 Description structurale

I.1.1 Les systèmes macromoléculaires

I.1.1.1 Généralités

Le concept de chaînes macromoléculaires n'a été reconnu que dans les années 1920 à la suite des travaux de Herman Staudinger (prix de Nobel de Chimie en 1953). Il paraissait inconcevable à l'époque que des unités moléculaires les monomères s'organisent en chaînes par liaisons covalentes.

Dans les matériaux thermoplastiques, le nombre moyen de monomère par chaîne N (degré de polymérisation) varie entre 10^3 et 10^6. La distribution des longueurs des macromolécules est caractérisée par

- la masse molaire moyenne en nombre, M_n, moment d'ordre 1 de la distribution ;
- la masse molaire moyenne en masse, M_w, moment d'ordre 2 ;
- la masse molaire moyenne en z, M_z, moment d'ordre 3 ;
- l'indice de polydispersité, $I_p = \frac{M_w}{M_n}$

Lorsque l'on regarde une chaîne de près, il apparaît un ordre local lié à la nature des liaisons chimiques intrachaînes et des empêchements stériques. L'ordre local dans une chaîne est associé à la notion de conformation. Dans une molécule de polyéthylène, la succession de trois liaisons carbone-carbone donne lieu à trois positions d'équilibre relatives, une conformation « trans » d'énergie minimale et deux conformations « gauche ».

A l'échelle de plusieurs monomères, il peut exister un ordre lié, à la disposition des groupements latéraux le long de la chaîne, qui amène la notion de configuration. Trois types de configurations sont recensés :

- atactique, si les groupes latéraux apparaissent aléatoirement le long de la chaîne
- isotactique, si tous les groupes latéraux sont situés du même côté du plan de la chaîne
- syndiotactique, si les groupes apparaissent en alternance régulière le long de la chaîne.

Les deux dernières configurations régulières sont plus favorables à la cristallisation. Il faut noter que la notion de conformation est statistique car l'agitation thermique confère un mouvement brownien aux chaînes, tandis que la configuration est définitivement fixée.

I.1.1.2 Topologie macromoléculaire

Une chaîne macromoléculaire n'est généralement pas étirée dans le matériau. En effet, elle se replie sur elle-même pour former une pelote statistique pour minimiser son entropie. Le volume occupé par la chaîne est défini par le rayon de giration R_g de la pelote statistique :

$$R_g = \sqrt{< \underline{\boldsymbol{R}} . \underline{\boldsymbol{R}} >} \tag{I.1}$$

où $\underline{\boldsymbol{R}}$ est le vecteur joignant les extrémités de la chaîne et <> désigne la moyenne sur toutes les conformations possibles. Dans le cas où la chaîne est représentée par une marche aléatoire,

le rayon de giration est donné

$$R_g = n^{\frac{1}{2}} l_p \tag{I.2}$$

La taille moyenne d'une pelote est donc proportionnelle à la racine carré du nombre n de segments statistiquement indépendants, de longueur l_p. La longueur de persistance l_p correspond à la plus petite longueur de chaîne pouvant être considérée comme rigide, et « librement enchaînée » à ses voisines. Dans le polyéthylène, l_p correspond à une dizaine de motifs carbonés.

Les pelotes statistiques dans les polymères massifs sont fortement interpénétrées. Cette propriété peut être quantifiée par le rapport R de la densité réelle du matériau à la densité apparente d'une chaîne isolée en pelote statistique, soit

$$R = \frac{\rho}{\rho_{pelote}} \qquad \text{avec} \qquad \rho_{pelote} = \frac{M}{N_a V} \quad \text{et} \quad V = \frac{4\pi}{3} R_g^3 \tag{I.3}$$

où M est la masse molaire, N_a le nombre d'Avogadro et V le volume occupé par une pelote statistique d'une chaîne isolée. L'interpénétration des chaînes à l'état fondu conduit au phénomène d'enchevêtrement, pour toute chaîne de longueur supérieure à une masse molaire critique (Verdu, 2005).

I.1.1.3 Les différents états

Lorsque la température est élevée, les systèmes macromoléculaires sont à l'état liquide, les mobilités locales et globales des chaînes sont grandes. Au cours du refroidissement, il existe une température où la mobilité globale devient extrêmement lente, il s'agit de la température de transition vitreuse T_g. En dessous de cette température, le matériau se comporte comme un solide, en gardant un désordre, à courte portée, caractéristique des liquides.

L'existence d'une phase amorphe vitreuse est liée à la fois à la configuration des chaînes et à leurs enchevêtrements à l'état fondu qui empêchent l'apparition d'une phase cristalline stable comme pour les métaux. Mais lorsque les chaînes sont suffisamment flexibles et avec une configuration régulière, une phase cristalline peut se former. Dans ce cas, le matériau est dit semi-cristallin car il est constitué de parties organisées (phase cristalline) et de parties désorganisées (phase amorphe). La proportion de la phase cristalline est quantifiée par le taux de cristallinité massique χ où volumique ϕ.

I.1.2 La phase cristalline

I.1.2.1 Les lamelles cristallines

Lors de la cristallisation depuis le fondu, les enchevêtrements sont conservés dans la phase amorphe résiduelle. La croissance cristalline lamellaire se fait en général par repliement de chaîne selon un axe cristallographique privilégié, normal à l'axe de chaîne. Ceci conduit à la formation de cristaux en forme de longs rubans (cas du PE ou du PP) ou d'aiguilles (cas des polyamides). La longueur des lamelles est de l'ordre de plusieurs microns.

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) (Herbst, 1950, Keller, 1955, Keith and Padden, 1959a, Keith and Padden, 1959b) a permis de mettre en évidence une périodicité de l'empilement des cristallites. La longue période L_p est la somme de l'épaisseur d'une lamelle e et de la distance entre deux lamelles adjacentes (Figure I.1). L'épaisseur des lamelles $e \approx 5 - 10$ nm est inférieure à leur longueur de deux à trois ordres de grandeur. Fischer (Fischer, 1978) a montré que chaque chaîne dans un polymère semi-cristallin reste globalement inscrite dans une sphère, de rayon R_g, qui peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres, pour autant que la longueur des chaînes dépasse 10^3 motifs monomères. L'épaisseur des lamelles cristallines étant alors inférieure à R_g, les chaînes macromoléculaires

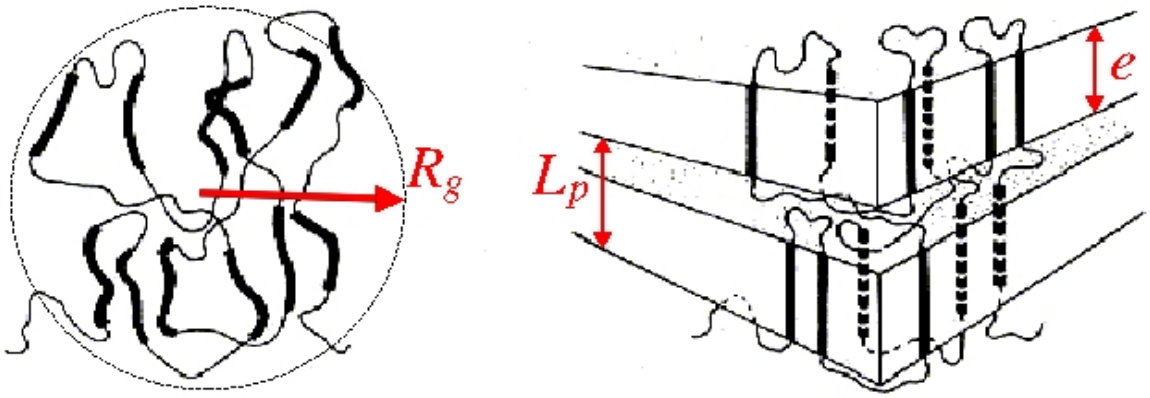


Fig. I.1 – Topologie moléculaire des polymères semi-cristallins (Fischer, 1978)

doivent nécessairement traverser plusieurs lamelles cristallines ainsi que la phase amorphe inter-lamellaire (Figure I.1) ; donnant lieu à la formation de chaînes liantes inter-cristallines. Ces éléments topologiques constituent le ciment de l'édifice semi-cristallin.

La première vision des cristallites (Herrmann and Gerngross, 1930) était celle du modèle de « micelles frangées », qui suppose que les chaînes traversent successivement, des cristallites et des couches amorphes, sans repliement de chaînes.

En 1957, Keller (Keller, 1957) est parvenu à faire croître des monocristaux de polyéthylène, de polyamide et de trans-poly(2-méthyle-butadiène) à partir de solutions très diluées. Les analyses de diffraction des électrons et de microscopie électronique en transmission ont montré que ces monocristaux avaient une épaisseur de l'ordre de 10 nm. La longueur des chaînes étant de l'ordre du micron, Keller a conclu qu'il y avait nécessairement des repliements de chaînes. L'organisation macromoléculaire dans les polymères semi-cristallins est finalement une combinaison de « micelles frangées » et de repliements de chaînes (Figure I.2).

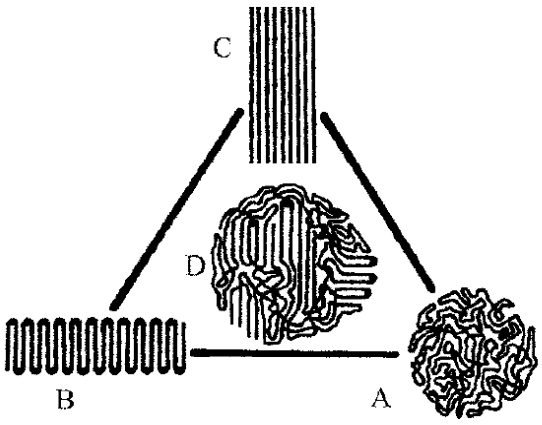


Fig. I.2 – Schéma des différentes topologies moléculaires dans les polymères : (A) amorphe enchevêtré, (B) mono-cristal à repliement de chaîne, (C) « micelles frangées », (D) conformation intermédiaire (Bower, 2002)

La coexistence de deux phases à l'échelle nanométrique, dont les chaînes sont intimement liées, implique l'existence d'un gradient de l'orientation des chaînes entre la phase cristalline orientée et la phase amorphe désorientée. Ce gradient de conformation permet d'introduire

une grandeur physique dépendante de la nature des chaînes, où les propriétés de la matière évolueraient continûment d'une phase à l'autre. Certains auteurs introduisent une troisième phase intermédiaire appelée « amorphe lié » qui a pu être mise en évidence expérimentalement (Struik, 1987).

I.1.2.2 Maille cristalline

Le motif de la maille cristalline est généralement le monomère. L'arête contenant l'axe des chaînes est très souvent la plus grande. Par convention, l'axe des chaînes est généralement placé sur l'axe cristallographique $\underline{\boldsymbol{c}}$.

Dans une maille cristalline, les liaisons entre les chaînes sont de faible énergie (van der Waals ou hydrogène) alors que le long de la chaîne les liaisons sont covalentes. Ceci influence considérablement le comportement élastique des cristaux polymères, mais aussi la nature des défauts présents dans la phase cristalline. Les dislocations qui ont été observées sur les monocristaux se situent essentiellement dans les plans cristallographiques contenant les chaînes (Holland, 1964, Holland and Lindenmeyer, 1965).

On peut mentionner aussi le défaut conformationnel de Reneker (Figure I.3). Dans le cas du polyéthylène, ce défaut se manifeste par une torsion locale de la chaîne d'un demi-tour, qui s'étend sur une dizaine de carbones, accompagnée d'une contraction longitudinale de la moitié du paramètre de maille c (Mansfield and Boyd, 1978, Reneker and Mazur, 1983)

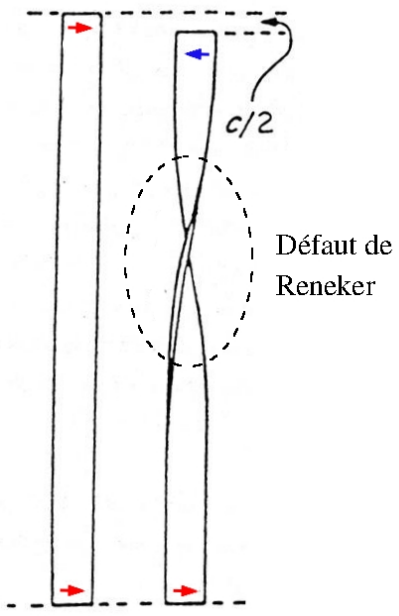


Fig. I.3 – Schéma du défaut de Reneker pour le polyéthylène (Reneker and Mazur, 1983)

I.1.3 Morphologie cristalline

I.1.3.1 Le sphérolite

Au cours de la cristallisation depuis le fondu, les cristallites s'assemblent en superstructures : les sphérolites. Ils sont de forme plus ou moins sphérique et sont constitués de lamelles cristallines orientées radialement et séparées par de la phase amorphe, tel que décrit sur la figure I.1.

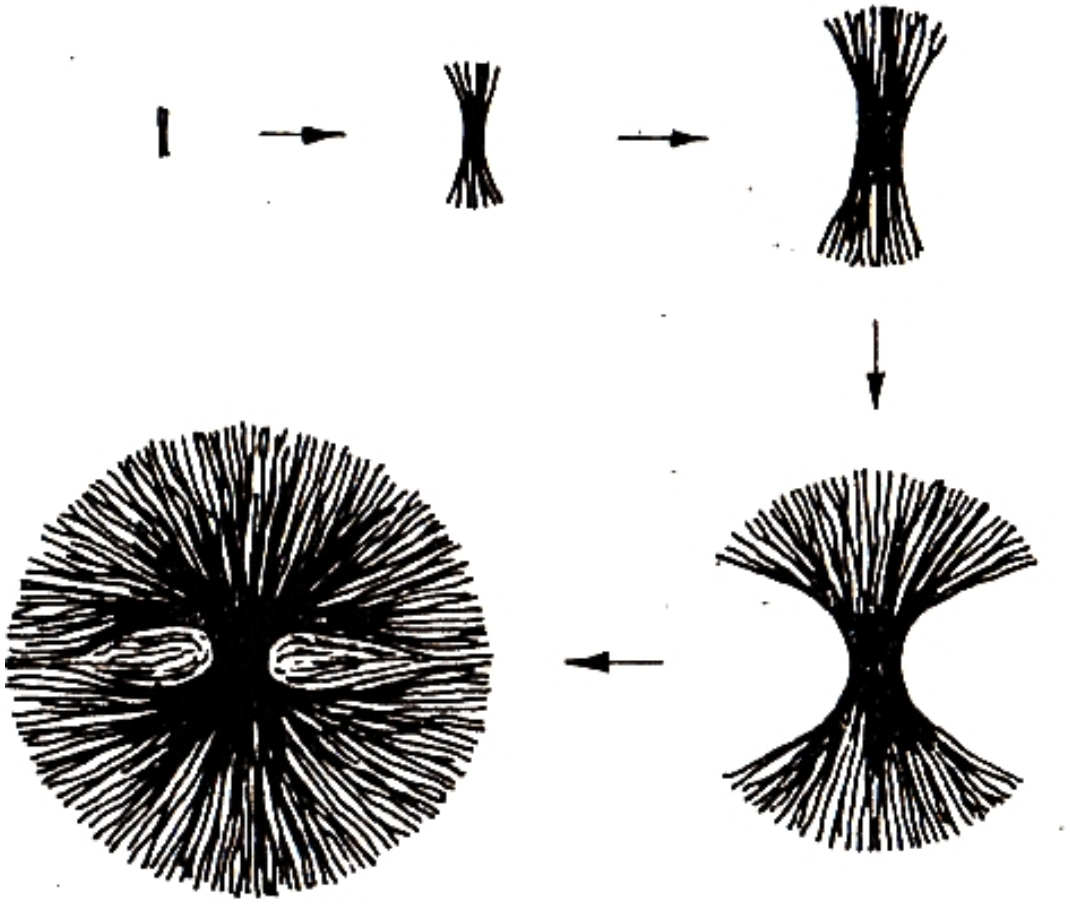


Fig. I.4 – Schéma de la croissance d'un sphérolite à deux « lobes » à partir d'un axialite

Les différents stades de croissance d'un sphérolite sont : (Figure I.4)
- nucléation d'un germe constitué d'un empilement de cristallites, appelé axialites.
- l'axialite se « referme » sur lui même au fur et à mesure de la croissance pour prendre une symétrie sphérique.
- la création de nouvelles lamelles ainsi que leur croissance finissent par former une sphère de cristallites disposées radialement.

Ce mode de croissance montre bien l'apparition de deux lobes de part et d'autre du germe.

I.1.3.2 La morphologie fibrillaire

Dès le début des années 1950, des auteurs proposèrent une description de la structure des fibres ultra-étirées qui constituaient les premières applications industrielles des polymères de synthèse. Dans cette structure, les chaînes ont quasiment toutes la même orientation (Figure I.5). Il y a peu de repliements de chaînes dans les cristallites de la morphologie fibrillaire. Cependant, il existe des zones amorphes *inter* et *intra*-fibrillaires peu orientées.

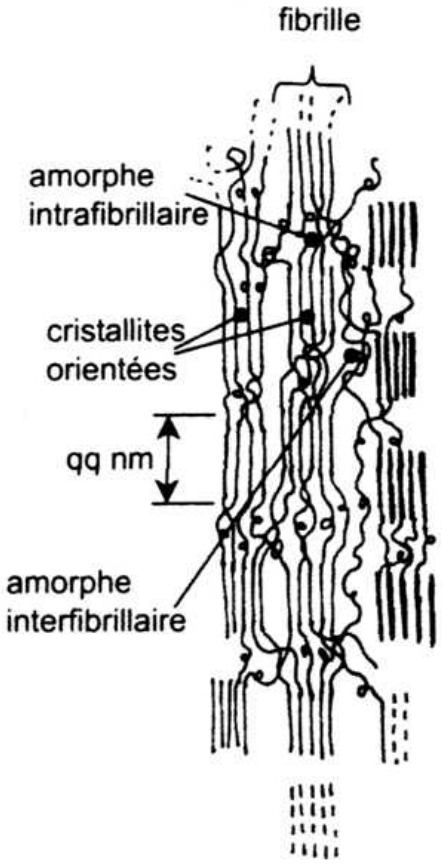


Fig. I.5 – Représentation schématique de la structure fibrillaire (Etienne and Davis, 2002)

I.1.4 Classification des paramètres structuraux

La structure des polymères semi-cristallins pourrait être entièrement définie si l'on pouvait mesurer l'ensemble des paramètres du tableau I.1. Malheureusement, il n'est pas toujours possible de tous les mesurer. De plus, ils varient simultanément avec les conditions de cristallisation ce qui rend difficile l'évaluation de leur impact sur les propriétés.

Constituants	Paramètres		Techniques de caractérisation
Macromolécules	Rayon de giration	R_g	Diffusion de neutron
	Masse moléculaire moyenne en nombre	M_n	analyse des groupes terminaux
			ébulliométrie, cryoscopie, osmoétrie
	Masse moléculaire moyenne en poid	M_w	diffusion de la lumière
	Masse moléculaire moyenne en z	M_z	chromatographie sur gel
	Masse moléculaire entre enchevêtrement	M_e	–
Maille cristalline	Paramètres de maille	$(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$	WAXS
	Densité de dislocation	ρ_{dis}	–
	Densité de défauts de Renecker	ρ_{Ren}	–
Lamelle cristalline	Epaisseur	e	SAXS
	Largeur	l	–
	Longueur	L	–
	Densité surfacique de repliement	ρ_{pli}	–
Paquet de lamelles	Longue période	L_p	SAXS
	Taux de cristallinité	χ	DSC, SAXS, densimétrie ...
	Taux d'amorphe lié	χ'	–
	Densité surfacique de molécules liantes	ρ_{tie}	–
	Longueur des molécules liantes	L_{tie}	–
Sphérolite	Diamètre moyen	$\varnothing$	Microscopie optique, MEB

Tab. I.1 – Classification des paramètres structuraux dans les polymères semi-cristallins

I.2 Mécanismes de déformation

I.2.1 Comportement en traction

Les polymères à morphologie sphérolitique ont des propriétés élastiques initialement isotropes. La figure I.6 illustre le comportement classique en traction uniaxiale.

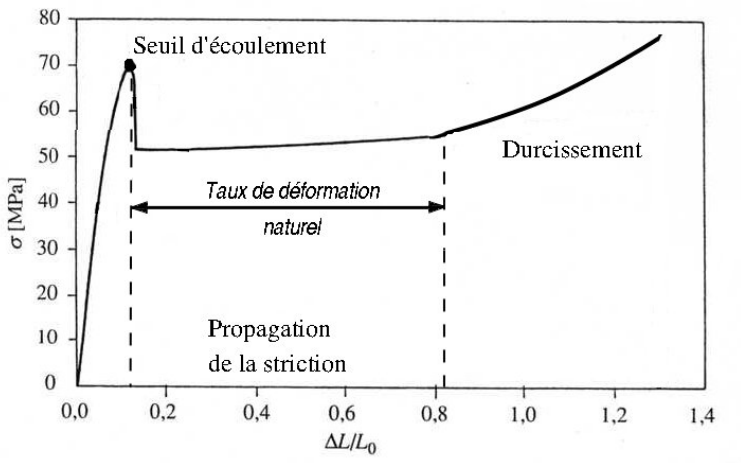


Fig. I.6 – Courbe de traction typique d'un polymère semi-cristallin

La courbe contrainte déformation peut être découpée en trois phases :

le domaine élastique et anélastique : est un domaine de déformation homogène. Avant le crochet de contrainte associé au seuil d'écoulement, on y observe l'apparition de fines bandes de cisaillement. Peu après le seuil d'écoulement, on assiste à la formation d'une bande de Piobert-Lüders (Figure I.7a). Dans les polymères, elle est couramment appelée striction. Le critère de Considère (Considère, 1885) est souvent utilisé pour prédire son apparition (G'Sell, 1988).

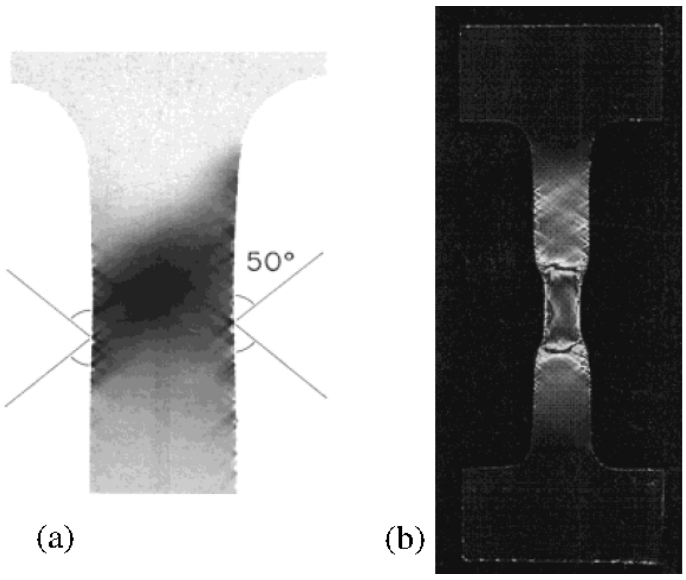


Fig. I.7 – (a) Eprouvette de PP déformée au seuil d'écoulement (Staniek et al., 1999). (b) Striction dans le PP observée entre polariseurs croisés (Séguéla et al., 1999)

le plateau d'écoulement : la striction se propage le long de l'éprouvette en transportant une déformation appelée taux de déformation naturel. La figure I.7b montre la propagation de la bande de Lüders dans un échantillons de PP entre polariseurs croisés ; de fines bandes de cisaillement s'observent au niveau des épaulements.

le durcissement : démarre lorsque la striction s'est propagée sur la totalité de l'éprouvette. Dans cette phase, la déformation redevient homogène et la morphologie est fibrillaire.

Lors du passage de la striction, la morphologie initialement sphérolitique devient fibrillaire. Ce changement brutal de microstructure nous contraint à n'étudier les mécanismes de déformations que dans les zones de déformation homogène : dans les zones non-strictionnées et celles où la striction s'est propagée.

I.2.2 Déformation d'un sphérolite

Lorsqu'on étudie la déformation d'un sphérolite, il est d'usage de définir (Figure : I.8)

le cœur du sphérolite où les lamelles cristallines ont pris naissance ;

la zone équatoriale où les lamelles sont perpendiculaires à l'axe de traction ;

les zones polaires où les lamelles sont alignées avec l'axe de traction ;

les zones diagonales où les lamelles sont inclinées par rapport à l'axe de traction.

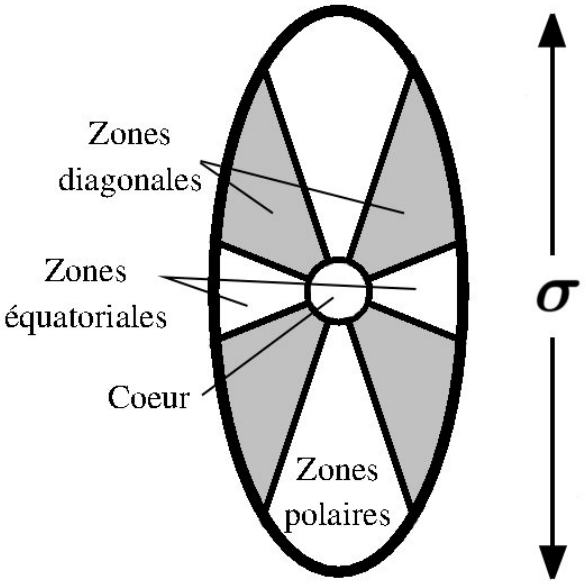


Fig. I.8 – Cartographie d'un sphérolite

En 1965, Hay et Keller (Hay and Keller, 1965) ont étudié la déformation en traction uniaxiale *in situ* de sphérolites de polyéthylène basse densité (LDPE) en microscopie optique à lumière polarisée. Leurs observations ont mis en évidence l'hétérogénéité de la déformation au sein du sphérolite. Les zones équatoriales se déforment en premier. Au cours de la déformation, on assiste à une forte localisation de la déformation dans ces zones équatoriales et diagonales. Par contre, les zones polaires ne semblent pas se déformer.

Les résultats obtenus par Hay et Keller sont qualitatifs, mais leur travail est pionnier, dans la mesure où ils ont mis en évidence le caractère hétérogène de la déformation à l'échelle sphérolitique. Ils ont mis l'accent sur l'influence de l'orientation des lamelles sur l'activation des mécanismes locaux.

En 1974, Bowden et Young ont présenté un scénario possible pour la déformation des sphérolites étirés en déformation plane (Bowden and Young, 1974a). La figure I.9 présente la localisation des mécanismes proposés par ces auteurs.

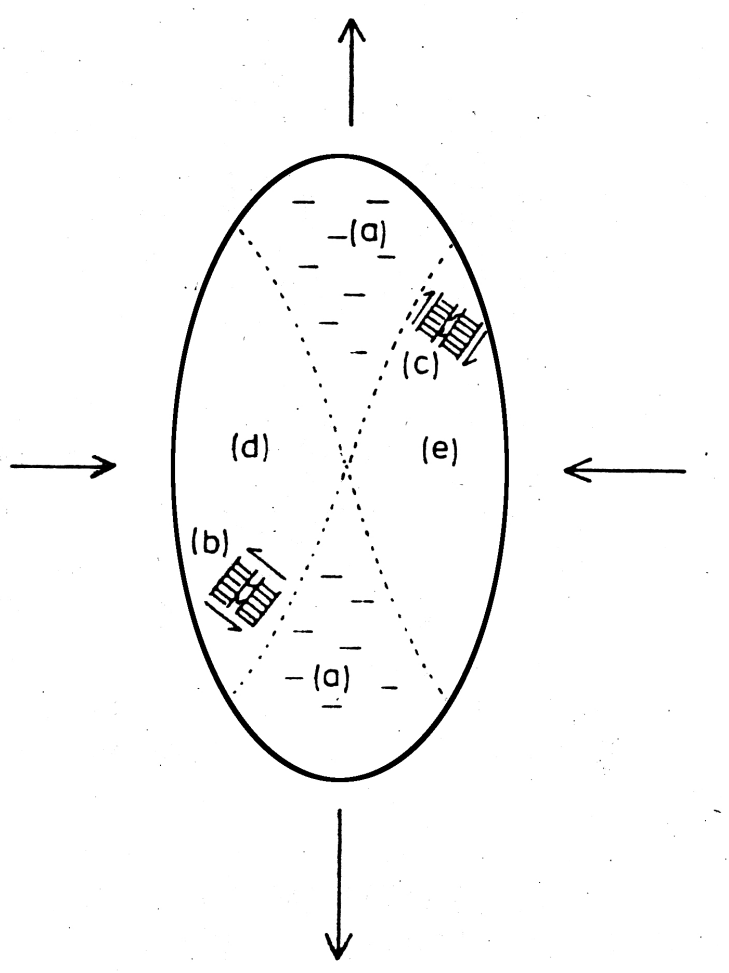


Fig. I.9 – Schéma du scénario de déformation d'un sphérolite de polyéthylène haute densité (Bowden and Young, 1974a) : (a) fragmentation, (b) glissement cristallin suivant l'axe des chaînes, (c) glissement interlamellaire, (d) maclage ou transformation de phase, (e) glissement cristallin perpendiculaire à l'axe des chaînes

Dix ans plus tard, Weynant a réalisé une étude similaire de la déformation des sphérolites de poly(1-butène) (Weynant, 1981). Dans le cas d'échantillons constitués uniformément de sphérolites de diamètre 160 μm, il a observé la localisation de la déformation dans les zones équatoriales. Il a réalisé également des échantillons autoensemencés, constitués de gros sphérolites ($\varnothing$ 370 μm) noyés dans une matrice de petits sphérolites. Dans ces échantillons, la localisation s'amorce au niveau du cœur du sphérolite pour s'étendre aux zones équatoriales puis aux zones diagonales. Il a interprété ses observations par le scénario suivant

- zones équatoriales :
  1. forte localisation de la déformation dans les zones équatoriales par séparation interlamellaire (Figure I.10c) ;
  2. flexion des lamelles sous l'action des molécules liantes étirées (phénomène modélisé par Nitta (Nitta and Takayanagi, 2000)) ;
  3. glissement cristallin induit par la flexion des lamelles.
- zones diagonales :
  1. propagation de la déformation depuis les zones équatoriales ;
  2. glissement interlamellaire (Figure I.10b) ;
  3. cisaillement intralamellaire, glissement cristallin ;
- zones polaires :
  - fragmentation des lamelles pour accommoder la déformation.

Dans ces différents travaux, les mécanismes locaux proposés sont hypothétiques car la résolution de la microscopie optique est trop faible pour conclure avec certitude.

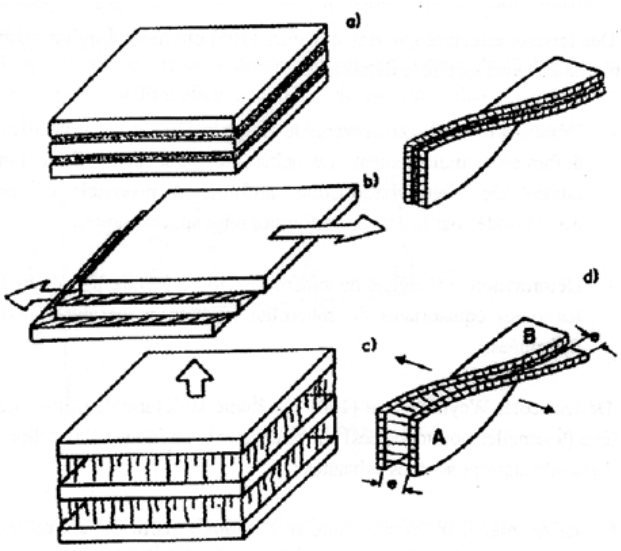


Fig. I.10 – Mécanismes de déformation des paquets de cristallites : (a) état non déformé, (b) glissement interlamellaire, (c) séparation interlamellaire, (d) cas de lamelles torsadées (A : séparation, B : glissement)

I.2.3 Glissement cristallin

En combinant les SAXS pour obtenir la direction de la normale aux lamelles $\underline{\boldsymbol{n}}$ et les WAXS pour obtenir l'orientation des chaînes $\underline{\boldsymbol{c}}$, Young et Bowden ont mis en évidence

l'inclinaison de $\underline{\boldsymbol{n}}$ par rapport à $\underline{\boldsymbol{c}}$ au cours de la déformation du polyéthylène haute densité orienté (Joung et al., 1973). Les auteurs ont attribué le phénomène au glissement cristallin homogène (*fine slip*) (Figure I.11a). Toutefois dans certains cas, l'inclinaison entre la normale aux lamelles $\underline{\boldsymbol{n}}$ et l'axe des chaînes $\underline{\boldsymbol{c}}$ n'évolue pas avec la déformation. Young et Bowden ont interprété ce phénomène par la notion de glissement hétérogène (*coarse slip*) (Young and Bowden, 1974) (Figure I.11b).

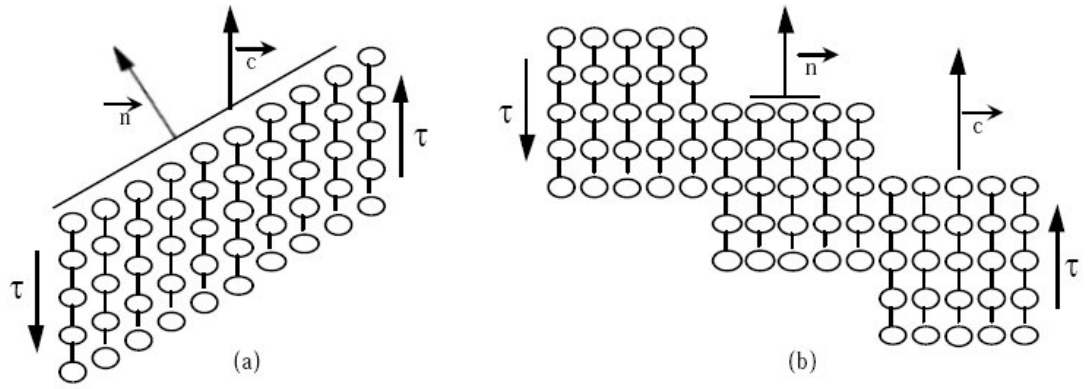


Fig. I.11 – Schéma des deux mécanismes de cisaillement : (a) glissement homogène (*fine slip*), (b) glissement hétérogène (*coarse slip*)(Young and Bowden, 1974)

Durant un essai de traction sur des échantillons non orientés, la morphologie cristalline initialement isotrope (sphérolitique) se transforme en une morphologie fibrillaire. En combinant les WAXS et les SAXS, les deux types de glissement ont été observés aux grandes déformations sur des échantillons initialement isotropes (Gaucher-Miri and Seguela, 1997). Le glissement hétérogène a été observé sur le polyéthylène haute densité (PEHD) et le glissement homogène sur le polyéthylène basse densité (PEBD) aussi aux grandes déformations.

I.2.4 Craquelures

A l'oeil nu, les craquelures (*craze* en anglais signifiant « petite fissure ») ressemblent à de petites fissures perpendiculaires à l'axe de traction. Elles ont été observées pour la première fois dans les polymères amorphes vitreux. Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) (Plummer et al., 1994) révèlent qu'un réseau de vides et de fibrilles étirées s'établit entre les deux faces de chaque craquelure (Schéma Figure I.12a).

Des observations en microscopie électronique en transmission (MET) ont permis de mettre en évidence des craquelures dans les zones équatoriales de sphérolites déformés (Figure I.12b). Dans les semi-cristallins les craquelures sont de plus petite dimension car leur propagation est freinée par les cristallites. Même si les lamelles peuvent persister au milieu des fibrilles, elles sont progressivement consommées avec l'ouverture des craquelures.

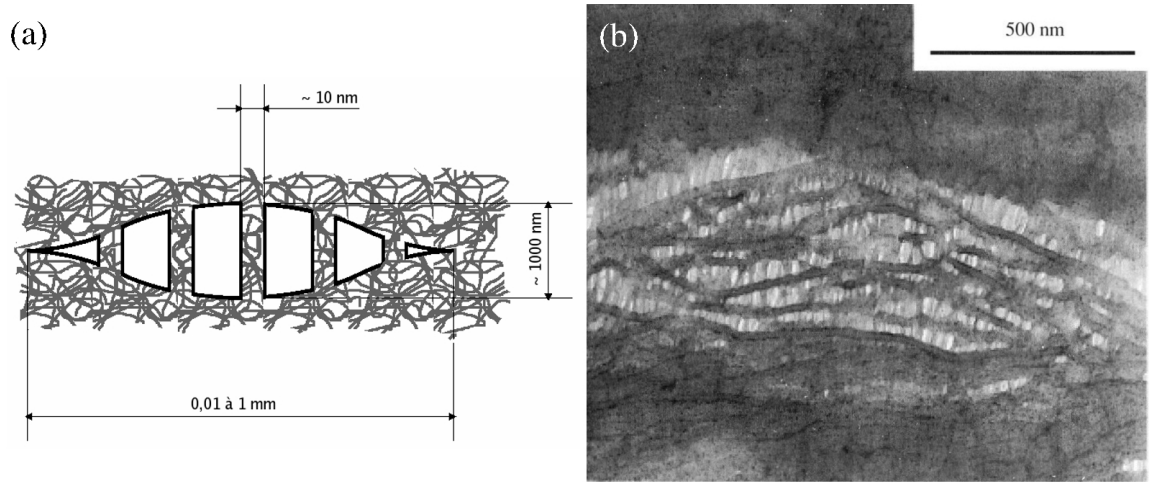


Fig. I.12 – (a) Schéma d'une craquelure dans un polymère amorphe vitreux. (b) Image MET d'une craquelure au niveau des zones équatoriales d'un sphérolite de PP (Kausch et al., 2001a)

Dans un polymère pur, les craquelures apparaissent de façon aléatoire et hétérogène. Il semble que les craquelures proviennent de défauts tels que des impuretés, des porosités initiales ou des rayures en surface. Il existe plusieurs théories décrivant la genèse des craquelures (Kambour, 1964, Donald and Kramer, 1982, Kramer, 1983, Kramer, 1984, Kramer and Berger, 1990, Piorkowska et al., 1990, Argon and Cohen, 1990), mais aucune ne fait l'unanimité à cause des difficultés à observer les premières étapes du craquelage et à relier les contraintes locales aux contraintes macroscopiques.

Il existe deux modes de propagation des craquelures : l'ouverture (perpendiculaire au plan de la craquelure) et la propagation du sommet (propagation dans le plan de la craquelure). Le modèle proposé par Kramer (Kramer, 1983) est le plus répandu pour la propagation du sommet des craquelures ; il est basé sur le mécanisme d'instabilité de ménisque de Taylor.

Les observations par microscopie électronique en transmission ont montré que les fibrilles ne subissent pas de déformation lors de l'ouverture des craquelures. Le durcissement structural des fibrilles est lié à la forte orientation des chaînes. Le mécanisme d'ouverture est à l'origine d'une croissance des cavités suivant l'axe de sollicitation. Il est à noter que la craquelure est plus rigide que le « massif » car c'est ce dernier qui alimente la formation des fibrilles. Donc les zones poreuses sont plus rigides que les zones massives, ce qui constitue un phénomène unique et spécifique aux matériaux polymères.

I.2.5 Transformation fibrillaire

En 1971, Peterlin (Peterlin, 1971a) a proposé le premier un modèle moléculaire pour décrire la transformation fibrillaire qui s'opère lors du passage de la striction. Puisque le PEHD étudié est très cristallin, la phase amorphe n'est pas prise en compte, ni même la structure sphérolitique (Figure I.13).

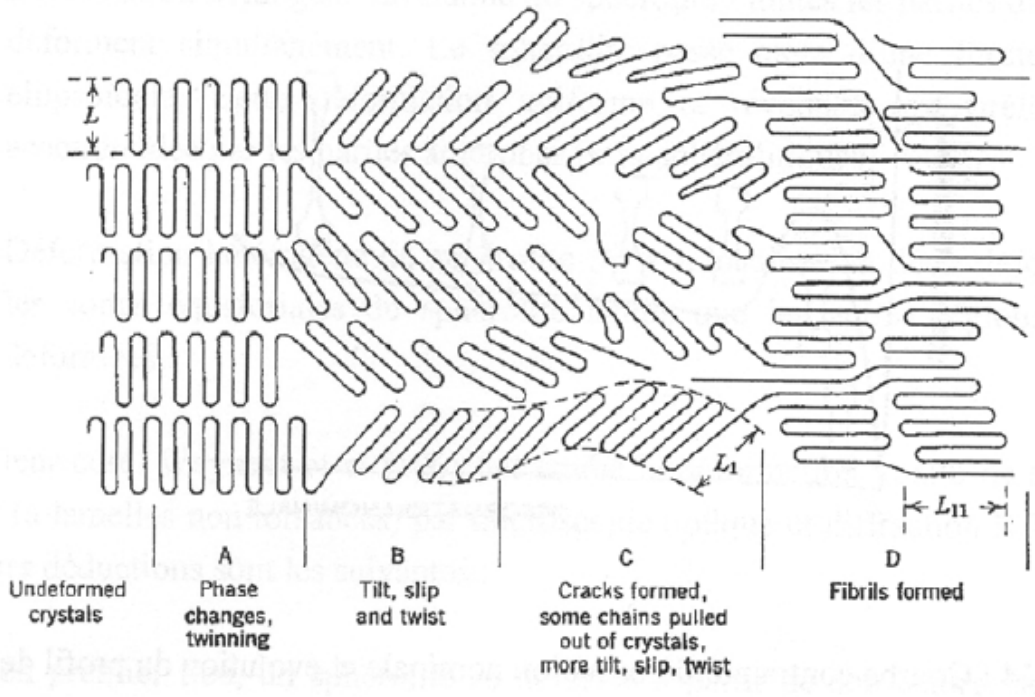


Fig. I.13 – Transformation fibrillaire de lamelles initialement alignées dans l'axe de traction (Peterlin, 1971a)

Le processus peut être décrit en plusieurs étapes :

Figure I.13A au début de la déformation, on assiste à des transformations de phase et au maclage ;

Figure I.13B juste avant le passage de la striction, les lamelles sont cisaillées et pivotent par glissement homogène, induisant une orientation oblique des chaînes par rapport à l'axe de traction ;

Figure I.13C à l'amorçage de la striction, les lamelles se fragmentent et les chaînes se débobinent (*pull-out*) avant de recristalliser parallèlement à l'axe de traction ;

Figure I.13D après le passage de la striction, les fibrilles continuent à se déformer par dépliement de chaînes et glissement inter-blocs des fibrilles. Les macromolécules s'étirent de plus en plus suivant l'axe de traction. C'est ce processus qui conduit à une augmentation régulière du module du matériau en fonction du taux d'étirage, sans modification notable de la fonction d'orientation cristalline (Peterlin, 1977).

Schultz (Schultz, 1974a) puis Petermann *et al* (Petermann et al., 1979) ont amélioré le modèle en y introduisant notamment du glissement interlamellaire de la phase amorphe et de la cristallisation induite par étirage. Le modèle de Schultz (Schultz, 1974a) est en outre plus général et plus réaliste puisqu'il s'appuie sur un paquet, de cristallites et de couches amorphes, incliné par rapport à l'axe de traction. Ce modèle se décompose en trois étapes décrites sur la figure I.14

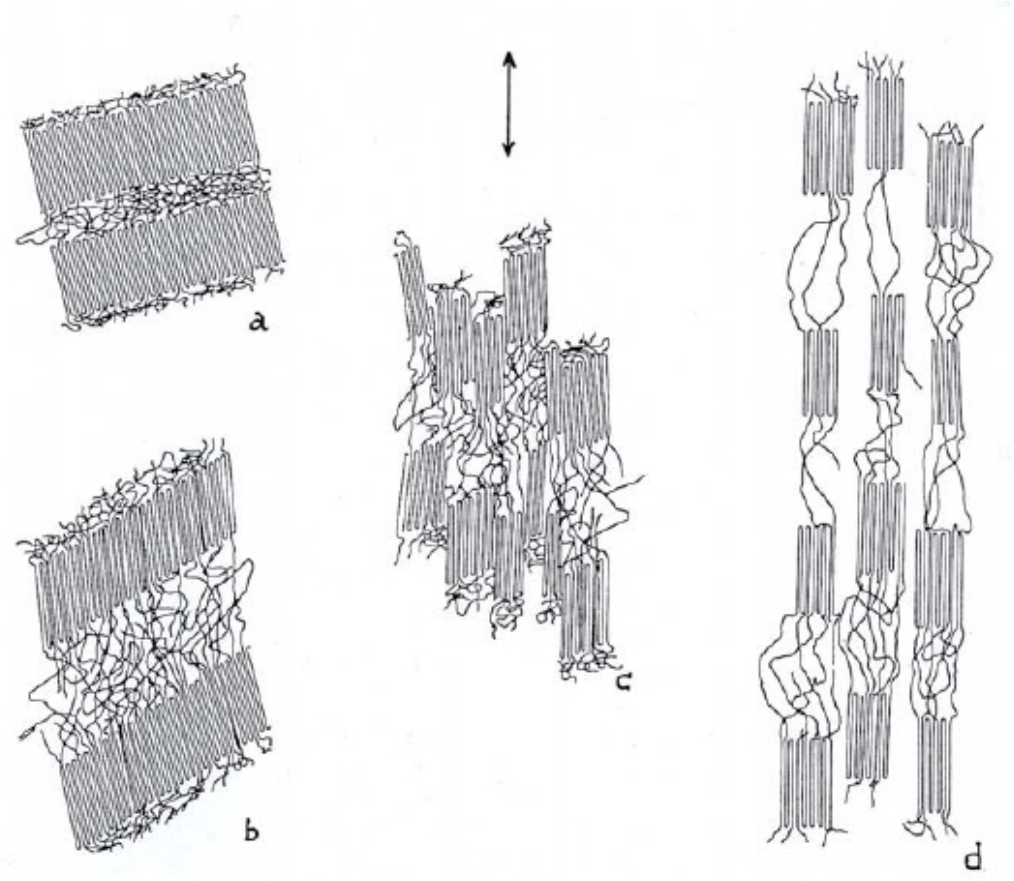


Fig. I.14 – Transformation fibrillaire de lamelles inclinées par rapport à l'axe de traction (Schultz, 1974b)

Figure I.14a architecture moléculaire initiale de deux lamelles séparées par une phase amorphe (modèle bicouche).

Figure I.14b extension des molécules de liaison par séparation et glissement interlamellaire, puis basculement des chaînes par cisaillement cristallin homogène avant l'apparition de la striction.

Figure I.14c fragmentation des lamelles par cisaillement hétérogène à l'origine de la striction.

Figure I.14d alignement des chaînes des nanoblocs cristallins dans l'axe de sollicitation, formation de la morphologie fibrillaire après le passage de la striction.

L'avantage du modèle est la prise en compte de la phase amorphe et notamment le rôle des molécules de liaison dont l'extension est à l'origine de la fragmentation des lamelles par cisaillement hétérogène. Il faut noter que dans cette vision les nanoblocs de la morphologie fibrillaire sont directement issus des lamelles initiales.

I.3 Relations structure propriétés

I.3.1 Approche expérimentale

I.3.1.1 Influence de la structure cristalline

De nombreux auteurs ont mis en évidence l'influence de la structure cristalline sur le comportement des polymères. L'article de revue de Schultz (Schultz, 1984) donne plusieurs exemples d'influence de la taille des sphérolites sur le seuil d'écoulement et sur la rupture.

Il est toutefois difficile d'imputer les phénomènes observés seulement à la variation du diamètre des sphérolites. En effet, pour modifier le diamètre des sphérolites, il faut faire varier les conditions de mise en œuvre, et par le fait changer d'autres paramètres tels le taux de cristallinité, l'épaisseur des lamelles ...

Les travaux de thèse de Thomas, sur le poly(1-butène) (PB), illustrent bien l'influence de la structure cristalline sur les propriétés mécaniques (Thomas, 2006). L'augmentation du diamètre de sphérolites (∅), s'accompagnant inévitablement d'une augmentation de la taille des lamelles et du taux de cristallinité, induit une augmentation de la rigidité, de la limite élastique mais aussi de la fragilité (Figure I.15).

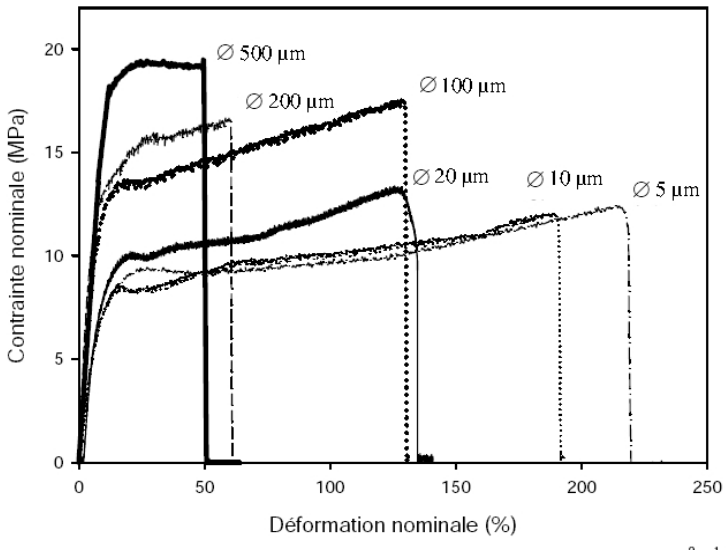


Fig. I.15 – Courbes de traction du PB pour différents diamètres de sphérolites (∅) (Thomas, 2006)

.

I.3.1.2 Influence des molécules liens

En partant de l'hypothèse que les chaînes liantes constituent le « ciment » de la structure des matériaux semi-cristallins, Brown et Ward ont abordé la quantification de la densité de molécules liens à partir d'essais de rupture à froid(Brown and Ward, 1984). Ils ont proposé à partir d'un bilan d'énergie mécanique une loi linéaire reliant la densité surfacique de molécules liantes ρ_{tie} et la contrainte à la rupture σ_F fragile

$$\rho_{tie} = \frac{C\sigma_F + \beta E_{iso}}{\beta\left(E_T - E_{iso}\right)} \tag{I.4}$$

où E_{iso} est le module élastique des liaisons de van der Waals et E_T le module élastique des liaisons covalentes de la chaîne. C et β sont deux paramètres matériaux ajustables. Malgré

un caractère intuitif, l'approche expérimentale par la rupture à froid constitue un élément très original de cette théorie qui a été appliquée avec succès par plusieurs auteurs.

I.3.2 Approche théorique

I.3.2.1 Influence du facteur de forme des lamelles

Les premiers travaux de Halpin et Kardos (Halpin and Kardos, 1976) sur les polymères semi-cristallins avaient pour but de déterminer les constantes élastiques en fonction du taux de cristallinité. Le modèle de Halpin-Tsai (Tsai et al., 1968) a été repris par Phillips et Patel pour introduire l'influence du facteur de forme des cristallites (Philips and Patel, 1978).

Grâce à un schéma d'homogénéisation auto-cohérent, Bédoui et Diani ainsi que Guan et Pitchumani ont montré l'influence du taux de cristallinité sur les propriétés élastiques et surtout l'influence du facteur de forme sur ces propriétés (Bédoui, bed1, Bédoui and Diani, 2004, Guan and Pitchumani, 2004). Dans ces modèles, les cristallites sont modélisées par des ellipsoïdes orientés aléatoirement dans un milieu homogène équivalent (Figure I.16).

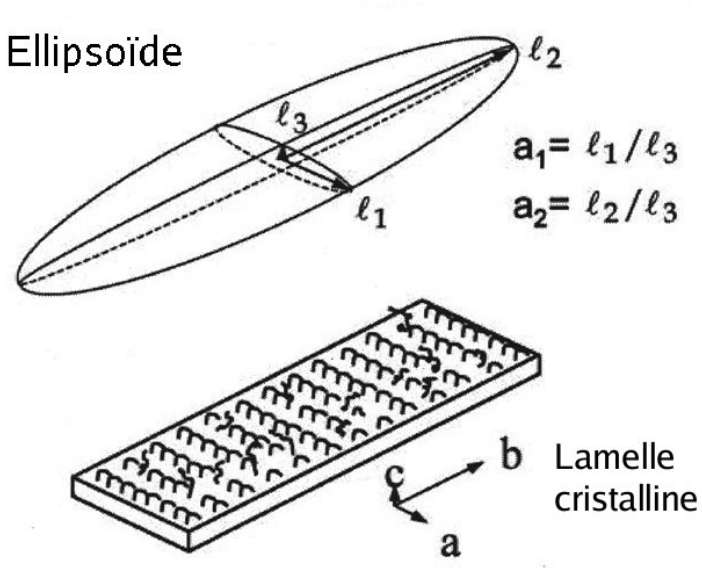


Fig. I.16 – Schéma d'une lamelle et de sa modélisation par un ellipsoïde (Guan and Pitchumani, 2004)

La figure I.17 montre l'influence de l'élancement a_2 sur les bornes de Hashin-Strikman qui encadrent les valeurs admissibles des modules de Young et de cisaillement. Ces auteurs ont montré que les modules élastiques des polymères semi-cristallins augmentent avec l'élancement des lamelles.

La morphologie sphérolitique n'est pas explicitement prise en compte. Elle est représentée par une répartition équiprobable des cristallites.

Dans l'approche auto-cohérente, l'interface entre la matrice et l'inclusion est supposée parfaite (sans glissement). Il est possible de prendre en compte le glissement à l'interface grâce au modèle de Kelly-Tyson (Kelly and Tyson, 1964) qui a été développé à l'origine pour les composites à fibres courtes à matrice métallique.

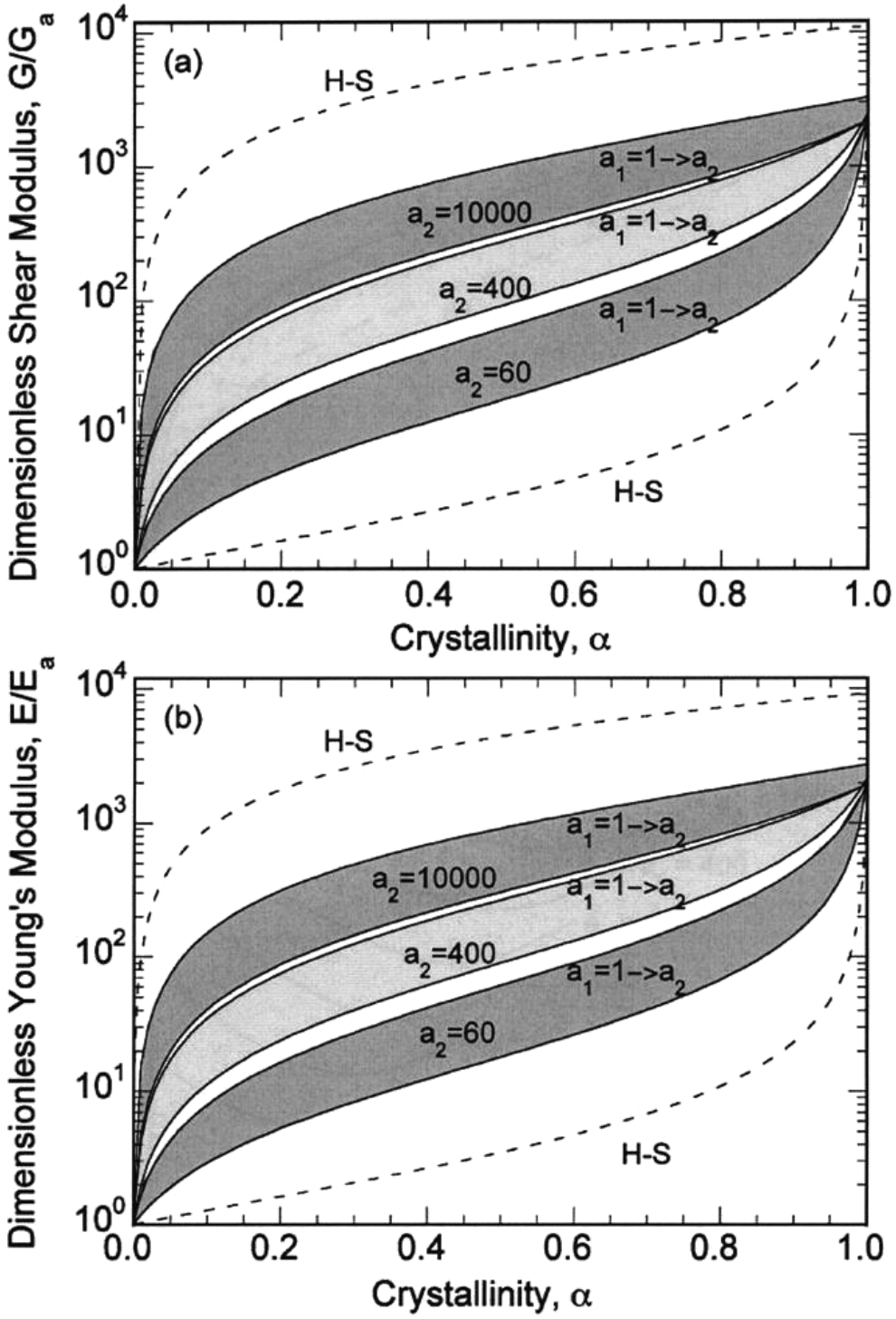


Fig. I.17 – Evolution des bornes de Hashin-Strickman en fonction de l'élancement des lamelles a_2 pour $a_1 = 1$. (a) évolution du module de cisaillement relatif ; (b) évolution du module d'Young relatif (Guan and Pitchumani, 2004)

I.3.2.2 Influence de la densité de molécules liantes

Monasse *et al* ont étudié la déformation des lamelles équatoriales par dynamique moléculaire (Monasse et al., 2008). Cette approche permet entre autre de faire varier indépendamment la densité de molécules liantes et la distribution de leur longueur. La figure I.18 montre que la cavitation s'amorce dans la phase amorphe interlamellaire avant la déstructuration des lamelles en blocs. Cette étude a permis de mettre en évidence le rôle de la densité des molécules liantes et de leur longueur sur la seuil d'écoulement.

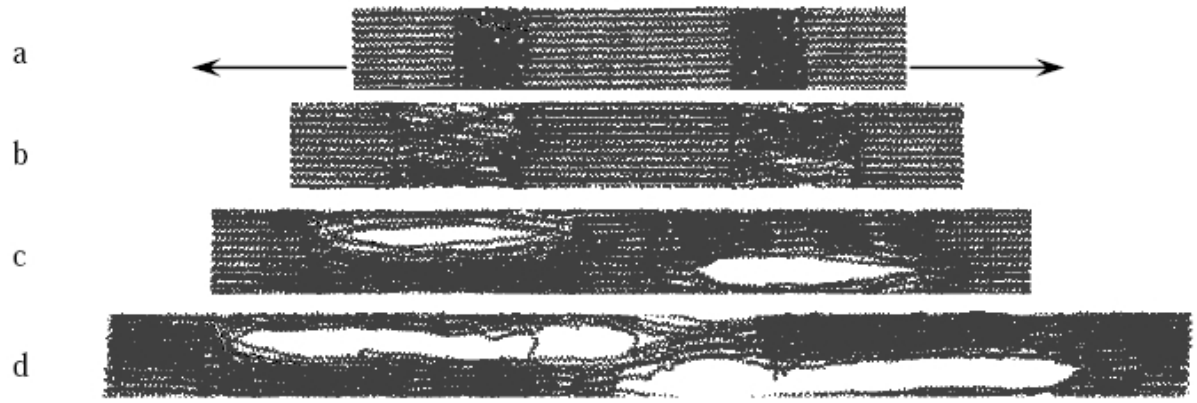


Fig. I.18 – Evolution d'un système semi-cristallin au cours du temps par dynamique moléculaire : (a) état initial, (b) $\lambda = 0.2$, (c) $\lambda = 0.5$, (d) $\lambda = 1$ (Monasse et al., 2008)

Toutefois, il faut émettre une réserve liée à l'échelle de temps simulée en dynamique moléculaire, de l'ordre de quelques nanosecondes au maximum. Par conséquent, les vitesses de déformation ($\dot{\lambda} = 4.10^9$ s^{-1}) sont infiniment plus élevées que dans la réalité accessible à l'expérience. La durée simulée est très largement inférieure aux temps de relaxation caractéristiques de la phase amorphe. Il est possible d'imaginer que les molécules aient le temps de relaxer aux vitesses de déformation classiques, voire de se répartir de telle façon à minimiser la taille des vides et ainsi minimiser leur formation.

I.3.3 Mesure de l'endommagement

L'endommagement dans les polymères semi-cristallins est classiquement relié au phénomène de cavitation (Friedrich, 1983, Narisawa and Ishikawa, 1983). Le craquelage et la transformation fibrillaire sont deux phénomènes impliquant la cavitation. Pour quantifier l'endommagement, on cherche à mesurer la fraction volumique des cavités. Nous présentons la mise en évidence et la quantification de la cavitation par trois techniques : la mesure de variation de volume par extensométrie optique, la rétro-diffusion de la lumière et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Ces trois techniques ont été utilisées conjointement dans le cas du PVDF (Castagnet, 1998).

I.3.3.1 Variation de volume

Plusieurs solutions ont été proposées pour mesurer la variation de volume au cours de la déformation. Il existe deux familles de systèmes d'extensométrie optique. La première, développée par François *et al* recalcule la déformation volumique à *posteriori* (François et al., 1994). La deuxième, développée par G'Sell, mesure la déformation volumique et la contrainte vraie en temps réel (Annexe C). Elle permet également d'asservir la vitesse de déformation.

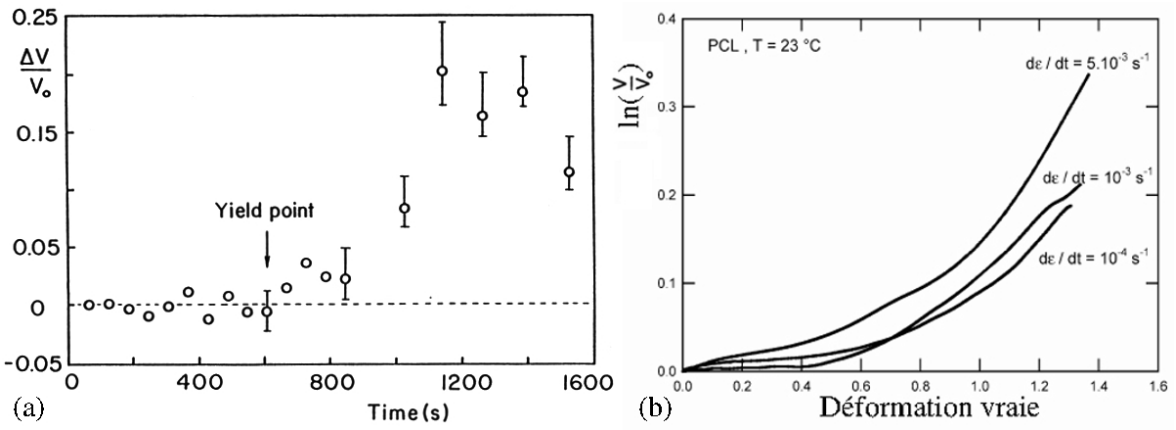


Fig. I.19 – (a) Variation de volume dans le polyéthylène (François et al., 1994), (b) Variation de volume dans le PCL (Rezgui et al., 2005)

La figure I.19 montre que la cavitation opère surtout après l'amorce de la striction dans le PE (François et al., 1994) et dans le poly(ϵ-caprolactone) (PCL) (Rezgui et al., 2005).

I.3.3.2 Rétro-diffusion de la lumière

La rétro-diffusion de la lumière cohérente permet de quantifier la distance entre les cavités $L^\star$ (Géhant and Schirrer, 1999). En effet, la théorie de la rétro-diffusion cohérente permet de relier le rapport entre l'intensité émise et l'intensité rétro-diffusée au libre parcours moyen des photons $L^\star$.

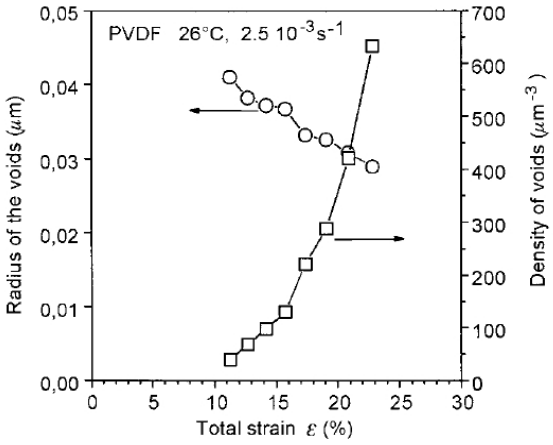


Fig. I.20 – Variation de la densité de porosité et du rayon des cavités mesurés par rétro-diffusion de la lumière sur le PVDF (Géhant and Schirrer, 1999)

Géhant et Schirrer sont remontés à la densité de cavité au cours de la déformation d'un PVDF (Figure I.20). Les mesures ne sont pas possibles avant 10% à cause de l'opacité apparente du matériau. Ils observent également l'augmentation de la densité des cavités avec la déformation à partir de déformations supérieures à 10%, c'est-à-dire au-delà du seuil d'écoulement. En mesurant la largeur du pic d'intensité rétro-diffusée et en utilisant le modèle de diffusion d'une cavité sphérique de Rayleigh, ils sont remontés au diamètre des cavités. Curieusement, le diamètre des cavités diminue avec la déformation ce qui laisse à penser que, dans le PVDF, il y a plus de nucléation que de croissance de cavités.

I.3.3.3 Diffusion des rayons X

Kuksenko et Tamuzs ont proposé une méthode pour quantifier la densité relative et la taille des cavités à partir de la tache de diffusion des rayons X (Kuksenko and Tamuzs, 1981). Ils ont travaillé sur des échantillons iodés pour supprimer le contraste lié à la diffraction de la structure fibrillaire. Puis grâce à une interpolation de l'intensité diffusée par la phase amorphe en fonction de la déformation qu'ils ont pu soustraire au signal SAXS, ils ont obtenu le signal de rayon X diffusé par les cavités.

En mesurant les dimensions de la tache de diffusion, ils ont déterminé les dimensions des cavités. Sur des fibres de polyamide 6, les cavités sont de forme ellipsoïdale ; leur dimension longitudinale (suivant l'axe de traction) est de l'ordre de 100 Å et de 250 Å pour la dimension transverse. Lorsque la température augmente, la dimension longitudinale diminue alors que la dimension transverse reste inchangée. Des résultats semblables ont été obtenus sur d'autres polymères semi-cristallins. Puisque la taille des cavités change peu au cours de la déformation, ces auteurs ont attribué l'augmentation de l'intensité diffusée à la nucléation des cavités. Ils ont observé un seuil de déformation pour la cavitation (Figure I.21) ; ce seuil est voisin du seuil d'écoulement associé à l'apparition de la striction.

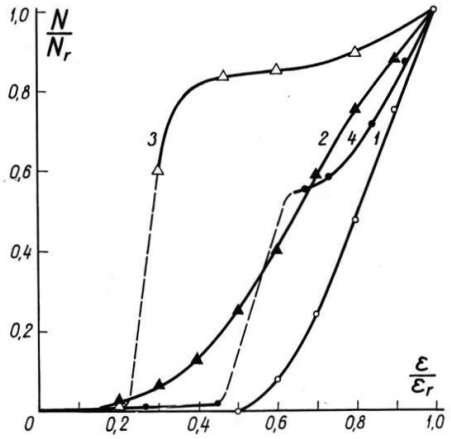


Fig. I.21 – Concentration relative en nombre de cavités dans :(1) une fibre de polyamide 6 recuit à 214°C, (2) une fibre de fluroplastic-4, (3) du polyéthylène non-orienté, (4) du poly(chlorure de vinyle) (Kuksenko and Tamuzs, 1981)

I.4 Conclusion

Les polymères semi-cristallins ont une structure complexe faisant intervenir des hétérogénéités à plusieurs niveaux d'échelle. Peu de paramètres structuraux peuvent être obtenus expérimentalement, et ils sont de plus tous interdépendants, ce qui rend très difficile la quantification de leur influence sur le comportement mécanique. Néanmoins, des approches théoriques permettent de mettre en évidence certains aspects, comme l'influence de facteur de forme sur le module de Young.

Les mécanismes de déformation ont été identifiés à chaque niveau d'échelle. Toutefois, certaines interrogations persistent. Quels sont réellement les mécanismes à l'origine de la transformation fibrillaire ? Quand apparaissent-ils lors d'un essai de traction ? Comment quantifier leur influence sur le comportement mécanique ?

Dans le cas de l'endommagement, la cavitation a clairement été mise en évidence et quantifiée par diverses méthodes. Par contre, il n'a pas été établi à l'heure actuelle une

relation entre le taux de porosité et la variation de module élastique dans les polymères semi-cristallins. La cavitation est-elle la seule responsable de l'endommagement ?

Références

Argon, A. and Cohen, R. (1990). Crazing and thougness of block copolymers and blends. *Adv Polym Sci*, 91-92 :301–51.

Bédoui, F. (2005bed1). *Etude du comportement élastique et viscoélastique linéaire des polymères semi-cristallins par approche micromécanique*. Thèse de doctorat, ENSAM Paris.

Bédoui, F. and Diani, J. end Régnier, G. (2004). Micromechanical modeling of elastic properties in polyolefins. *Polymer*, 45 :2433–42.

Bowden, P. and Young, R. (1974a). Deformation mechanisms in crystalline polymers. *J. of Mat.Sci.*, 9 :2034–51.

Bower, D. (2002). *An introduction to the polymer physics*. Cambridges University Press.

Brown, N. and Ward, I. (1984). The influence of morphology and molecular weight on ductile-brittle transitions in linear polyethylene. *J.Mater.Sci.*, 18 :1405–20.

Castagnet, S. (1998). *Comportement Mécanique du PVDF : competition entre caviation et ecoulement visqueux*. Thése de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique et Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées.

Considère, A. (1885). *Annales des ponts et chaussées*, chapter L'emploie du fer et de l'acier dans les constructions, pages 574–775. ENSPC.

Donald, A. and Kramer, E. (1982). Effect of molecular entanglements on craze microstructure in glassy polymers. *J. polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 20 :899–909.

Etienne, S. and Davis, L. (2002). *Introduction à la physique des polymères*.

Fischer, E. (1978). Studies of structure and dynamics of solid polymers by elastic and inelastic neutron scattering. *Pure Appl. Chem.*, 50 :1319–41.

François, P., Gaucher, V., and Seguela, R. (1994). Local-scale analysis of the longitudinal strains in strongly necking materials by means of video-controlled extensometry. *J.Phys.Condes.Matter*, 6 :8959–68.

Friedrich, K. (1983). *Advances in Polymer Sciences, 52/53, Crazing in polymer*, chapter Crazes and shear bands in semi-cristalline thermoplastics. Kausch, H.H.

Gaucher-Miri, V. and Seguela, R. (1997). Tensile yield of polethylene and related copolymers : mechanical and structural evidence of two thermally actived processes. *Macromolecules*, 30 :1158–67.

Géhant, S. and Schirrer, R. (1999). Multiple light scattering and cavitation in two phase tough polymers. *J.Polym.Sci. : Polym.Phys*, 37 :113–26.

G'Sell, C. (1988). Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides. *Revue. Phys. Appl.*, 23 :1085–101.

Guan, X. and Pitchumani, R. (2004). A micromechanical model for the elastic properties of semicrystalline thermoplastic polymers. *Polymer Engineering and Science*, 44(3) :433–51.

Halpin, J. and Kardos, J. (1976). The halpin-tsai equations : a review. *Polymer Engineering and Science*, 16(5) :344–52.

Hay, I. and Keller, A. (1965). Polymer deformation in terms of spherulites. *Kolloid-Z.Z.Pol.*, 204 :43–74.

Herbst, M. (1950). *Z. Electrochem.*, 54 :318.

Herrmann, K. and Gerngross, O.and Abitz, W. (1930). X-ray studies of the structure of gelatin micelles. *Z. Phys. Chem.*, 10 :371–94.

Holland, V. (1964). Dislocations in polyethylene single crystals. *J.Appl.Phys.*, 35 :3235–41.

Holland, V. and Lindenmeyer, P. (1965). Direct observation networks in folded-chain crystals of polyethylene. *J.Appl.Phys.*, 36 :3049–56.

Joung, R., Bowden, P., Ritchie, J., and Rider, J. (1973). Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene. *J. of Mat.Sci.*, 8 :23–36.

Kambour, R. (1964). Structure and properties of crazes in polycarbonate and other glassy polymers. *Polymer*, 5 :143–55.

Kausch, H.-H., Heymans, N., Plummer, C., and Decroly, P. (2001a). *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physique*.

Keith, H. and Padden, F. (1959a). The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. part i. calculation of theoretical extinction patterns in spherulites with twisting crystalline orientation. *J. Pol. Sci.*, 39 :101–22.

Keith, H. and Padden, F. (1959b). The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. part ii. the growth and structure of the spherulites. *J. Pol. Sci.*, 39 :123–38.

Keller, A. (1955). The spherulitic structure of crystalline polymers. part i. investigations with the polarizing microscope. *J. Pol. Sci.*, 17 :291–308.

Keller, A. (1957). Single crystals in polymers : evidence of a folded-chain configuration. *Phil. Mag.*, 2 :1171–5.

Kelly, A. and Tyson, W. (1964). *High Strength Materials*, chapter Fiber strenthened materials, pages 578–602. J. Wiley & Sons, London.

Kramer, E. (1983). Microscopic and molecular fundamentals of crazing. *Adv Polym Sci*, 52-53 :275–334.

Kramer, E. (1984). Craze fibril formation and breakdown. *Polym. Eng. Sci.*, 24 :761–9.

Kramer, E. and Berger, L. (1990). Fondamental processes of craze growth and fracture. *Adv Polym Sci*, 91-92 :1–68.

Kuksenko, V. and Tamuzs, V. (1981). *Fracture micromechanics of polymer materials*. Martinus Nijhoff Publishers.

Mansfield, M. and Boyd, R. (1978). Molecular motion, the α relaxation, and chain transport in polyethylene crystals. *J.Polym.Sci. : Polym.Phys*, 16 :1227–52.

Monasse, B., Queyroy, S., and Lhost, O. (2008). Simulation par dynamique moléculaire de la déformation élastique et plastique de polyéthylènes semi-cristallins. *18e Congrès Français de Mécanique*.

Narisawa, I. and Ishikawa, M. (1983). *Advances in Polymer Sciences, 91/92, Crazing in polymer- Vol. 2*, chapter Crazing in semi-cristalline thermoplastics, pages 353–91. Berlin.

Nitta, K.-H. and Takayanagi, M. (2000). Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model. *J.Polym.Sci.Part B :Polym.Phys.*, 38 :1037–44.

Peterlin, A. (1971a). Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Sciences*, 6 :490–508.

Peterlin, A. (1977). Drawing and annealing of fibrous material. *J.Appl.Phys.*, 48 :4099–108.

Petermann, J., Kluge, W., and Gleiter, H. (1979). Electron microscopic investigation of the molecular mechanism of plastic deformation of polyethylene and isotactic polystyrene crystals. *J.Polym.Sci.*, 17 :1043–51.

Philips, P. and Patel, J. (1978). The influence of morphology on the tensile properties of polyethylenes. *Polymer Engineering and Science*, 18 :943–50.

Piorkowska, E., Argon, A., and Cohen, R. (1990). Size effect of compliant rubbery particles on craze plasticity in polystyrene. *Macromolecules*, 23 :3838–48.

Plummer, C., Cudré-Mauroux, N., and Kausch, H. (1994). Deformation and entanglement in semicrystalline polymers. *Polym. Eng. Sci.*, 34 :318–29.

Reneker, D. and Mazur, J. (1983). Dispirations, disclinations, dislocations, and chain twist in polyethylene crystals. *Polymer*, 24 :1387–1400.

Rezgui, F., Swistek, M., Hiver, J., G'Sell, C., and Dadoun, T. (2005). Deformation and damage upon stretching of degradable polymers (pla and pcl). *Polymer*, 46 :7370–85.

Schultz, J. (1974a). *Polymer Materials Science*, chapter 11. Prentice hall.

Schultz, J. (1974b). Reveiw : Deformation mechanisms in crystalline polymers. *Polym.Mat.Sci.*, pages 2034–51.

Schultz, J. (1984). Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymer. *Polym.Eng.Sci.*, 24 :770–85.

Séguéla, R., Staniek, E., Escaig, B., and Fillon, B. (1999). Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure. *J.Appl.Polym.Sci.*, 71 :1873–85.

Staniek, E., Séguéla, R., Escaig, B., and François, P. (1999). Plastic behavior of monoclinic polypropylene under hydrostatic pressurein compressive testing. *J.Appl.Polym.Sci.*, 72 :1241–47.

Struik, L. (1987). The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers : 1. *Polymer*, 28 :1521–33.

Thomas, C. (2006). *Microscopie à force atomique* in situ *et nanomécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins.* Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Tsai, S., Halpin, J., Pagano, N., and Schwartz, R. (1968). *Composite Materials Workshop.*

Verdu, J. (2005). *Physique des polymèmres à l'état fondu*, chapter Chapitre 1 : Les enchevêtrements.

Weynant, E. (1981). *La déformation plastique et la transformation de phase cristalline II → I du polybutène 1 isotatique.* Thèse de doctorat, INSA Lyon et Université de Claude Bernard-Lyon I.

Young, R. and Bowden, P. (1974). Twinning and martensitic transformations in oriented high-density polyethylene. *Phil.Mag.*, 29 :1061–73.

Chapitre -II-

Élaboration et caractérisation des films

Table des Matières

II.1 Polybutène 28
II.1.1 Matériau brut 29
II.1.2 Élaboration des films 31
II.1.3 Caractérisation des films 33
II.2 Poly(ϵ-caprolactone) 35
II.2.1 Matériau brut 36
II.2.2 Élaboration 37
II.2.3 Caractérisation des films 39
II.3 Polyamide 6 42
II.3.1 Structures cristallines 42
II.3.2 Caractérisation des films 44
II.4 Conclusion 46

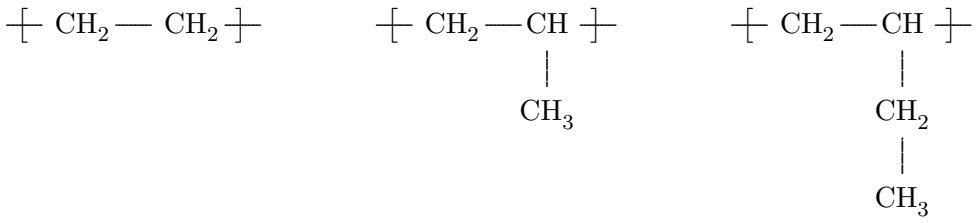
Le comportement mécanique des polymères semi-cristallins est fortement dépendant de la nature chimique de la chaîne macromoléculaire, de la structure cristallographique et de la morphologie cristalline. Avant d'étudier les mécanismes élémentaires de déformation, il est indispensable de connaître le maximum de paramètres structuraux des films utilisés pour l'étude. Dans ce chapitre, nous décrivons entre autre les différentes structures cristallographiques rencontrées dans la littérature pour les trois matériaux de l'étude :

- le poly(1-butène) (PB) ;
- le poly(ϵ-caprolactone) (PCL) ;
- le polyamide 6 (PA6).

Nous nous intéresserons plus particulièrement au procédé d'obtention permettant de nucléer des sphérolites en surface des films, observables par AFM, et aux propriétés physico-chimiques qui en découlent.

II.1 Polybutène

Le PB appartient à la famille des polyoléfines thermoplastiques comprenant aussi le polyéthylène et le polypropylène. Dans sa structure chimique, le PB diffère du polyéthylène et du polypropylène par le nombre d'atomes de carbone dans le monomère :



Polyéthylène Polypropylène Poly(1-butène)

Il est principalement utilisé pour la fabrication des tuyauteries pour l'eau courante sous pression car il présente une bonne tenue au fluage, une bonne inertie chimique et résiste à l'inflammation. Il est obtenu par polymérisation stéréospécifique à basse pression en présence de catalyseurs Ziegler-Natta (Natta et al., 1955).

Le PB étudié est commercialisé par Shell sous la référence PB 0400 (Tableau II.1). Les granulés ont été fournis gracieusement par monsieur Monasse, Maître de Recherche au CEMEF.

Masse volumique	ρ	0.915	g.cm^{-3}
Indice de fluidité	MFI	20.	g/10min
Masse moléculaire moyenne en nombre	M_n	27.6	kg.mol^{-1}
Masse moléculaire moyenne en poids	M_w	174	kg.mol^{-1}
Masse moléculaire moyenne en z	M_z	585	kg.mol^{-1}
Indice de polydispersité	I	6.3	

Tab. II.1 – Caractéristiques des granulés de PB (Monasse, 1987)

II.1.1 Matériau brut

II.1.1.1 Structures cristallines

Quatre structures cristallines ont été observées dans le PB (Tableau II.2). A chaque type de maille correspond une conformation de la chaîne et donc un motif différent.

	I	I'	II	III
Maille	hexagonale	hexagonale	quadratique	orthorhombique
a (en Å)	17.7 ± 0.1	17.7 ± 0.1	14.85 ± 0.15	12.4 ± 0.1
b (en Å)	17.7 ± 0.1	17.7 ± 0.1	14.85 ± 0.15	8.9 ± 0.1
c (en Å)	6.5 ± 0.1	6.5 ± 0.05	20.6 ± 0.2	7.56 ± 0.05
Densité ρ (en g.cm^{-3})	0.95	0.95	0.90	0.897
Température de fusion T_f (en °C)	$125 - 135$	$90 - 100$	$115 - 126$	$90 - 100$

Tab. II.2 – Structures cristallines du PB (Monasse, 1987)

Phases I et I' ont une maille hexagonale avec un motif cristallographique constitué de trois monomères ayant une conformation en hélice 3_1 (Natta et al., 1956, Boor and Youngman, 1964) (Figures II.1).

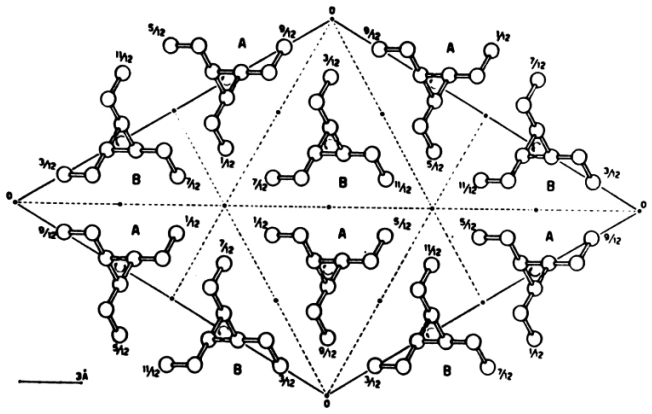


Fig. II.1 – Représentation atomique du plan basal de la maille hexagonale du polybutène en phase I (Natta et al., 1960)

Phase II a une maille quadratique avec un motif cristallographique constitué de onze monomères ayant une conformation en hélice 11_3 (Turner-Jones, 1963, Miller and Holland, 1964).

Phase III a une maille orthorhombique avec un motif cristallographique constitué de quatre monomères ayant une conformation en hélice 4_1 (Schultz, 1969, Cojazzi et al., 1976).

La phase I est la plus ordonnée et la plus stable, mais elle ne peut être obtenue directement à partir du fondu. C'est la phase II qui joue le rôle d'intermédiaire entre l'état liquide totalement désordonné et la phase I. La transition de phase solide-solide $I \rightarrow II$ (Figure II.2) s'accompagne d'une extension de la chaîne (Schaffhauser, 1967). Les phases I' et III sont métastables. La phase I' peut être obtenue à partir de

solution diluée (Miller and Holland, 1964) ou par polymérisation à basse température (Boor and Youngman, 1964). La phase III s'obtient également à partir de solutions diluées (Danusso and Gianotti, 1963).

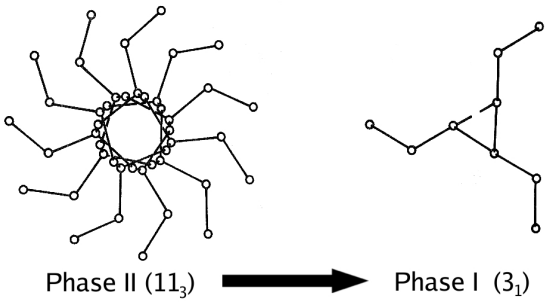


Fig. II.2 – Projection suivant l'axe d'une chaîne du PB : (a) phase cristalline II. (b) phase cristalline I (Weynant, 1981)

II.1.1.2 Comportement thermique

Nous avons étudié le comportement thermique des granulés de PB par analyse enthalpique différentielle (DSC : *Differential Scanning Calorimetry*). Le cycle thermique utilisé est :

1. maintien à 200°C pendant 3 minutes pour éliminer le passé thermo-mécanique
2. refroidissement à 10°C.min^{-1} jusqu'à 0°C
3. maintien 1 minute pour stabiliser la température
4. chauffe à 10°C.min^{-1} jusqu'à 200°C

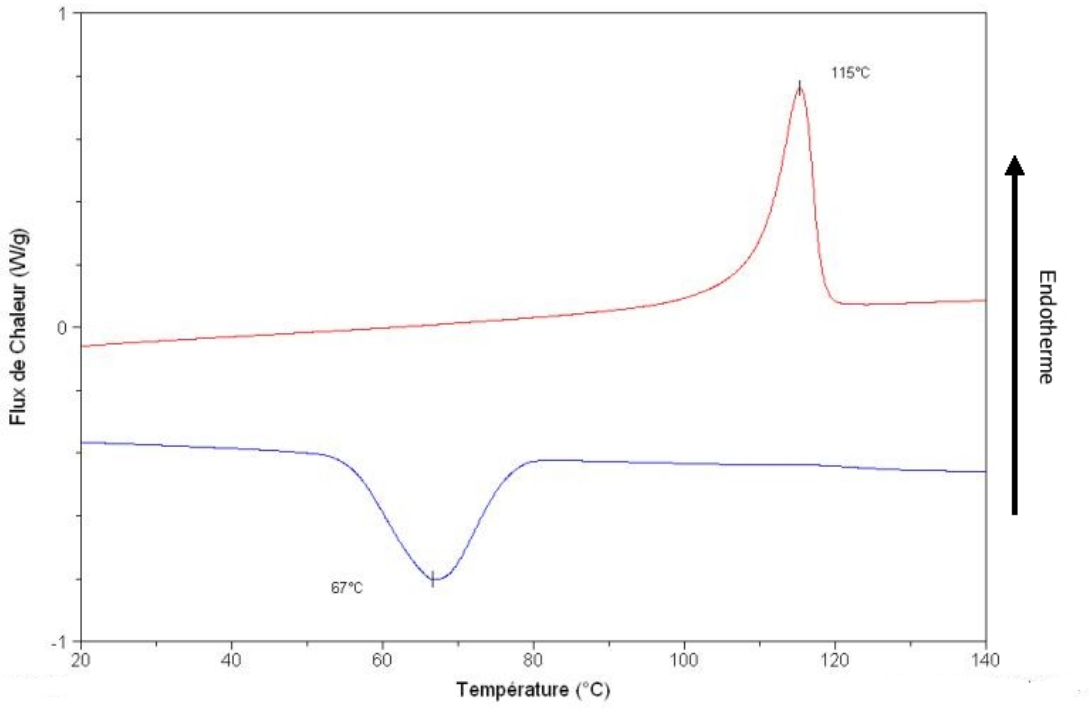


Fig. II.3 – Thermogramme DSC d'un granulé de PB, ($\dot{\theta} = 10$°C.min^{-1})

Lors d'un refroidissement à 10°C.min^{-1} depuis le fondu, un granulé de PB révèle un pic exothermique caractéristique de la cristallisation qui s'étale de 50 à 80°C (Figure II.3). Au-dessus de 80°C l'agitation thermique est trop importante pour permettre la nucléation de germes, alors qu'en-dessous de 50°C les chaînes ne sont pas assez mobiles pour cristalliser. Dans la gamme de températures correspondant au pic de cristallisation, la combinaison des phénomènes de germination et de croissance est optimale.

Lorsque le matériau est refondu, un pic endothermique caractéristique de la fusion est observé. La température au sommet du pic correspond à la température de fusion $T_f = 115$°C. Le pic de fusion s'étale sur une vingtaine de degrés ce qui révèle une distribution en épaisseur des lamelles. L'aire sous le pic de fusion correspond à l'enthalpie massique nécessaire à la fusion ΔH_f dont la valeur permet de calculer le taux de cristallinité χ.

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \tag{II.1}$$

où $\Delta H_f^0 = 141$ J.g^{-1} est l'enthalpie libre de fusion du PB parfaitement cristallin (Rubin, 1964).

II.1.2 Élaboration des films

Les premières observations en microscopie à force atomique (AFM) sur les polymères semi-cristallins (Castelein, 1996) ont été effectuées au laboratoire sur des éprouvettes massives. Les observations du cœur de l'éprouvette nécessitent une attaque chimique pour révéler la microstructure. Les thèses suivantes (Ferreiro, 1999, Voito, 2000) montrèrent que la microstructure pouvait être observée sur les surfaces cristallisées à l'air libre.

Cette technique de préparation permet de suivre en AFM l'évolution d'une surface au cours de la déformation. Pour des raisons d'encombrement sous le microscope, les travaux d'observation AFM *in situ* doivent être réalisés sur des films. Leur épaisseur est de l'ordre de 100 μm ce qui est largement supérieur à la taille des sphérolites dans la plupart des cas. Cela donne aux observations AFM une valeur comparable à celles que l'on pourrait faire sur des échantillons massifs.

II.1.2.1 Moulage sous presse

Pour réaliser des films homogènes, il faut réaliser une préforme (plaque 100 × 100 × 2 mm^3) à l'aide d'un dispositif de moulage {2 plaques en acier + papier sulfurisé + cadre en acier} (Figure II.4).

La réalisation d'une préforme se déroule en deux étapes :

Mise en température Les granulés sont placés dans le dispositif de moulage sous la presse, sans appliquer de pression, pendant une durée de 5 minutes et à une température de 170°C = $T_f + 50$°C. Des feuilles de papier sulfurisé sont utilisées pour éviter l'adhésion du polymère.

Compactage On augmente la pression appliquée sur le dispositif progressivement pendant 2 minutes jusqu'à 100 bars en déchargeant tous les 20 secondes pour dégazer.

Pour réaliser les films d'épaisseur 100 μm, on prélève un morceau de polymère dans la préforme qu'on place entre les deux plaques d'acier, en prenant soin d'intercaler du papier sulfurisé. La réalisation des films commence par une étape de mise en température à 170°C ($T_f + 50$°C) pour garantir une bonne fluidité sans pour autant dégrader le polymère. Après 10 minutes de préchauffage, on augmente la pression progressivement pendant 2 minutes jusqu'à 100 bars en dégazant toutes les 20 secondes. Ensuite, les films sont refroidis à l'air.

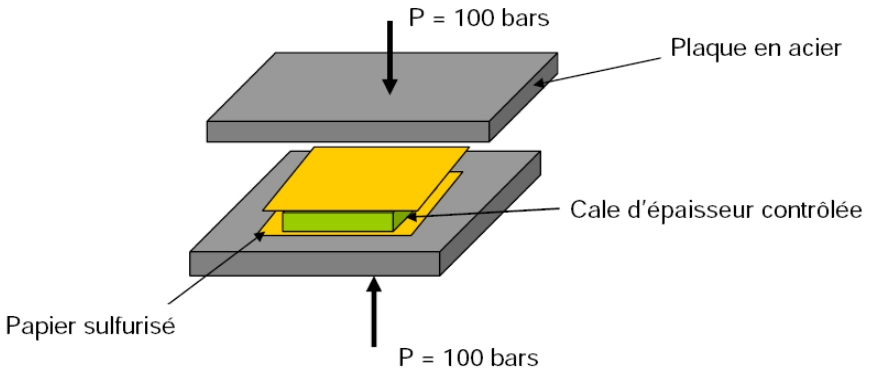


Fig. II.4 – Schéma de principe du système de moulage sous presse

II.1.2.2 Recristallisation

L'étape de recristallisation est nécessaire pour nucléer des sphérolites en surface. Lorsque le polymère cristallise au contact d'une surface solide, un grand nombre de germes est créé en surface, leur proximité ne permet qu'une croissance unidirectionnelle, perpendiculaire à la surface. On obtient une structure colonnaire constituée d'axialites difficilement observables en AFM. Une surface libre lors de la cristallisation permet d'éviter ce phénomène. Le choix des paramètres de cristallisation permet de modifier la microstructure : diamètre moyen des sphérolites, dimensions des lamelles, densité de molécules liantes ...

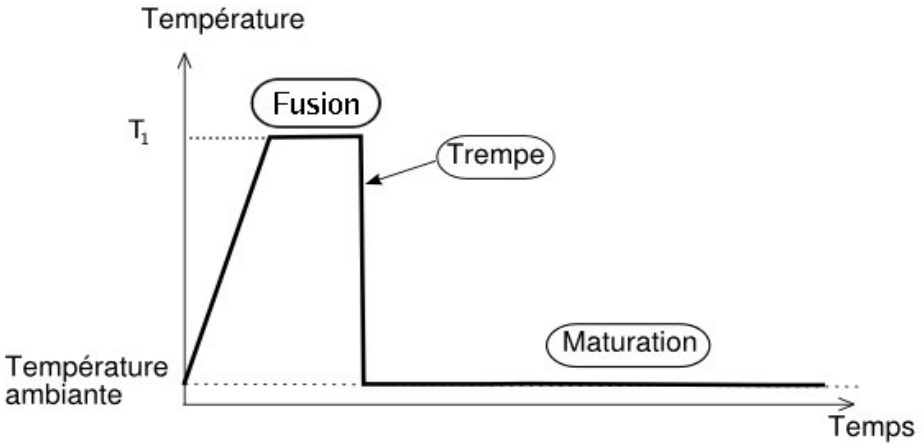


Fig. II.5 – Cycle thermique du traitement de recristallisation des films de PB

L'étape de recristallisation se décompose en deux phases : le maintien à l'état fondu et la trempe (Figure II.5). La maintien à l'état fondu est réalisé dans un four. Les paramètres influents lors de cette étape sont la température (T_1) et la durée de maintien (Δt). La température T_1 est choisie égale à $T_f + 50°C$ pour éliminer les germes résiduels sans dégrader le polymère.

Le choix d'une durée Δt de 10 minutes provient du compromis entre le désir d'homogénéiser la température pour détruire tous les germes et celui d'éviter la dégradation. Le maintien à l'état fondu permet d'éliminer le passé thermique, c'est la trempe qui va contrôler la microstructure. En effet, plus la vitesse de trempe est élevée plus le désordre

macromoléculaire va être proche de celui de l'état liquide donc plus le diamètre des sphérolites et l'épaisseur des lamelles vont être faibles et plus la densité de molécules liantes va être grande. Dans cette étude, on se limite à deux vitesses de refroidissement utilisées par Thomas pendant sa thèse (Thomas, 2006) :

- refroidissement à l'eau à 25°C, vitesse de refroidissement ($\dot{\theta} \approx 30°\text{C.min}^{-1}$) ;
- refroidissement à l'intérieur du four éteint à la fin du maintien à l'état fondu, vitesse de refroidissement ($\dot{\theta} \approx 0.5°\text{C.min}^{-1}$).

Lorsque la vitesse de refroidissement est lente, les premiers germes apparus ont tout le temps de croître ce qui entraîne une texture à gros sphérolites. Une vitesse lente augmente aussi la durée de cristallisation par conséquence le taux de cristallinité χ est aussi plus élevé.
Lorsque la vitesse de cristallisation est rapide, le polymère est vite amené à une température suffisamment loin du pic de cristallisation pour figer la structure cristalline (taux de cristallinité χ, diamètre des sphérolites $\varnothing$).

Quelle que soit la vitesse de cristallisation, le polybutène cristallise dans la phase II instable. Pour avoir des échantillons stables, on réalise une étape de maturation à température ambiante pendant une semaine pour permettre la transformation de phase $II \rightarrow I$ à l'état solide.

II.1.3 Caractérisation des films

II.1.3.1 Propriétés physiques

Toutes les données sont résumées dans le tableau II.3 pour les deux échantillons réalisés. Les deux types de films obtenus sont désignés par l'abréviation PB suivie de la valeur du diamètre moyen des sphérolites.

Le taux de cristallinité χ et la température de fusion T_f sont mesurés par DSC (DIAMOND PERKIN-ELMER), à une vitesse de $10°\text{C.min}^{-1}$. La température de relaxation principale T_α est mesurée par analyse mécanique dynamique (DMA : *Dynamic Mechanical Analysis*) (RSA3 de TA INSTRUMENTS), à une fréquence de 1 Hz.

II.1.3.2 Microstructure

Sachant qu'il y n'est pas encore possible de caractériser totalement la structure des films, nous avons seulement mesuré le diamètre moyen des sphérolites ($\varnothing$) et l'épaisseur moyenne des lamelles (e).

Nom	$\varnothing$ (μm)	e (nm)	χ (%)	T_f (°C)	T_α(°C)	Refroidissement
PB20	20 ± 4	10 ± 2	49 ± 1	120.1 ± 0.5	-20 ± 1	rapide
PB200	200 ± 50	14 ± 2	55 ± 1	123.6 ± 0.5	-20 ± 1	très lent

Tab. II.3 – Caractéristiques physiques des films de PB (Thomas, 2006)

La cale piézoélectrique de l'AFM limite la taille des images à 85×85 μm^2. Par conséquent, le diamètre moyen des sphérolites est mesuré sur les sphérolites nucléés en surface à partir d'images de microscopie optique pour le PB200 alors que pour le PB20 on utilise les images AFM. L'épaisseur des lamelles est déterminée en suivant un modèle biphasé par mesure AFM de la longue période et en utilisant le taux de cristallinité mesuré par DSC (Thomas, 2006).

Les formes polygonales délimitées par des frontières noires sur l'image AFM de la figure II.6 sont des sphérolites. Ils croissent à partir d'un axialite situé au cœur du sphérolite pour occuper tout l'espace (Chapitre I).

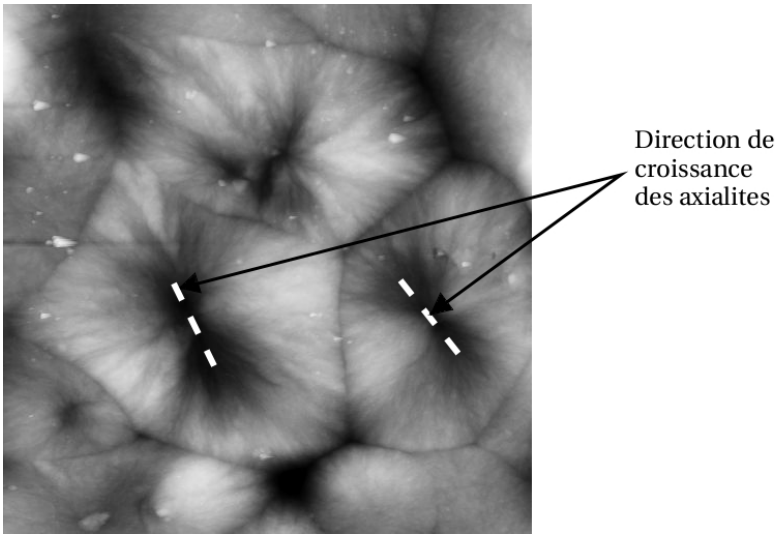


Fig. II.6 – Image AFM en mode hauteur (25×25 μm) d'un film de PB20, $z_{range} = 2$ μm (Thomas, 2006)

Sur l'image de microscopie optique à contraste Nomarski d'un film de PB200 (Figure II.7), la présence de gros sphérolites entourés de plus petits est caractéristique d'une germination sporadique dans le temps. Le refroidissement lent laisse le temps aux premiers germes de croître (gros sphérolites) et donc peu d'espace aux derniers (petits sphérolites).

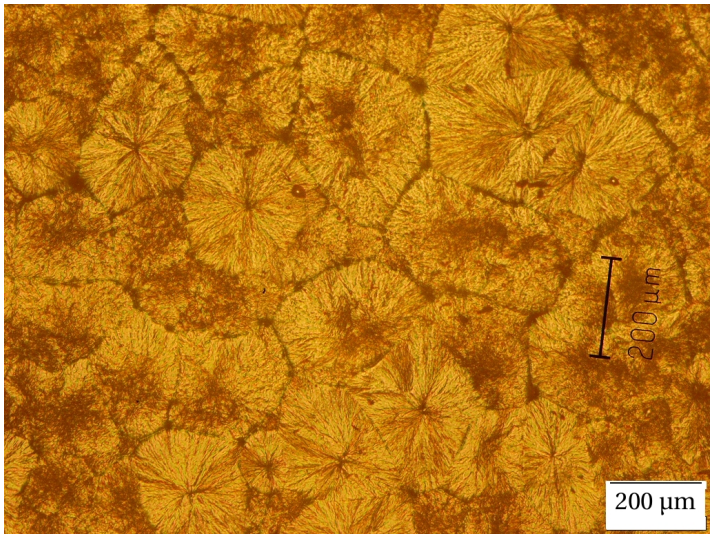


Fig. II.7 – Image de microscopie optique à contraste Nomarski d'un film de PB200 (Thomas, 2006)

II.1.3.3 Comportement mécanique

Les essais ont été réalisés avec une machine de traction Instron sur des éprouvettes plates (Annexe B). Les essais sont effectués à température ambiante ($T = 20°C$) et à vitesse d'élongation constante $\dot{\lambda}$.

La figure II.8 illustre la grande influence de la microstructure sur le comportement du PB. Le PB200 est plus rigide et moins ductile que le PB20. Toutefois, il est difficile de savoir qu'elle

est l'influence spécifique de chaque paramètre (taille des lamelles, diamètre des sphérolites, densité d'enchevêtrement, densité de molécules liantes) car ils évoluent en même temps lors de la mise en œuvre.

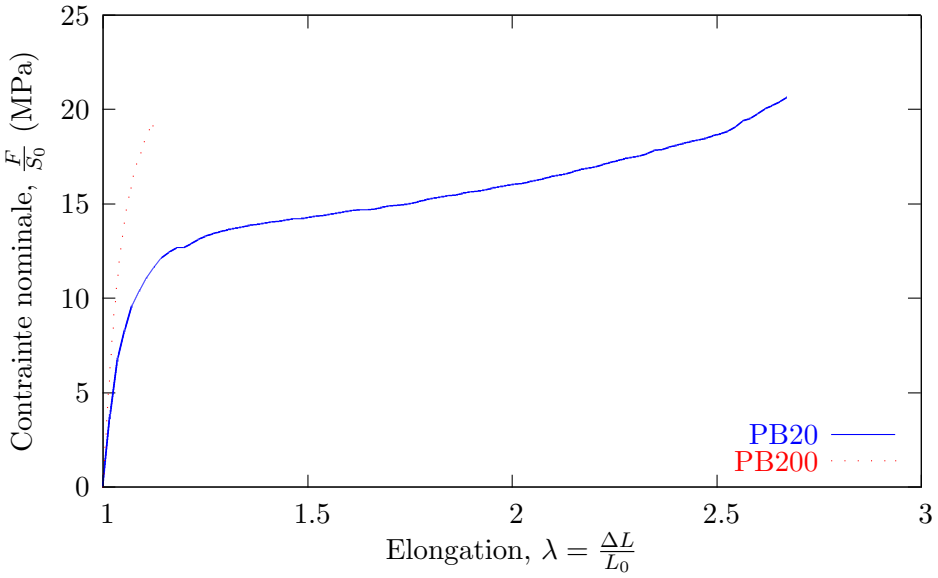


Fig. II.8 – Courbes de traction du PB20 et du PB200, $\dot{\lambda} = 5.10^{-4}$ s^{-1} ($T = 20$°C)

La figure II.9 révèle l'influence de la vitesse d'élongation $\dot{\lambda}$ sur le comportement mécanique. Pour les vitesses $\dot{\lambda} = 10^{-2}$ s^{-1} et $\dot{\lambda} = 10^{-3}$ s^{-1}, le PB est relativement peu sensible aux variations de vitesse de déformation. Pour la vitesse $\dot{\lambda} = 10^{-1}$ s^{-1}, la contrainte d'écoulement est plus élevée et la courbe présente un crochet dû à l'apparition d'une striction diffuse. On observe un plateau de contrainte correspondant à la propagation de la striction.

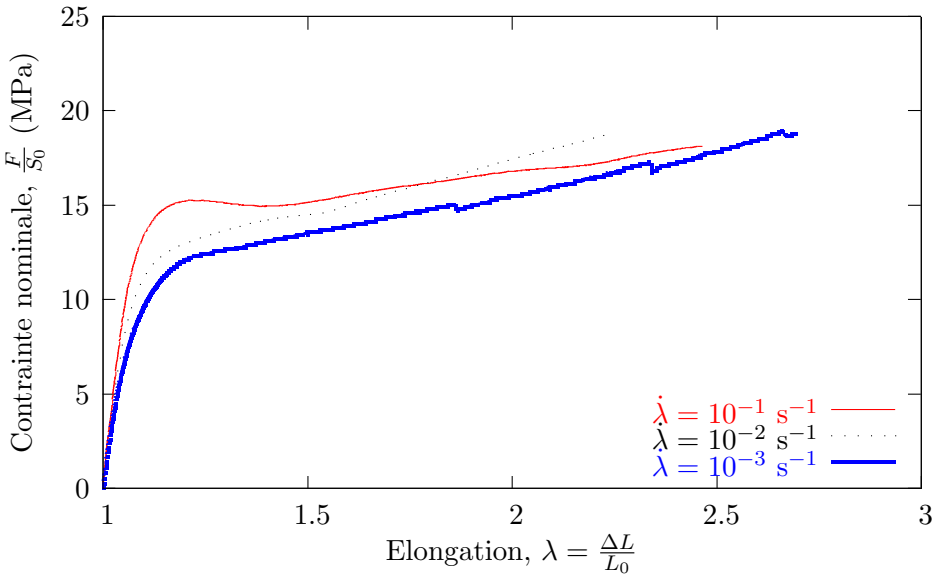
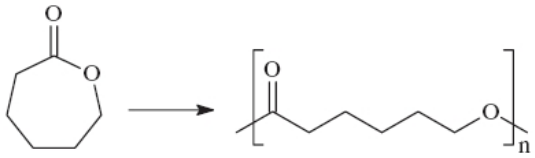


Fig. II.9 – Courbes de traction du PB20 pour différentes vitesses d'élongation ($T = 20$°C)

II.2 Poly(ϵ-caprolactone)

Le poly(ϵ-caprolactone) (PCL) est un polyester synthétisé par ouverture d'un cycle à 7 segments de lactone, l'ϵ-caprolactone :

Il existe plusieurs voies pour le polymériser : la polymérisation anionique, cationique



ou radicalaire, la catalyse de coordination (Stridsberg et al., 2002) et même la catalyse enzymatique (Uyama and Kobayashi, 2002).

Le PCL est reconnu comme un matériau biodégradable non-toxique. Sa haute perméabilité aux espèces de faible masse moléculaire, à la température du corps, et sa biocompatibilité en font un candidat prometteur pour les applications biomédicales comme la diffusion contrôlée de médicaments (Edlund and Albertsson, 2002). Le PCL se rencontre surtout dans les résines pour les revêtements de surface, les colles, les cuirs synthétiques et les étoffes. Il sert aussi pour les contreforts de chaussures, les attelles orthopédiques, les sacs complètement biodégradables, les sutures et de fibres (Funabashi et al., 2007). Il a la particularité d'être miscible avec de nombreux polymères. C'est pour cela qu'on le rencontre la plupart du temps en mélange avec d'autres polymères moins coûteux.

Le PCL étudié est commercialisé par ALDRICH CHEMICAL sous la référence 181609 Polycaprolactone (Tableau II.4) et se présente sous forme de granulés.

Masse volumique	ρ	1.145	g.cm^{-3}
Indice de fluidité	MFI	1.9	g/10min
Masse moléculaire moyenne en nombre	M_n	42.5	kg.mol^{-1}
Masse moléculaire moyenne en poids	M_w	65.0	kg.mol^{-1}
Indice de polydispersité	I	1.53	

Tab. II.4 – Caractéristiques des granulés

II.2.1 Matériau brut

II.2.1.1 Structure cristalline

En 1970, les travaux de Chatani *et al* (Chatani et al., 1970) et ceux de Bittiger *et al* (H. Bittiger et al., 1970) ont montré que la structure cristalline du PCL est orthorhombique avec un groupe d'espace $P2_12_12_1$. Par contre, ils sont en conflit sur le modèle de conformation de la chaîne au sein du cristal qui est en zigzag planaire pour Bittiger et en zigzag non-planaire pour Chatani. C'est vingt ans plus tard que les expériences de diffraction des électrons réalisées par Hu et Dorset (Hu and Dorset, 1990) ont montré que la conformation en zigzag non-planaire était la plus stable. Le motif de la maille de PCL est le monomère caprolactone. Les dimensions de la maille sont $a = 7.45\,\text{Å}$, $b = 4.98\,\text{Å}$ et $c = 17.05\,\text{Å}$. La Figure II.10 représente la position des atomes au sein de la maille cristalline. Elle a été obtenue par calcul *ab initio* à l'aide du logiciel VASP (Kresse and Hafner, 1993, Kresse and Hafner, 1994, Kresse and Furthmüller, 1993). Ce calcul, nous a permis de déterminer la position des atomes d'hydrogène la plus stable ce qui n'est pas possible par diffraction des électrons.

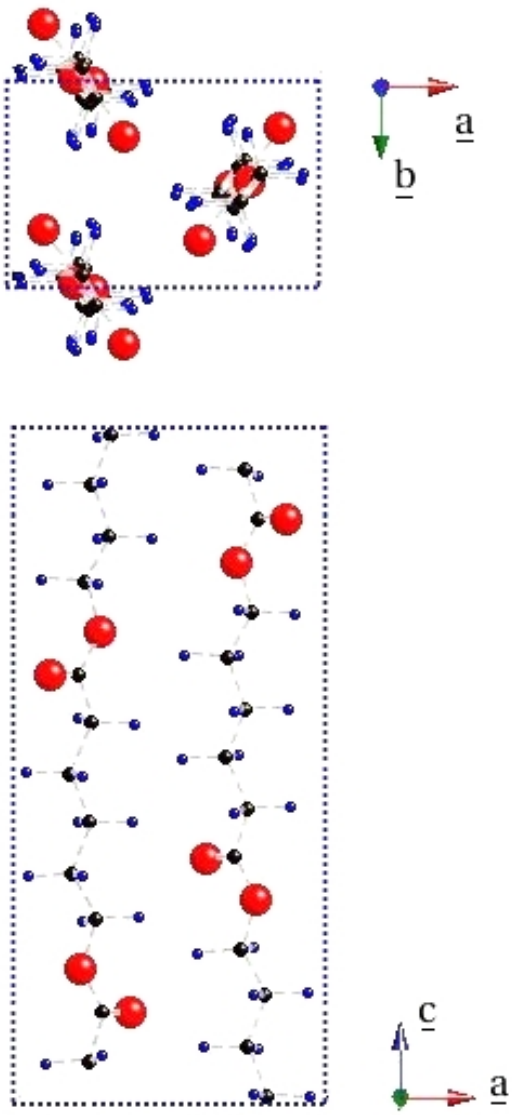


Fig. II.10 – Maille du cristal de poly(ϵ-caprolactone) obtenue par calcul *ab initio* ($T = 0K$)

II.2.1.2 Comportement thermique

Lors de cette étude DSC sur les granulés de PCL, nous avons utilisé le cycle suivant :

1. maintien à 150°C pendant 3 minutes pour éliminer le passé thermo-mécanique
2. refroidissement à 10°C.min^{-1} jusqu'à −40°C
3. maintien 1 minute pour stabiliser la température
4. chauffe à 10°C.min^{-1} jusqu'à 150°C

La température de fusion du PCL T_f est de 59°C (Figure II.11). Son enthalpie de fusion 100% cristallin ΔH_f^0 est de 135.9 J.g^{-1} (Balsamo et al., 2001). Le pic de cristallisation s'étale entre 5°C et 35°C. Cela signifie que lors du stockage à la température ambiante, le taux de cristallinité (χ) peut continuer à évoluer lentement avant de se stabiliser.

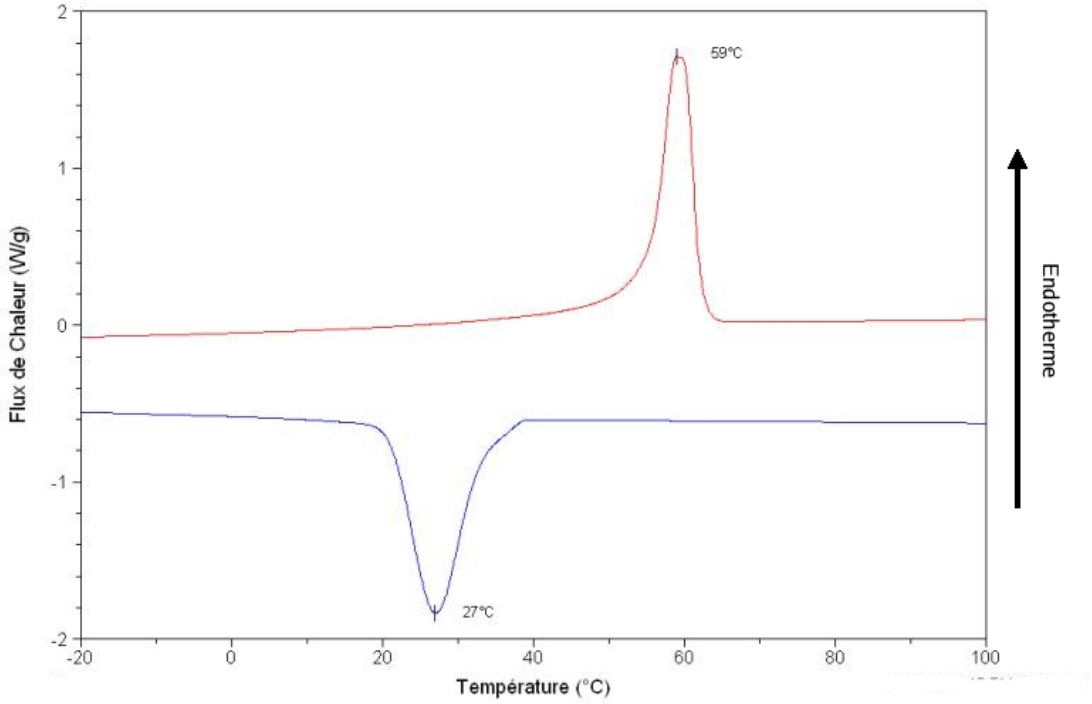


Fig. II.11 – Thermogramme DSC d'un granulé de PCL, ($\dot{\theta} = 10°\text{C.min}^{-1}$)

II.2.2 Élaboration

II.2.2.1 Mise en forme

L'élaboration des films se fait suivant le même procédé que pour le PB. Toutefois certaines difficultés (bulles, ...) nous ont amené à essayer plusieurs types de substrats et à rajouter une étape préliminaire de séchage des granulés. La mise en forme se décompose en quatre phases :

Phase 1 : Séchage sous vide, à $T = 22°\text{C}$ pendant une semaine

Phase 2 : Réalisation de préforme (plaque $100 \times 100 \times 2$ mm^3) par moulage sous la presse à $100°\text{C} = T_f + 50°\text{C}$. Montée en pression progressive et décharge partielle cyclique jusqu'à 100 bars pendant 2 min.

Phase 3 : Réalisation des films d'épaisseur $e \approx 100\,\mu$m par moulage sous presse à $T = T_f + 50 = 110°\text{C}$. Mise en pression progressive et alternée jusqu'à 100 bars pendant 2 min.

Phase 4 : Cristallisation isotherme.

II.2.2.2 Cristallisation

Puisque la cristallisation est favorable à la température ambiante, il est nécessaire de cristalliser totalement le PCL pour qu'il soit stable dans le temps. Pour atteindre, le taux de cristallinité maximum dans un temps raisonnable, on réalise une cristallisation isotherme à $T_c = 27°\text{C}$ pendant 10 minutes. La température de cristallisation T_c positionnée au sommet du pic de cristallisation, correspond à une combinaison optimale entre germination et croissance. L'échantillon maintenu à l'état fondu à la température de $110°\text{C} = T_f + 50°\text{C}$ pendant 10

minutes et ensuite trempé dans l'eau à $T_c = 27°C$ pendant 10 minutes. Les films ainsi obtenus seront désignés par l'abréviation PCL110.

On ne sait pas réaliser une trempe suivie d'un stockage des films hors du pic de cristallisation, à des températures inférieures à 0°C. On ne peut donc pas figer la texture cristalline comme pour le PB. Pour changer la taille des sphérolites, on a diminué de 20°C la température de maintien au fondu, soit $T_1 = 90°C$, en conservant le même temps de maintien. Ce traitement a pour but de conserver une partie des germes issus de la texture antérieure afin d'augmenter la densité globale de germes et diminuer ainsi le diamètre moyen des sphérolites. Les films obtenus seront désignés par l'abréviation PCL90.

II.2.2.3 Choix du substrat

Le papier sulfurisé a tendance à brunir et à dégazer pendant la phase de maintien à l'état fondu créant des bulles. De plus lors de la trempe à l'eau, le papier sulfurisé se gondole et entraîne la déformation des films de PCL avec une hétérogénéité d'épaisseur. Les différents substrats testés lors des phases 2 et 3 sont classés qualitativement suivant : la densité de bulles visibles à l'oeil nu, l'état de surface, et l'adhésion.

Substrat	Densité de bulles	Etat de surface	Adhésion
Papier sulfurisé	−	−−	++
Feuille de Téflon	++	−	++
Plaque en inox polie	++	++	−−
Plaque revêtu de Téflon	++	++	+

Tab. II.5 – Classification des substrats : (++) répond parfaitement au critère, (+) réponse admissible, (−) réponse insatisfaisante, (−−) ne répond pas au critère

Au vu des critères, le substrat retenu fût la plaque d'aluminium revêtu de Téflon fabriqué chez ISOFLON. La légère adhésion de ces plaques avec le polymère permet de garder le film collé entre l'étape de moulage (phase 2) et l'étape de recristallisation (phase 3). Ceci permet d'éviter la formation de poches d'air à l'interface substrat/film, lors du maintien à l'état fondu (phase 4).

II.2.3 Caractérisation des films

II.2.3.1 Propriétés physiques

Les propriétés de chaque échantillon sont quasiment identiques (Tableau II.6). Le taux de cristallinité et la température de fusion sont mesurés par DSC (DIAMOND PERKIN-ELMER) à une vitesse de $10°C.min^{-1}$. La température de relaxation principale T_α est mesurée par DMA (RSA3 de TA INSTRUMENTS) pour une fréquence de 1 Hz.

II.2.3.2 Microstructure

Le diamètre moyen des sphérolites est mesuré sur les sphérolites nucléés à la surface, à partir des images de microscopie à force atomique. L'épaisseur des lamelles n'a pas pu être mesurée car elles ont une dimension inférieure à la résolution latérale de l'AFM (≈ 10 nm).

Les zones noires que l'on observe sur l'image AFM hauteur (Figure II.12a) ne correspondent pas à de la phase amorphe inter-sphérolitique, mais aux zones les plus basses.

Nom	$\varnothing$ (μm)	χ (%)	T_f (°C)	T_α (°C)
PCL110	10	58 ± 1	62 ± 1	-55 ± 1
PCL90	5	58 ± 1	63 ± 1	-55 ± 1

Tab. II.6 – Caractéristiques physiques des films de PCL

En effet, le contraste choisi permet d'observer les détails au niveau des altitudes élevées. Il a été vérifié que les sphérolites se touchent.

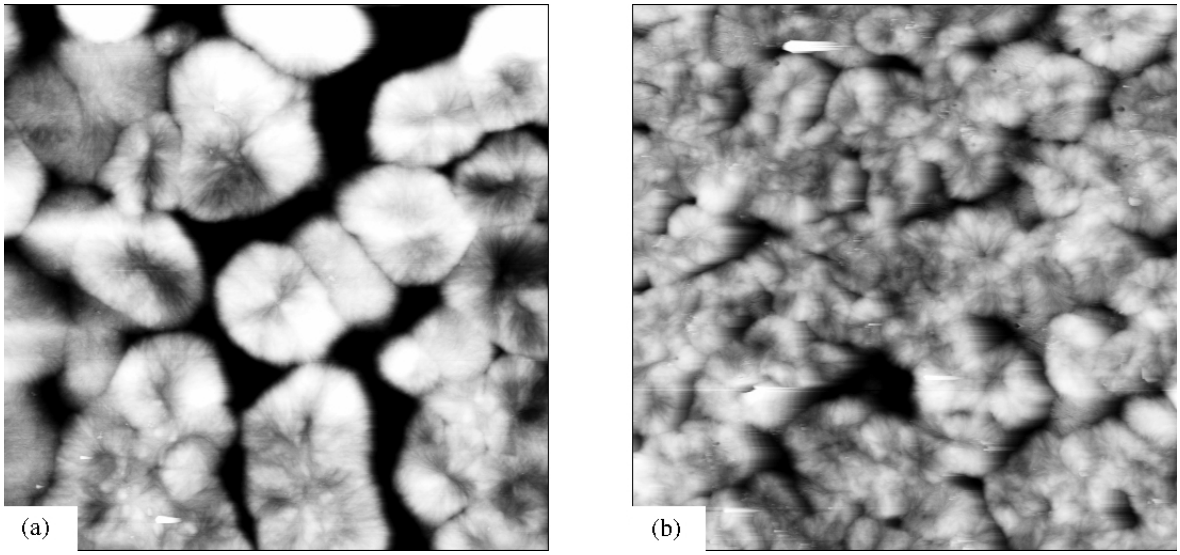


Fig. II.12 – Images AFM en mode hauteur, 50×50 μm ($z_{range} = 1$ μm). (a) film de PCL110, (b) film de PCL90

Les sphérolites sur les films de PCL90 sont plus petits que ceux du PCL110, avec des frontières moins bien définies (Figure II.12b). Le contraste noir, au niveau des cœurs des sphérolites, révèle une nucléation légèrement en dessous de la surface. L'effet de diminution de diamètre escompté par l'abaissement de la température de maintien à l'état fondu est relativement faible.

II.2.3.3 Comportement mécanique

Le comportement mécanique des films PCL90 et celui des films de PCL110 sont identiques. Nous ne présenterons que les courbes de traction du PCL110. Comme le révèle la figure II.13, la vitesse influence l'allure du plateau. Il est de plus en plus accidenté aux vitesses élevées, la striction se propage par à-coup. A la vitesse de 10^{-1} s^{-1} des oscillations sont observées lors du durcissement.

Lorsque l'on observe de plus près le crochet de traction (Figure II.14), on constate une nette influence de la vitesse sur la contrainte d'écoulement et l'apparition de la striction.

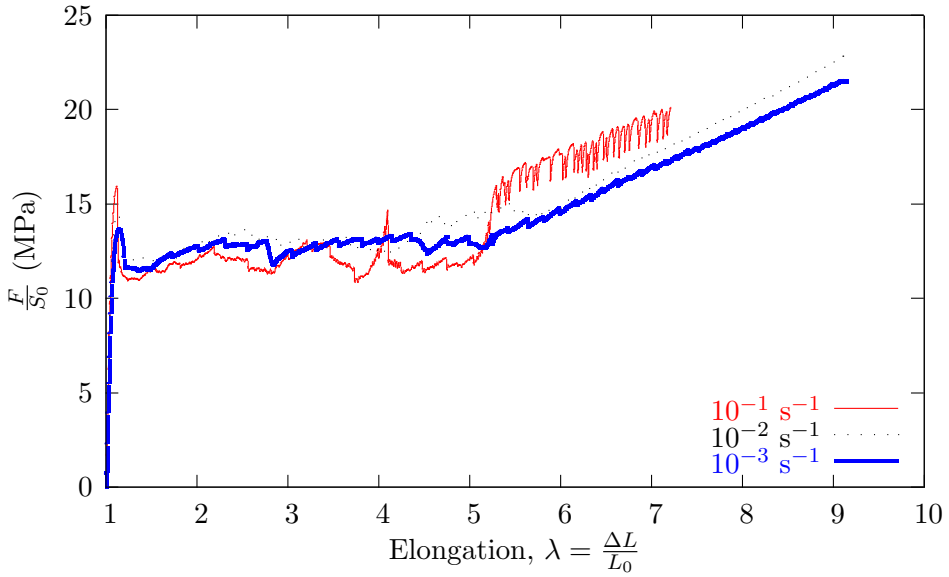


Fig. II.13 – Courbes de traction du PCL110 à différentes vitesses d'élongation ($T = 20°C$)

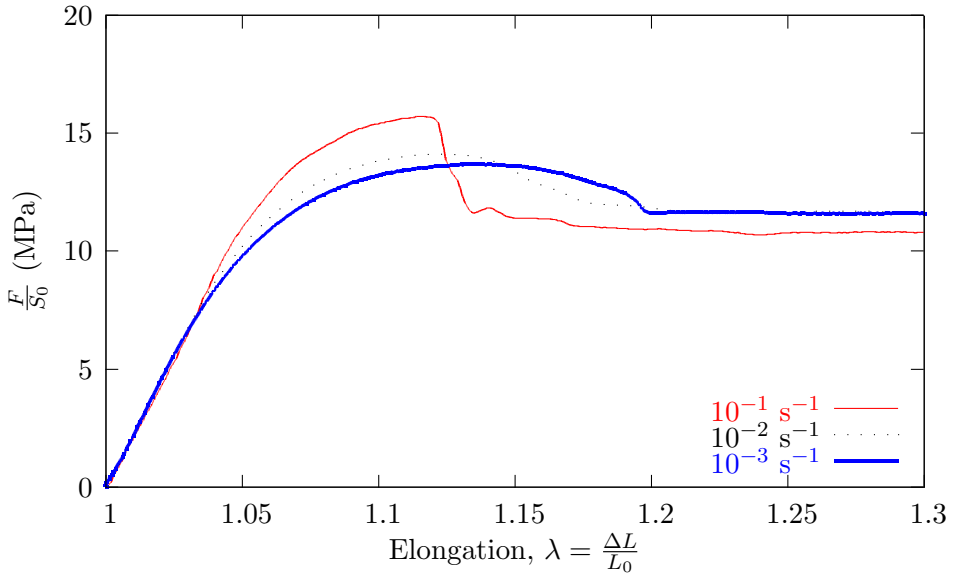
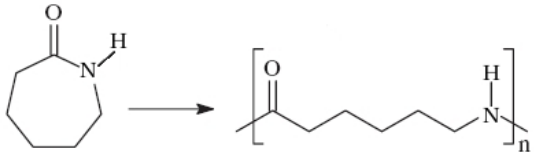


Fig. II.14 – Comportement au seuil d'écoulement du PCL110 pour différentes vitesses d'élongation ($T = 20°C$)

II.3 Polyamide 6

Le polyamide 6 (PA6) est synthétisé par polymérisation par ouverture d'un cycle à 7 segments de lactame, le caprolactame. Si on remplace le groupement NH du caprolactame par un oxygène, on obtient le ϵ-caprolactone.



Le PA6 étudié se présente sous forme de films d'épaisseur 80 μm qui ont été extrudés à partir de l'état fondu à 260°C par une filière plate et refroidis sur un rouleau thermostaté à 100°C. Des agents nucléants ont été utilisés pour favoriser la nucléation en sortie de filière. Le matériau de base est produit par la société DSM, commercialisé sous le nom AKULON (Tableau II.7).

Masse volumique	ρ	1.130	g.cm^{-3}
Masse moléculaire moyenne en nombre	M_n	40	kg.mol^{-1}
Masse moléculaire moyenne en poids	M_w	20	kg.mol^{-1}
Indice de polydispersité	I	2.0	

Tab. II.7 – Caractéristiques de l'AKULON (Penel-Pierron, 1998)

II.3.1 Structures cristallines

Phase	α	γ	β
Maille	monoclinique	monoclinique	hexagonale 2D (mésomorphe)
a (en Å)	8.2 ± 0.1	4.78 ± 0.05	4.75 ± 0.05
b (en Å)	9.62 ± 0.06	9.33 ± 0.05	4.75 ± 0.05
c (en Å)	17.3 ± 0.1	16.9 ± 0.1	–
γ (en °)	114 ± 1	121 ± 1	120
Plan contenant les liaisons H	(1 0 0)	(0 1 0)	–
Densité ρ (en g.cm^{-3})	1.23 ± 0.02	1.18 ± 0.02	1.14 ± 0.02
Température de fusion T_f (en °C)	218	212	$150 - 190$

Tab. II.8 – Récapitulatif des structures cristallines du polyamide 6 (Monasse, 1987)

La particularité du polyamide 6 est la présence des liaisons hydrogène entre l'oxygène du groupe carbonyle CO et l'hydrogène du groupe amine NH. Le polyamide 6 possède trois

phases cristallines que l'on peut classer suivant la direction des liaisons hydrogènes (Tableau II.8).

Les phases α et γ sont stables thermodynamiquement et s'obtiennent à partir du fondu. La phase α (Brill, 1943, Holmes et al., 1955, Malta et al., 1979, Salem et al., 1987, Salem and Weigmann, 1989, Murthy and Minor, 1991) (Figure II.15) est la plus stable et s'obtient par un refroidissement lent, par un recuit des autres phases ou par un traitement au phénol (Hoashi and Andrews, 1972, Lewis and Ward, 1980, Lewis and Ward, 1981).

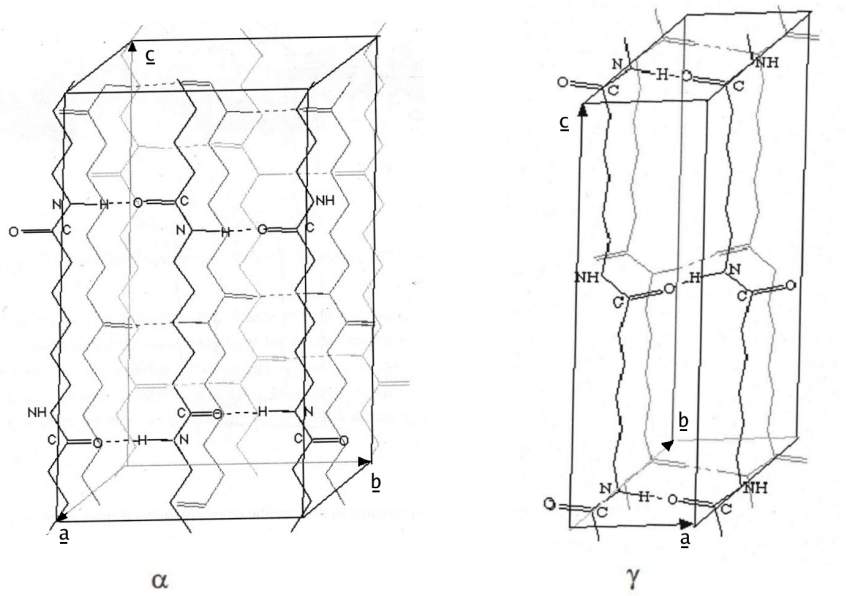


Fig. II.15 – Représentation schématique des structures : α (Holmes et al., 1955) ; β (Arimoto et al., 1965)

La phase γ (Kinoshita, 1959, Arimoto et al., 1965) est obtenue par un refroidissement plus rapide ou en utilisant un traitement à l'iode. La grande différence entre les phases α et γ se situe au niveau de la conformation de la chaîne au niveau du groupe amide NH : elle est « trans » dans la phase α et « gauche » dans la phase γ avec un angle de torsion de 67° (Figure II.16). Ce changement de conformation induit une diminution du paramètre de maille c de la phase γ par rapport à la phase α.

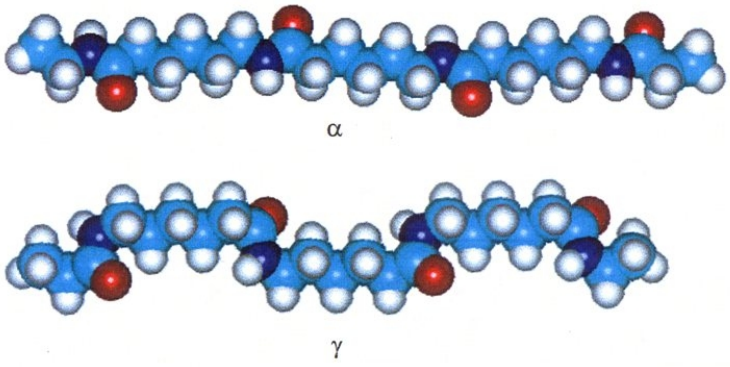


Fig. II.16 – Conformation des chaînes dans la phase α et γ

La troisième phase β s'obtient en trempant le matériau depuis le fondu. Elle est métastable et se transforme en phase α par recuit ou par étirage. Holmes, Bunn et Smith (Holmes et al., 1955) ont évoqué les premiers une structure instable. Il existe une grande variété de structure β dans la littérature (Roldan and Kaufman, 1963, Illers, 1972, Parker and Lindenmeyer, 1977, Stepaniak et al., 1979). On peut retenir le caractère mésomorphe de cette phase (Ziabicki, 1959, Auriemma et al., 1997). Ziabicki (Ziabicki, 1959) fût le premier à introduire la notion de phase β mésomorphe et proposa un arrangement parallèle des chaînes, où les liaisons hydrogènes s'orientent aléatoirement (Figure II.17).

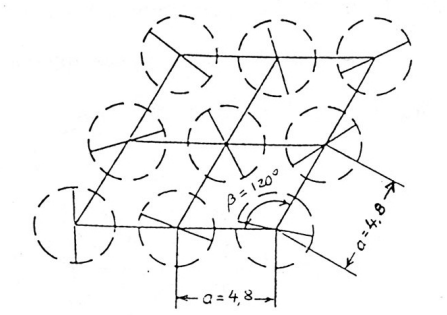


Fig. II.17 – Structure β selon Ziabicki (Ziabicki, 1959)

II.3.2 Caractérisation des films

II.3.2.1 Propriétés physiques

Les différentes propriétés des films extrudés de PA6, d'épaisseur 80 μm, sont regroupées dans le tableau II.9.

Diamètres de sphérolites	3 μm
Température de transition vitreuse T_g	28 ± 3°C
Taux de cristallinité χ	$38 \pm 1\%$
Fraction volumique de α	$15 \pm 2\%$
Fraction volumique de β	$61 \pm 2\%$
Fraction volumique de γ	$24 \pm 2\%$
Taux d'humidité ϕ	6%

Tab. II.9 – Caractéristiques physiques des films de PA6

La fraction volumique de chaque phase cristalline, a été déterminée par micro-spectroscopie Raman (Ferreiro et al., 2004). Le taux de cristallinité globale et la température de transition vitreuse ont été déterminés par DSC (Figure II.18) (DIAMOND PERKIN-ELMER). Le thermogramme de la figure II.18 représente l'évolution de la capacité calorifique du matériau lors de la chauffe depuis 0°C jusqu'à 250°C à la vitesse de 10°C.min^{-1}. On observe un exotherme juste avant le pic de fusion à 223°C correspondant à la cristallisation en phase α de la phase γ. Le large endotherme entre 50 et 150°C correspond au départ de l'eau absorbée par le PA6. L'exotherme de transformation de $\beta \rightarrow \alpha$ normalement situé, entre 100 et 150°C est masqué par la vaporisation de l'eau.

En effet, des molécules d'eau peuvent se substituer aux liaisons hydrogène *inter*-chaînes de la phase amorphe ce qui entraîne une grande sensibilité du PA6 à l'humidité. Cela nécessite

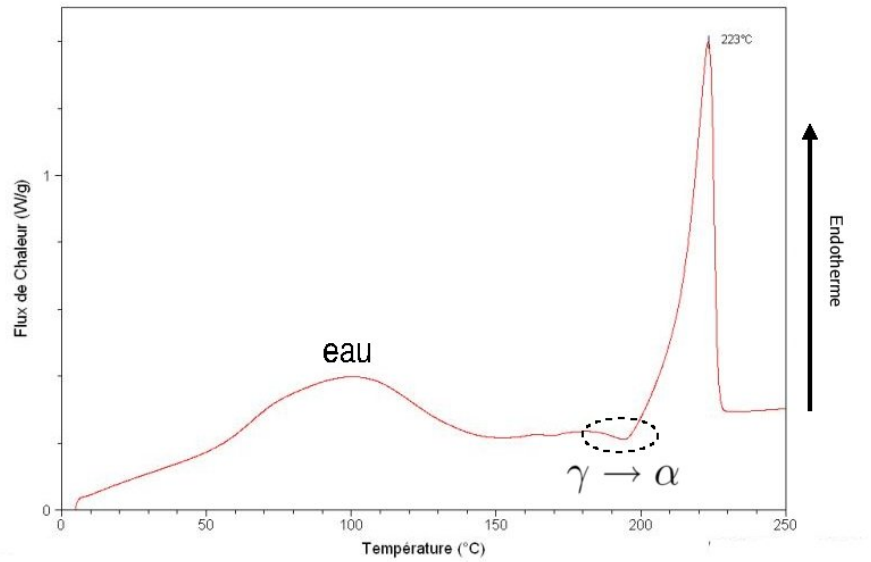


Fig. II.18 – Thermogramme DSC d'un film de PA6, ($\dot{\theta} = 10°\text{C.min}^{-1}$)

le contrôle du taux d'humidité qui a été déterminé par mesure de reprise de masse sur des échantillons secs. Pour pouvoir réaliser les essais mécaniques et les observations AFM *in situ*, il est nécessaire de stabiliser le matériau en taux d'humidité. Les films de polyamide 6 de l'étude, conservés à la température ambiante ont un taux d'humidité massique à saturation de 6% en poids (Ferreiro, 1999).

II.3.2.2 Microstructure

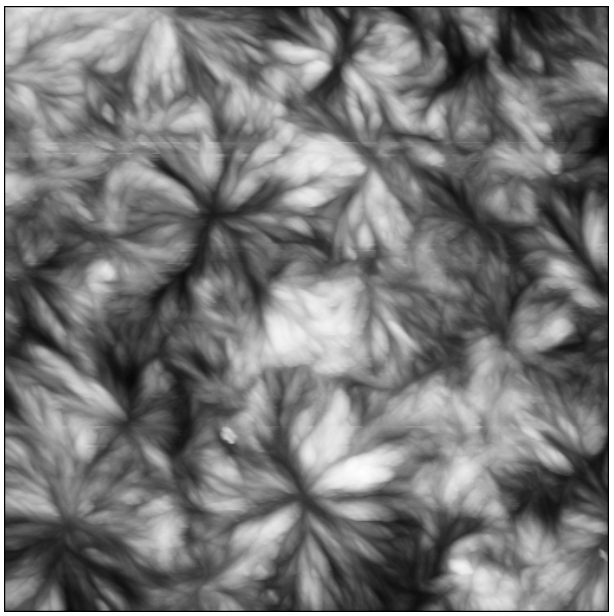


Fig. II.19 – Image AFM en mode hauteur d'un film de PA6, 8×8 μm ($z_{range} = 500$ nm)

La présence d'agent nucléant et la grande vitesse de refroidissement sont à l'origine de la structure à petits sphérolites ($\varnothing \approx 3$ μm) des films extrudés de PA6 (Figure II.19). La

distribution de taille des sphérolites est très uniforme ce qui est un signe de nucléation spontanée. La zone noire au centre des sphérolites les mieux définis, nous indique que la nucléation se produit légèrement en-dessous de la surface. Les frontières des sphérolites sont très mal définies ce qui peut être expliqué par une forte proportion de phase amorphe entre les sphérolites ou plus probablement par une nucléation des sphérolites en-dessous de la surface.

II.3.2.3 Comportement mécanique

La striction dans le PA6 est diffuse comme le montre le seuil d'écoulement relativement plat sur les courbes de traction de la figure II.20. La vitesse a une influence sur tout le domaine de déformation. Par contre, elle a peu d'influence sur la pente du durcissement aux élongations $\lambda > 3$.

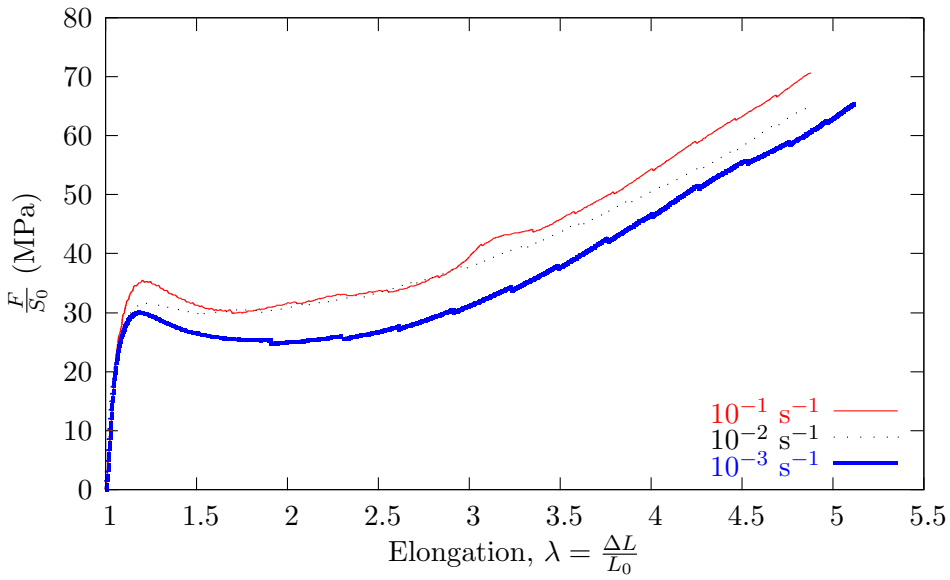


Fig. II.20 – Courbes de traction du PA6 pour différentes vitesses d'allongement ($T = 20°C$)

II.4 Conclusion

La vitesse de refroidissement lors de la cristallisation est très importante car elle contrôle la nucléation et la croissance des cristaux dans les trois matériaux. Il ressort que plus elle est rapide plus :

- les sphérolites sont petits et de taille homogène ;
- les lamelles sont fines ;
- le taux de cristallinité est faible.

Le PB a été mis en œuvre dans le but d'élargir l'éventail des morphologies cristallines. Cela nous permettra d'évaluer l'influence des paramètres structuraux, sur le comportement mécanique, et sur les mécanismes élémentaires de déformation ; bien qu'il soit souvent difficile de décorréler l'effet de chaque paramètre structural car ceux-ci évoluent simultanément avec la vitesse de cristallisation. On gardera à l'esprit qu'il existe un certain nombre de paramètres structuraux que nous ne savons pas ou difficilement mesurer pour l'instant et qui eux aussi varient avec la vitesse de cristallisation comme la densité de molécules liantes et la fraction de phase amorphe liée...

Les trois matériaux de l'étude

- PA6 ($T_g \approx 25°C$, $T_f \approx 220°C$)
- PB ($T_g \approx -20°C$, $T_f \approx 125°C$)
- PCL ($T_g \approx -55°C$, $T_f \approx 62°C$)

permettent de couvrir une plage de polymères semi-cristallins ayant une phase amorphe caoutchoutique ou rigide à la température ambiante. Ceci nous permettra de voir s'il existe des points communs liés à la morphologie sphérolitique.

Références

Arimoto, H., Ishibashi, M., and Hirai, M. (1965). Crystal structure of the γ form of nylon 6. *J.Polym.Sci.Part A*, 3 :317–26.

Auriemma, F., Petraccone, V., Parravicini, L., and Corradini, P. (1997). Mesomorphic forme (β) of nylon 6. *Macromolecules*, 30 :7554–9.

Balsamo, V., Calzadilla, N., Mora, G., and Müller, A. (2001). Thermal characterization of polycarbonate/polycaprolactone blends. *J.Polym.Sci.*, B39 :771–85.

Boor, J. J. and Youngman, E. (1964). Polymorphism in poly-1-butene : Apparent direct formation of modification i. *J.Polym.Sci. Part B : Polym. Lett.*, 2 :903–7.

Brill, R. (1943). über beziehungen zwischen der struktur der polyamide und der des seidenfibroins. *Z.Phys.Chem.*, B53 :61–74.

Castelein, G. (1996). *Etude par Microscopie à Force Atomique de la Morphologie de surface de Polymères Semi-Cristallins Déformés : le Polypropylène Isotactique*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Chatani, Y., Okita, Y., Tadokoro, H., and Yamashita, Y. (1970). Structural studies of polyesters. iii. crystal structure of poly(ϵ-caprolactone). *Polymer Journal*, 1 :555–62.

Cojazzi, C., Malta, V., Celotti, G., and Zanetti, R. (1976). Crystal structure of form iii of isotactic poly-1-butene. *Die Makromol.Chem.*, 177 :915–26.

Danusso, F. and Gianotti, G. (1963). The three polymorphs of isotactic polybutene-1 : Dilatometric and thermodynamic fusion properties. *Die Makromol.Chem.*, 61 :139–56.

Edlund, U. and Albertsson, A. (2002). *Degradable aliphactic polyesters*, volume 157, chapter Degradable polymer microspheres for controlled drug delivery. Springer.

Ferreiro, V. (1999). *Etude par Microscopie à force atomique des mécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins à liaisons hydrogène*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Ferreiro, V., Depecker, C., Laureyns, J., and Coulon, G. (2004). Structures and morphologies of cast and plastically strained polyamide 6 films as evidenced by confocal raman microspectroscopy and atomic force microscopy. *Polymer*, 45 :6013–26.

Funabashi, M., Ninomiya, F., and Kunioka, M. (2007). Biodegradation of polycaprolactone powders proposed as reference test materials for international standard of biodegradation evaluation method. *J.Polym.Environ.*, 15 :7.

H. Bittiger, H., Marchessault, R., and Niegisch, W. (1970). Crystal structure of poly(ϵ-caprolactone). *Acta Crystallography*, B26 :1923–27.

Hoashi, K. and Andrews, R. (1972). Morphological changes in nylon 6 and effect on maechanical properties. ii. dynamic mechanical properties. *J.Polym.Sci.Part C*, 38 :387–404.

Holmes, D., Bunn, C., and Smith, D. (1955). The crystal structure of polycaproamide : Nylon 6. *J.Polym.Sci*, 17 :159–77.

Hu, H. and Dorset, D. (1990). Crystal structure of poly(ϵ-caprolactone). *Macromolecules*, 23 :4604–7.

Illers, K. (1972). Untersuchungen über die gamma-struktur in unverstrecktem und verstrecktem 6-polyamid. *Makromol.Chem.*, 158 :285–311.

Kinoshita, Y. (1959). An investigation of the structure of polyamide series. *Makromol.Chem.*, 33 :1–20.

Kresse, G. and Furthmüller, J. (1993). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys.Rev.*, B54 :11169–86.

Kresse, G. and Hafner, J. (1993). *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys.Rev.*, B47 :558–61.

Kresse, G. and Hafner, J. (1994). *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys.Rev.*, B49 :14251–71.

Lewis, E. and Ward, I. (1980). Anisotropic mechanical properties of drawn nylon 6. i. the α phase. *J.Macromol.Sci.Phys.*, B18 :1–46.

Lewis, E. and Ward, I. (1981). Anisotropic mechanical properties of drawn nylon 6. ii. the γ phase. *J.Macromol.Sci.Phys.*, B19 :75–107.

Malta, V., Cojazzi, G., Fichera, A., Ajo, D., and Zannetti, R. (1979). A re-examination of the crystal structure and molecular packing of α-nylon 6. *Eur.Polym.J.*, 15 :765–70.

Miller, R. and Holland, V. (1964). On transformations in isotactic polybutene-1. *Polym.lett.*, 2 :519–21.

Monasse, B. (1987). *Etude des cinétiques de cristallisation de polyoléfines. Influence sur les structures et les morphologies.* Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I.

Murthy, N. and Minor, H. (1991). A discussion of the structural changes in nylon 6 and comments on salem and weigmann's paper. *Polym.Com.*, 32 :297–300.

Natta, G., Corradini, P., and Bassi, I. (1956). Vorläufige mitteilung : über die kristallstruktur des isotaktischen poly-α-butens. *Makromol.Chem.*, 21 :240–4.

Natta, G., Corradini, P., and Bassi, I. (1960). Crystal structure of isotactic poly-α-butene. *Nuovo cimento Suppl.*, pages 52–67.

Natta, G., Pino, P., Corradini, P., Danusso, F., Mantica, E., Mazzanti, G., and Moraglio, G. (1955). Crystalline high polymers of α-olefins. *J.Amer.Chem.Soc.*, 77 :1708–10.

Parker, J. and Lindenmeyer, P. (1977). On the crystal structure on nylon 6. *J.Apll.Polym.*, 21 :821–37.

Penel-Pierron, L. (1998). *Transition de phase induite par déformation dans les polymères à liaisons hydrogène : cas des copolymères à éthylène/alcoll vinylique et du polyamide 6.* Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Roldan, L. and Kaufman, H. (1963). Crystallization of nylon 6. *J.Poly.Sci.*, 1 :603–8.

Rubin, I. (1964). Relative stabilities of polymorphs of polybutene-1 obtained from the melt. *J. of Polym. Sci. Part B : Polym. Lett.*, 2 :747–49.

Salem, D., Moore, R., and Weigmann, H. (1987). Macromolecular order in spin-oriented nylon 6 (polycaproamide) fibers. *J.Polym.Sci.Phys.*, 25 :567–89.

Salem, D. and Weigmann, H. (1989). Further discussion of the crystal structures of nylon 6. *Polym.Com.*, 30 :36–8.

Schaffhauser, R. (1967). On the nature of the form ii to from i transformation in isotactic polybutene-1. *J.Polym.Sci. Part B : Polymer Letters*, 5 :839–41.

Schultz, J. (1969). Transient effects in the crystallization of polyethylene. *J.Polym.Sci.*, A2 :821–27.

Stepaniak, R., Garton, A., Carlsson, D., and Wiles, D. (1979). An examination of the crystal structures present in nylon 6 fibers. *J.Polym.Sci. Part B :Polym.Phys.*, 17 :987–99.

Stridsberg, K., Ryner, M., and Albertsson, A. (2002). *Degradable aliphactic polyesters*, volume 157, chapter Controlled ring-opring polymerization : polymers with designed architecture. Springer.

Thomas, C. (2006). *Microscopie à force atomique* in situ *et nanomécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins.* Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Turner-Jones, A. (1963). Polybutene-1 - type ii crystalline form. *Polym.Lett.*, 1 :455–6.

Uyama, H. and Kobayashi, S. (2002). Enzyme-catalysed polymerisation to fonctional polymers. *J.Mol.Cat.B.*, 117 :19–20.

Voito, T. (2000). *Etude par Microscopie à Force Atomique des Mécanismes de Plasticité dans le Polypropylène Isotactique* β. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Weynant, E. (1981). *La déformation plastique et la transformation de phase cristalline II* $\rightarrow$ *I du polybutène 1 isotatique.* Thèse de doctorat, INSA Lyon et Université de Claude Bernard-Lyon I.

Ziabicki, V. (1959). über die mesomorphe β form von polycapronamid und ihre umwandlung in die kristalline form α. *Koiloid Z.*, 167 :132–41.

Chapitre -III-

Observations de la déformation par AFM *in situ*

Table des Matières

III.1 Déroulement d'une expérience « *in situ* » 52
III.1.1 Dispositif de traction *in-situ* 52
III.1.2 Conditions expérimentales 53
III.1.3 Mesure de la déformation 54
III.2 Le poly(ϵ-caprolactone) 54
III.2.1 Déformation d'un agrégat de sphérolites 54
III.2.2 Mécanismes de déformation 59
III.3 Le polybutène 62
III.3.1 Film de polybutène à gros sphérolites ($\varnothing = 200$ μm) 62
III.3.2 Film de polybutène à petits sphérolites ($\varnothing = 20$ μm) 67
III.4 Le polyamide 6 68
III.4.1 Mécanismes de déformation avant la striction 68
III.4.2 Mécanismes de déformation au cours de la striction 70
III.5 Discussion 72
III.5.1 Transformation fibrillaire 72
III.5.2 Remarques sur les effets de la fragmentation 72
III.5.3 Analogie avec les matériaux composites 73
III.6 Conclusion 74

III.1 Déroulement d'une expérience « *in situ* »

III.1.1 Dispositif de traction *in-situ*

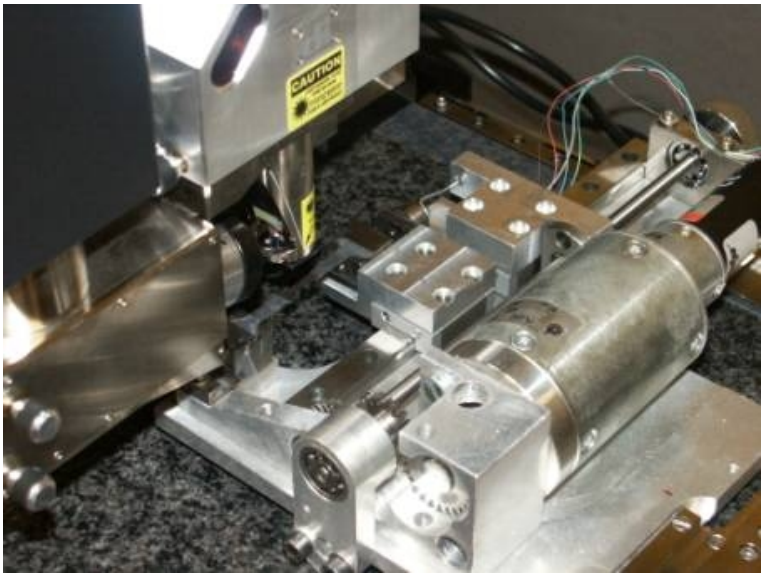


Fig. III.1 – Machine de traction *in situ* placé dans le microscope

La machine de traction, développée au laboratoire, est posée sur le marbre du microscope Dimension 3100 de Digital Instruments (Figure III.1). La machine est constituée d'une plaque support, d'un moteur électrique, d'engrenages, d'une vis à billes, d'un mors fixe, d'un mors mobile, d'une glissière et d'une cellule de force de 50 N (Figure III.2). La plaque support peut être déplacée dans le plan du marbre par deux axes motorisés du microscope, équipés chacun d'un capteur de position, pour choisir la zone à imager. Le déplacement du mors mobile est assuré par le système moto-réducteur {moteur+engrenages+vis à billes}. La gamme de vitesse de déplacement s'étend de 0.2 à 240 mm/min.

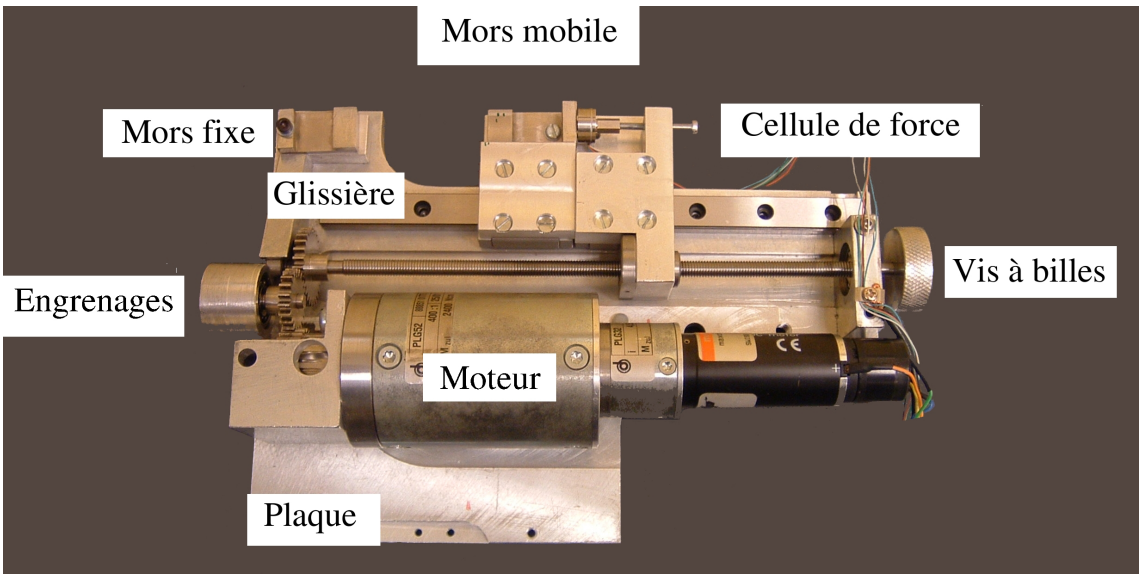


Fig. III.2 – Machine de traction *in situ*

L'avantage principal de la machine de traction *in situ* est le suivi d'une même zone au cours de la déformation pour établir une chronologie des mécanismes de déformation. Garder l'échantillon sous tension permet de limiter la recouvrance des modifications structurales, pouvant être induites lors de la phase de déchargement dans le cas d'études *ex situ*, comme la fermeture de cavités.

III.1.2 Conditions expérimentales

Les images sont obtenues en mode intermittent (Tapping Mode^{TM}) (Annexe A). Les micro-leviers Nanosensors (type BCL) ont une constante de raideur de 48 N.m^{-1} et des dimensions $225 \times 38 \times 7$ μm^3. La pointe est de forme pyramidale, avec un rayon de courbure de 10 nm. L'amplitude libre d'oscillation du levier (A_{res}) est de 50 à 80 nm, sa fréquence de résonance est 190 kHz et le facteur de qualité est de 600. La fréquence de travail imposée est inférieure de 300 Hz à la fréquence de résonance. Les images présentées dans ce chapitre sont de trois types :

Image hauteur : contraste topographique lié aux variations de hauteur.

Image amplitude : contraste lié aux variations de pente de la surface.

Image phase : contraste lié aux variations de propriétés mécaniques.

L'annexe A rappelle le principe de la microscopie à force atomique ainsi que les différents contrastes et traitements d'images. Les images hauteurs subissent toutes un traitement de *Plan Fit* d'ordre 1 pour s'affranchir du défaut d'inclinaison de la surface. La donnée de z_{range} en légende des images hauteurs indique le contraste choisi. Sa valeur correspond à l'altitude entre les zones blanches et les noires.

Les éprouvettes sont découpées à l'aide d'un emporte pièce, de forme rectangulaire à une section centrale légèrement affaiblie (Annexe B). La géométrie des éprouvettes est choisie dans le but de localiser les mécanismes de déformation dans la zone d'observation sans pour autant accentuer le taux de triaxialité.

Puisque le temps d'acquisition d'un pixel est de l'ordre de 4 ms et qu'une image est un carré de 512 pixels de côté, il faut plus de 17 minutes pour obtenir une image AFM. Il n'est donc pas possible de suivre une zone en temps réel, car la microstructure doit être fixe par rapport au microscope. Par conséquent les images sont prises après relaxation (Figure III.3). C'est pour cela que chaque incrément d'allongement se compose d'une phase de charge ($t < t_1$), d'une phase de relaxation ($t_1 < t < t_2$) et d'une phase d'acquisition, où la force est quasi constante ($t > t_2$).

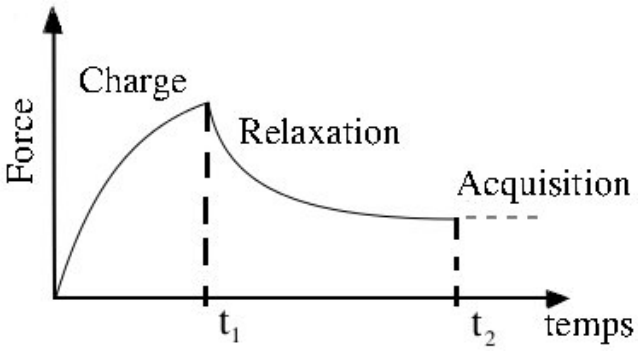


Fig. III.3 – Evolution de la force et de l'allongement au cours du temps lors d'un essai *in situ*

III.1.3 Mesure de la déformation

Lors d'un essai *in situ*, la déformation ($\frac{\Delta L}{L_0}$) est calculée à partir de la longueur L de l'échantillon. Toutefois cette technique ne permet pas d'avoir une mesure locale de la déformation, élément essentiel lors de l'apparition d'une striction.

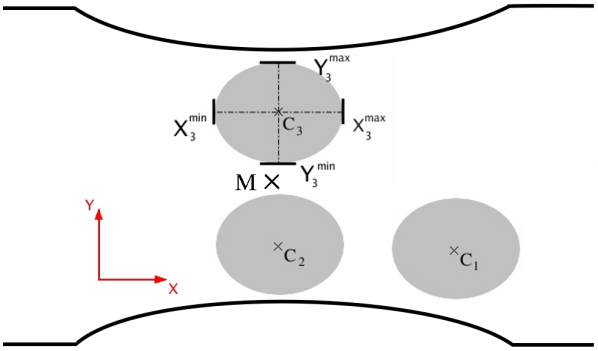


Fig. III.4 – Système de marquage de l'éprouvette

Un système de trois taches a été marqué sur l'éprouvette autour du point M correspondant à la zone d'observation (Figure III.4). Les dimensions du marquage sont du même ordre de grandeur, que celui utilisé par le système d'extensométrie optique utilisé pour les essais de traction (Vidéo Traction, Annexe C). La déformation ε^i de chaque tache i ainsi que la déformation longitudinale ε_{xx} et transversale ε_{yy} du système de taches sont calculées à partir des coordonnées $\left\{X_i^{max}, X_i^{min}, Y_i^{max}, Y_i^{min}\right\}$ de chaque tache i. Ces coordonnées correspondent aux valeurs du déplacement des axes motorisés du microscope lorsque le viseur de la caméra optique est placé sur les extrémités de la tache i.

A cause du rotulage au niveau de l'encastrement entre les axes motorisés et la plaque support de la machine, l'incertitude absolue sur la mesure des coordonnées $\left\{X_i^{max}, X_i^{min}, Y_i^{max}, Y_i^{min}\right\}$ est de $0,1$ mm. Ceci entraîne une incertitude absolue $\Delta\epsilon$ de 10 % sur la déformation d'une tâche de diamètre initiale 2 mm et une incertitude absolue équivalente pour la mesure de la déformation du système à trois taches. Cette technique nous a permis de vérifier que la déformation au niveau de l'épaulement de striction n'évolue qu'au passage de la striction.

Puisque cette tentative n'est pas assez précise, les taux de déformations adjoints aux images seront les allongements relatifs $\Delta L/L_0$. Nous gardons tous de même à l'esprit que ces mesures n'ont de sens que pour un état homogène de déformation.

III.2 Le poly(ϵ-caprolactone)

III.2.1 Déformation d'un agrégat de sphérolites

Les figures III.5 à III.7 montrent l'évolution d'un agrégat de sphérolites de poly(ϵ-caprolactone) avant l'apparition de la striction. Les images AFM seront présentées de sorte que l'axe de traction soit orienté verticalement. A l'état initial (Figure III.5), les sphérolites se touchent. Les zones noires sur les images hauteurs sont des zones de plus basse altitude qui ne sont pas révélées par le contraste choisi. Aussi, dans la suite du travail, nous considérons l'amorphe comme totalement inter-lamellaire. les images AFM réalisées sur le polybutène et sur le polyamide 6, nous ont conduit à la même conclusion.

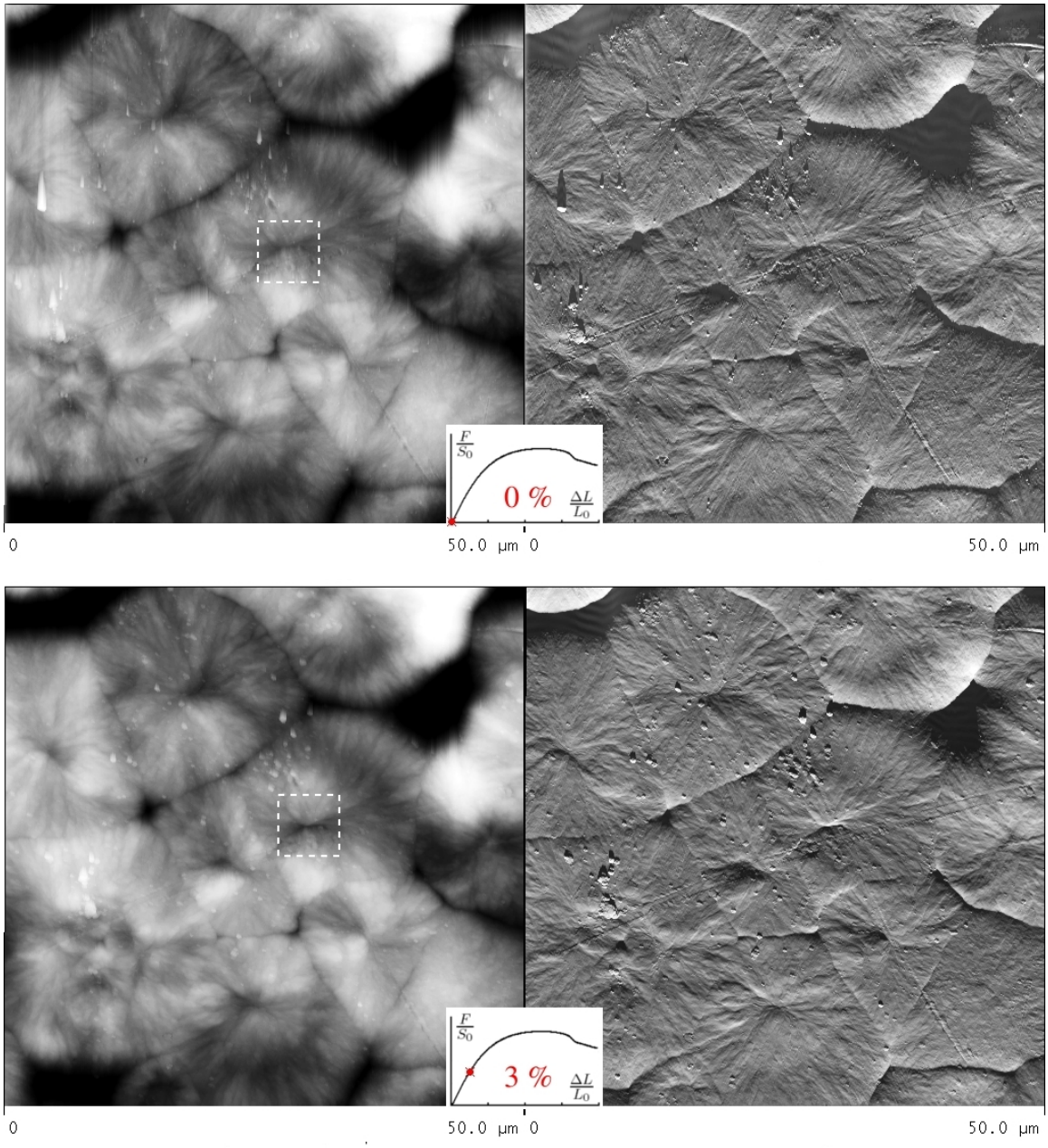


Fig. III.5 – Agrégat de sphérolites de PCL non déformé et déformé à $\Delta L/L_0 = 3\%$. A gauche : image hauteur $z_{range} = 1.5$ μm. A droite : image amplitude

La figure III.5 ne révèle l'apparition d'aucun défaut dans la partie linéaire de la courbe force/déplacement correspondant au domaine élastique. Pour un allongement de 3% de l'éprouvette, la déformation au sein du sphérolite semble être homogène.

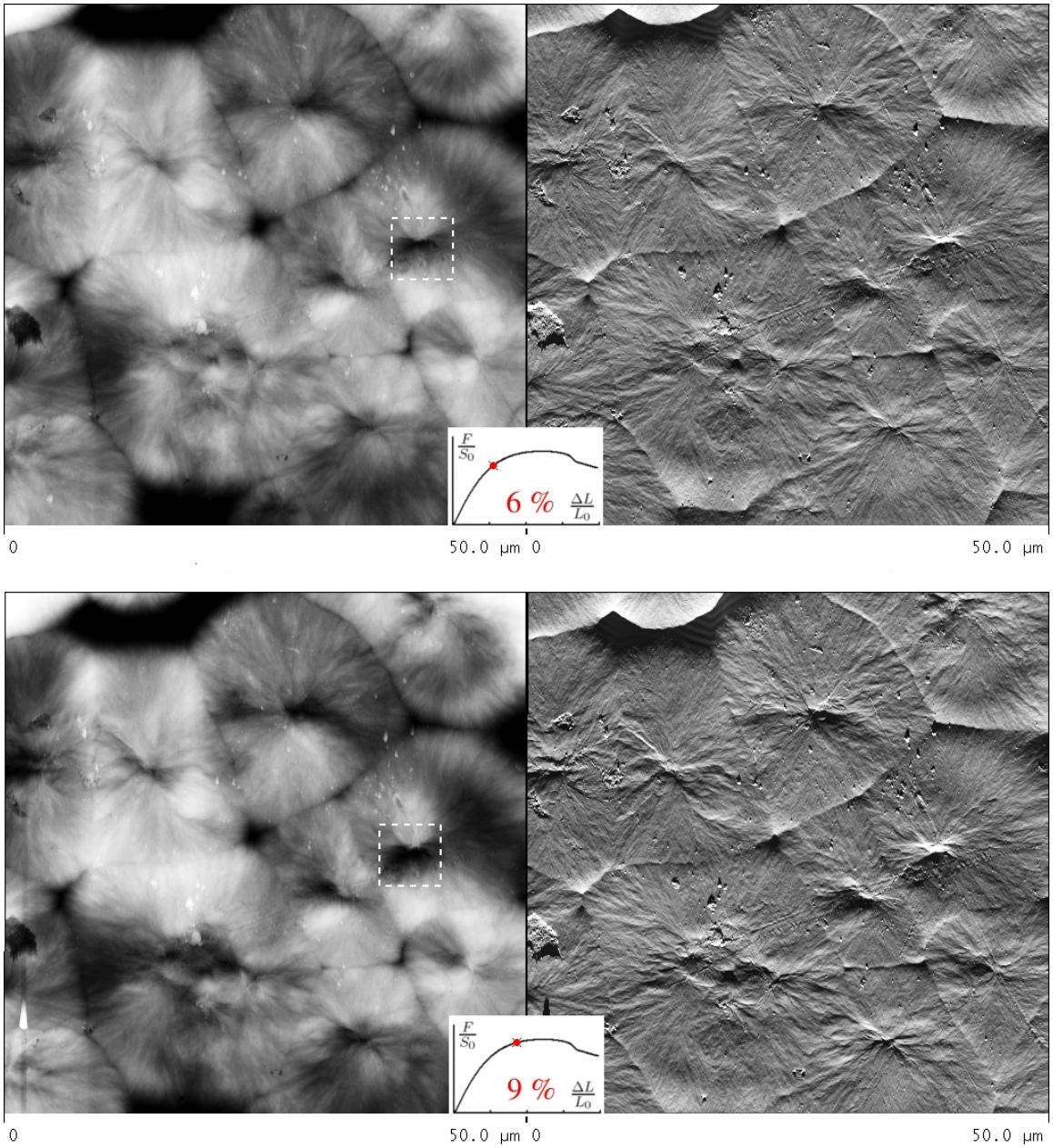


Fig. III.6 – Agrégat de sphérolites de PCL déformé à $\Delta L/L_0 = 6\%$ et 9%. A gauche : image hauteur $z_{range} = 1.5$ μm. A droite : image amplitude

Après la perte de linéarité, c'est-à-dire dès 6% d'allongement relatif, des phénomènes de localisation commence à apparaître au niveau des cœurs. Le carré en pointillé, centré sur un cœur montre l'apparition d'une tache noire qui s'ouvre et se propage perpendiculairement à l'axe de traction vers les zones équatoriales (Figures III.5 et III.6).

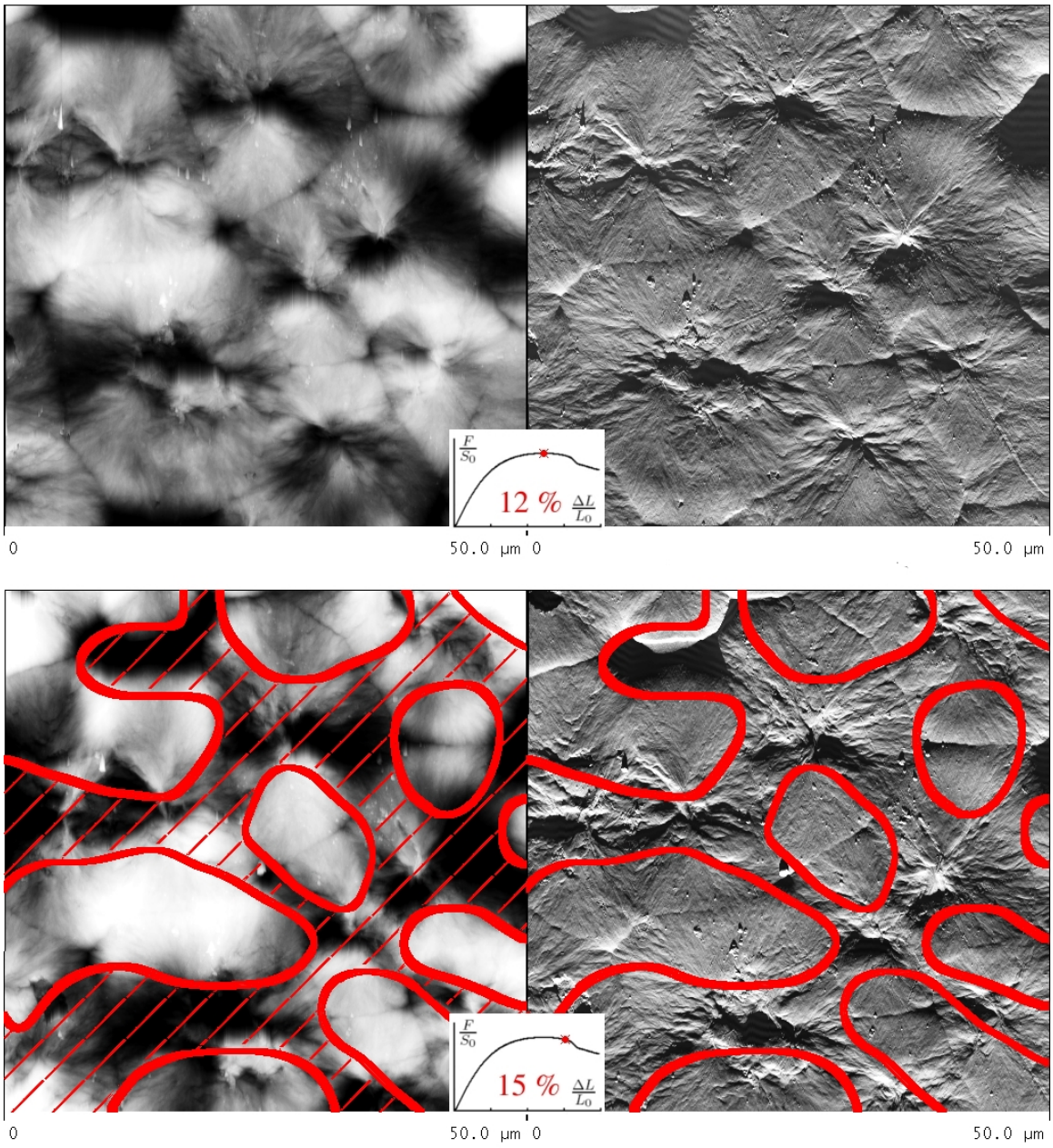


Fig. III.7 – Agrégat de sphérolites de PCL déformé à $\Delta L/L_0 = 12\%$ et 15%. A gauche : image hauteur $z_{range} = 1.5$ μm. A droite : image amplitude

Les images hauteurs (Figure III.7) montrent que ces taches noires s'étendent de cœur en cœur et se connectent graduellement. L'abaissement de niveau dans ces régions est un signe d'une localisation de la déformation. Elle se situe dans les zones où les lamelles sont perpendiculaires à l'axe de traction. Ces observations sont conformes aux observations en microscopie optique à polariseurs croisés (Hay and Keller, 1965, Weynant, 1981). Le développement des taches noires, crée un réseau de bandes très déformées qui entourent les têtes polaires ; elles sont délimitées sur la figure III.7 par des lignes rouges, nous les nommerons « canaux ».

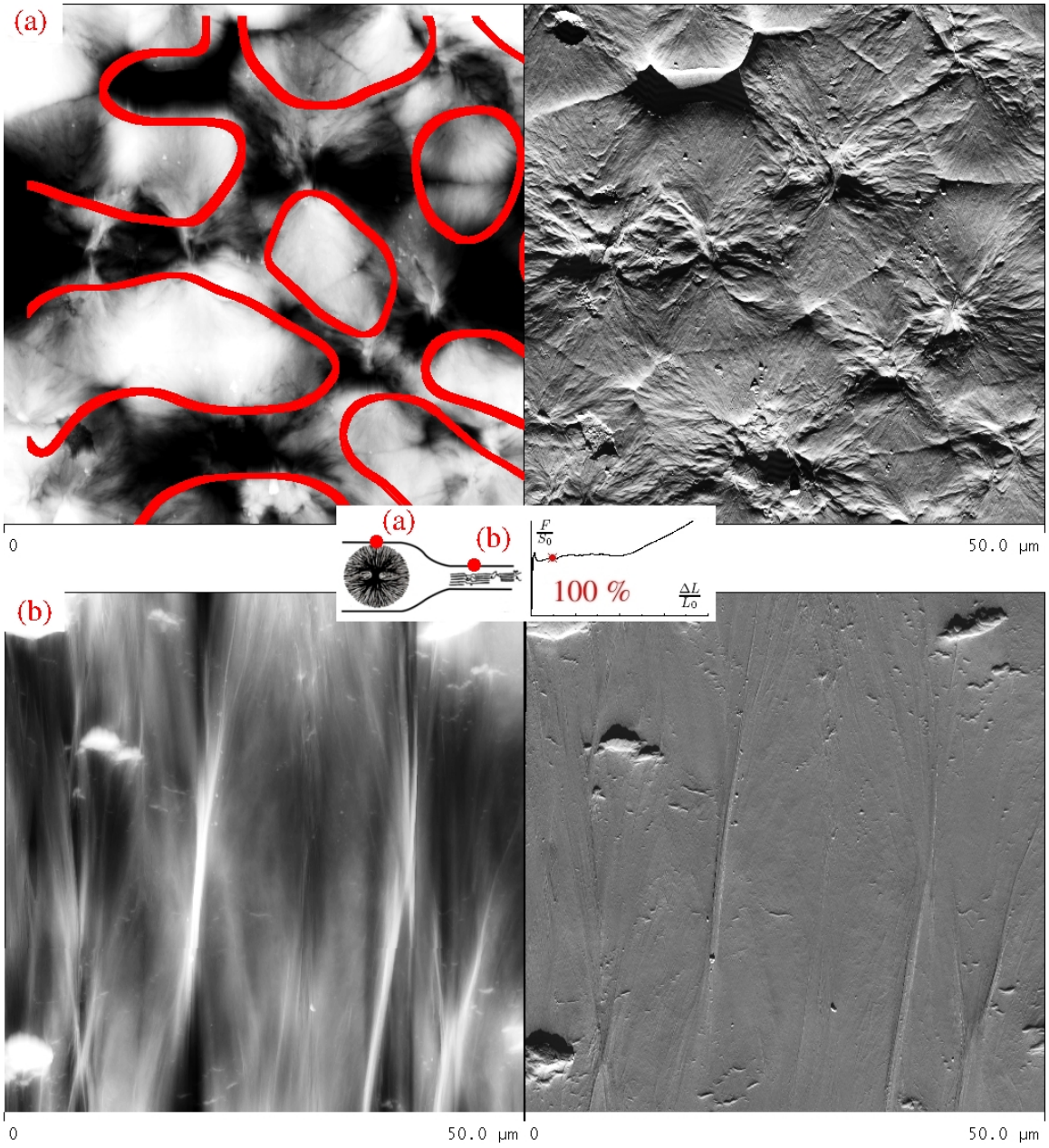


Fig. III.8 – Différence de texture cristalline entre l'épaulement (a) et la striction (b) pour un allongement $\Delta L/L_0 = 100\%$. A gauche : image hauteur $z_{range} = 1.5$ μm. A droite : image amplitude (50×50 μm)

Les images de la figure III.8a ont été prises sur l'épaulement aux abords du front de striction. Les lignes rouges tracées sur la figure III.7($\Delta L/L_0 = 15\%$) ont été reportées sur l'image hauteur de la figure III.8a qui a été prise à $\Delta L/L_0 = 100\%$; elles mettent en évidence l'absence d'évolution significative de la microstructure au niveau de l'épaulement. Dans la striction il n'y a plus de texture sphérolitique, elle est fibrillaire. Des tentatives d'acquisition au niveau du front de striction ont échoué en raison de la forte variation d'épaisseur qui ne permet pas d'imager.

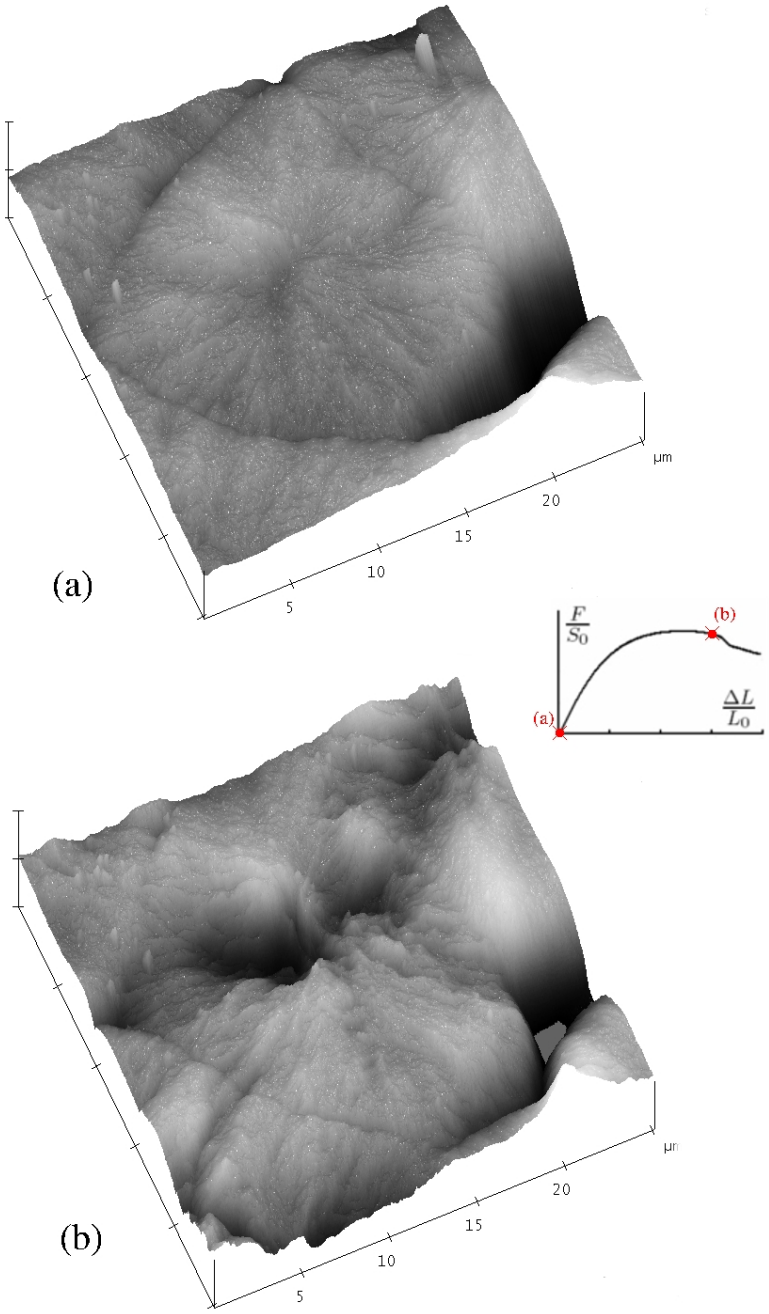


Fig. III.9 – Représentation 3D d'un sphérolite de PCL

III.2.2 Mécanismes de déformation

La représentation tridimensionnelle de la figure III.9 montre l'évolution d'un sphérolite au cours de la déformation. Outre la formation d'un canal qui sépare le sphérolite en deux en cassant le cœur, nous constatons une augmentation significative de la rugosité.

A l'échelle du sphérolite, il est difficile d'identifier clairement les mécanismes élémentaires de déformation. C'est la raison pour laquelle des observations plus fines sont rapportées ci-dessous dans les zones équatoriales et polaires.

III.2.2.1 Zones équatoriales

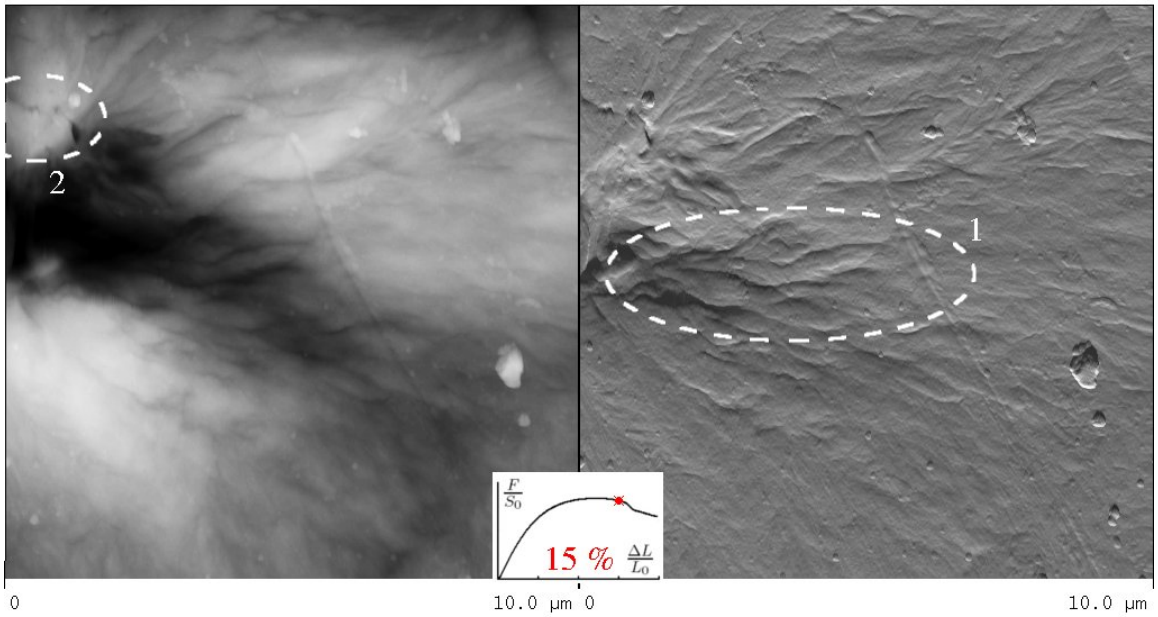


Fig. III.10 – Cœur et zone équatoriale d'un sphérolite de PCL déformé à $\Delta L/L_0 = 15\%$. A gauche : image hauteur (*Plan Fit* d'ordre 3) $z_{range} = 1.4$ μm. A droite : image amplitude

Du fait que les zones équatoriales s'affaissent énormément pour former les canaux, il est difficile de distinguer les mécanismes élémentaires en contraste hauteur. L'image hauteur de la figure III.10 illustre bien cette difficulté car même après un traitement de *Plan Fit* d'ordre 3 (Annexe A) pour redresser au maximum la surface et un choix de z_{range} adapté, l'image reste trop contrastée pour bien révéler les mécanismes dans cette zone. Seules de légères lignes sinueuses et noires partant du cœur en direction des zones équatoriales sont observées.

Ces lignes noires et sinueuses peuvent être attribuées à la séparation lamellaire (Figure I.10). La zone 1 de l'image amplitude (Figure III.10) permet de mieux visualiser ce mécanisme. Les tentatives de zoom sur la zone 1 n'ont pas permis d'apporter d'avantage d'information, à cause du relief chaotique. Il est difficile de préciser si la séparation lamellaire dans le PCL engendre de la cavitation dans la zone amorphe.

III.2.2.2 Zones polaires et cœur

Au niveau des zones polaires, nous observons des traits noirs formant une ligne brisée (zone 2, Figure III.10) correspondant à la fragmentation des cristallites. Elle s'observe dès la fin du domaine élastique ($\Delta L/L_0 \geq 6\%$) et s'amorce au niveau des cœurs, où l'axialite est orienté suivant l'axe de traction. Dans les sphérolites où l'axialite est incliné, nous observons d'abord une rotation dans la direction de traction (Thomas, 2006) puis la fragmentation. La figure III.11b montre un sphérolite dont l'axialite fragmenté s'est orienté suivant la direction de traction.

Le zoom sur la zone polaire en contraste phase (Figure III.11a), nous montre des paquets de lamelles élancées en blanc séparés par de la phase amorphe en noir. Les zones entourées mettent en évidence les lignes brisées caractéristiques de la fragmentation. Ce mécanisme de déformation irréversible s'opère perpendiculairement à la direction de la cristallite. Pour le PCL, cette orientation correspond à un plan cristallographique contenant les chaînes.

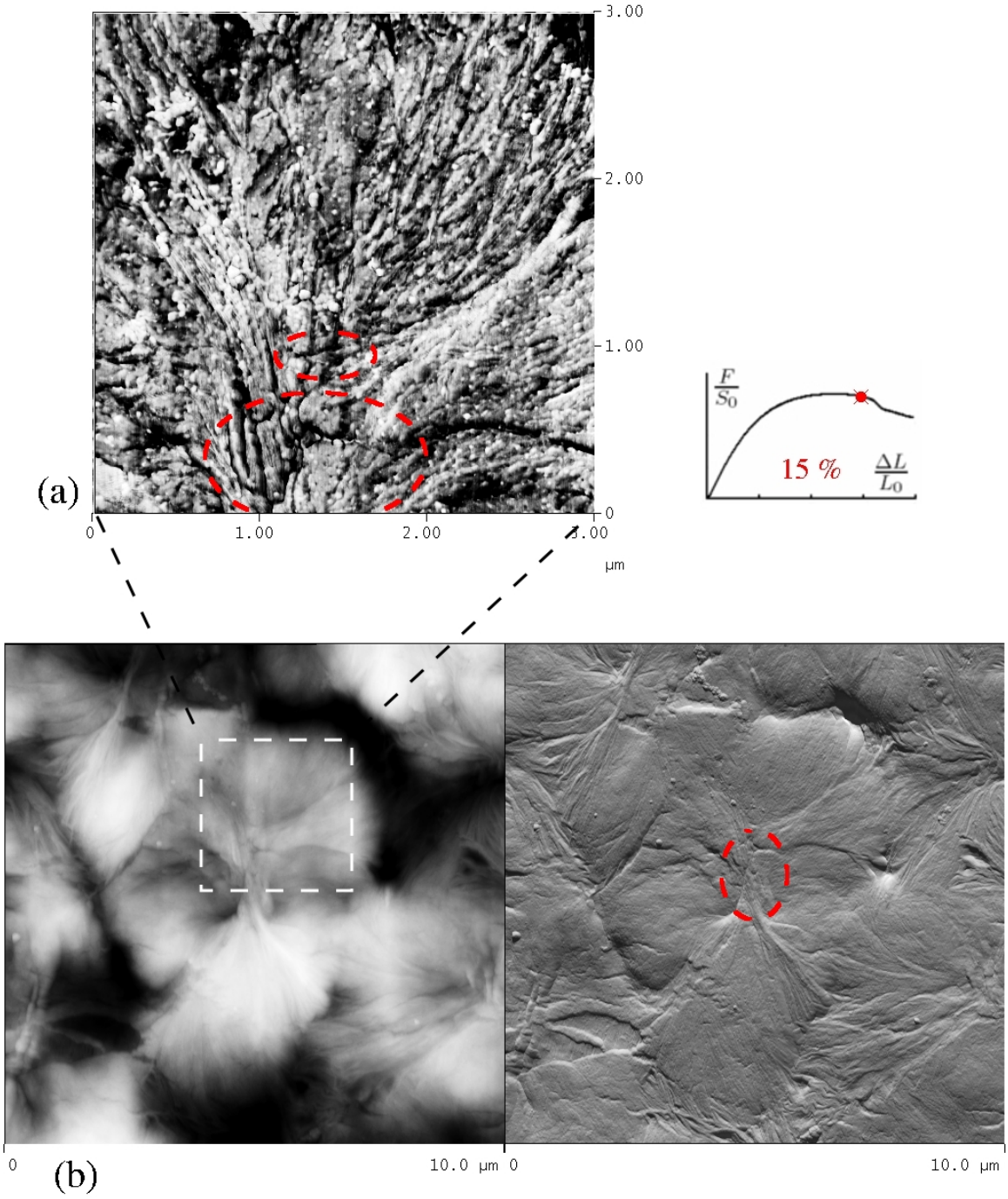


Fig. III.11 – Fragmentation au niveau du cœur et des zones polaires. (a) Image phase. (b) A gauche : image hauteur $z_{range} = 1$ μm, à droite : image amplitude

L'aspect rectiligne des lignes noires, nous confirme que la fragmentation s'opère au niveau d'un plan cristallographique. De part et d'autre de la brisure, les lamelles sont toujours en face l'une de l'autre, sans glissement apparent d'un fragment par rapport à un autre, ce qui signifie que la fragmentation s'opère plutôt par clivage (Figure III.12) que par glissement.

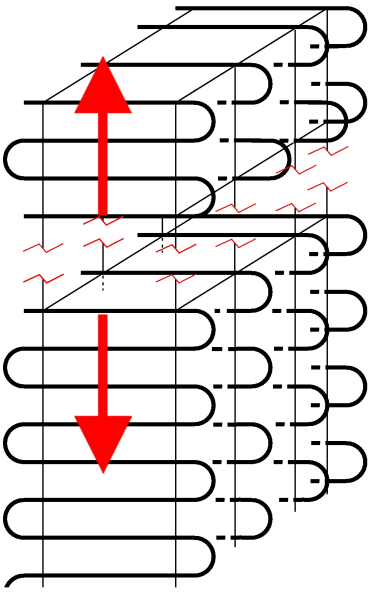


Fig. III.12 – Clivage d'une lamelle

En résumé, la fragmentation est un mécanisme de rupture fragile des lamelles. Il s'opère par rupture des liaisons van der Waals dans la maille cristalline de PCL. La rupture s'effectue dans un plan perpendiculaire à l'axe des cristallites où la contrainte normale est maximale. Si le glissement cristallin apportait une contribution importante à la fragmentation, les surfaces de ruptures seraient inclinées par rapport à l'axe de traction.

III.3 Le polybutène

Les images sur le polybutène (PB) que nous présenterons dans les deux paragraphes suivants, ont été réalisées par Thomas (Thomas, 2006). Nous avons associé le PB à notre étude car les mécanismes élémentaires de déformation s'y sont avérés facilement observables et par l'absence de striction permettant de sonder une large gamme de déformation.

III.3.1 Film de polybutène à gros sphérolites ($\varnothing = 200$ μm)

III.3.1.1 Zones équatoriales : micro-craquelures

Nous rappelons que les canaux se forment au niveau des cœurs des sphérolites et se propagent dans les zones équatoriales. Sur les films de PB à gros sphérolites (PB200), l'affaissement dans les canaux est beaucoup moins marqué que dans le PCL. La taille des lamelles du PB200 nous permet de mettre en évidence des micro-craquelures engendrées par la séparation lamellaire.

Une micro-craquelure se caractérise par l'apparition sur l'image hauteur d'une tache noire oblongue parallèle à la direction des lamelles. La micro-craquelure se distingue d'une simple cavité, par la présence de fibrilles orientés suivant l'axe de traction et reliant les lèvres (Figure III.13). Ce mécanisme est similaire au craquelage des polymères amorphes vitreux, mais à une

plus faible échelle justifiant la terminologie de micro-craquelure. La cause de la taille réduite des micro-craquelures est due aux lamelles cristallines qui font obstacle à leur ouverture. Les singularités de la structure sphérolitique, cœur et interfaces, restreignent leur propagation latérale.

Les micro-craquelures apparaissent dans le PB200 dès la perte de linéarité ($\Delta L/L_0 \geq 6\%$) (Thomas, 2006). La figure III.13 met en évidence l'ouverture d'une micro-craquelure (zone entourée).

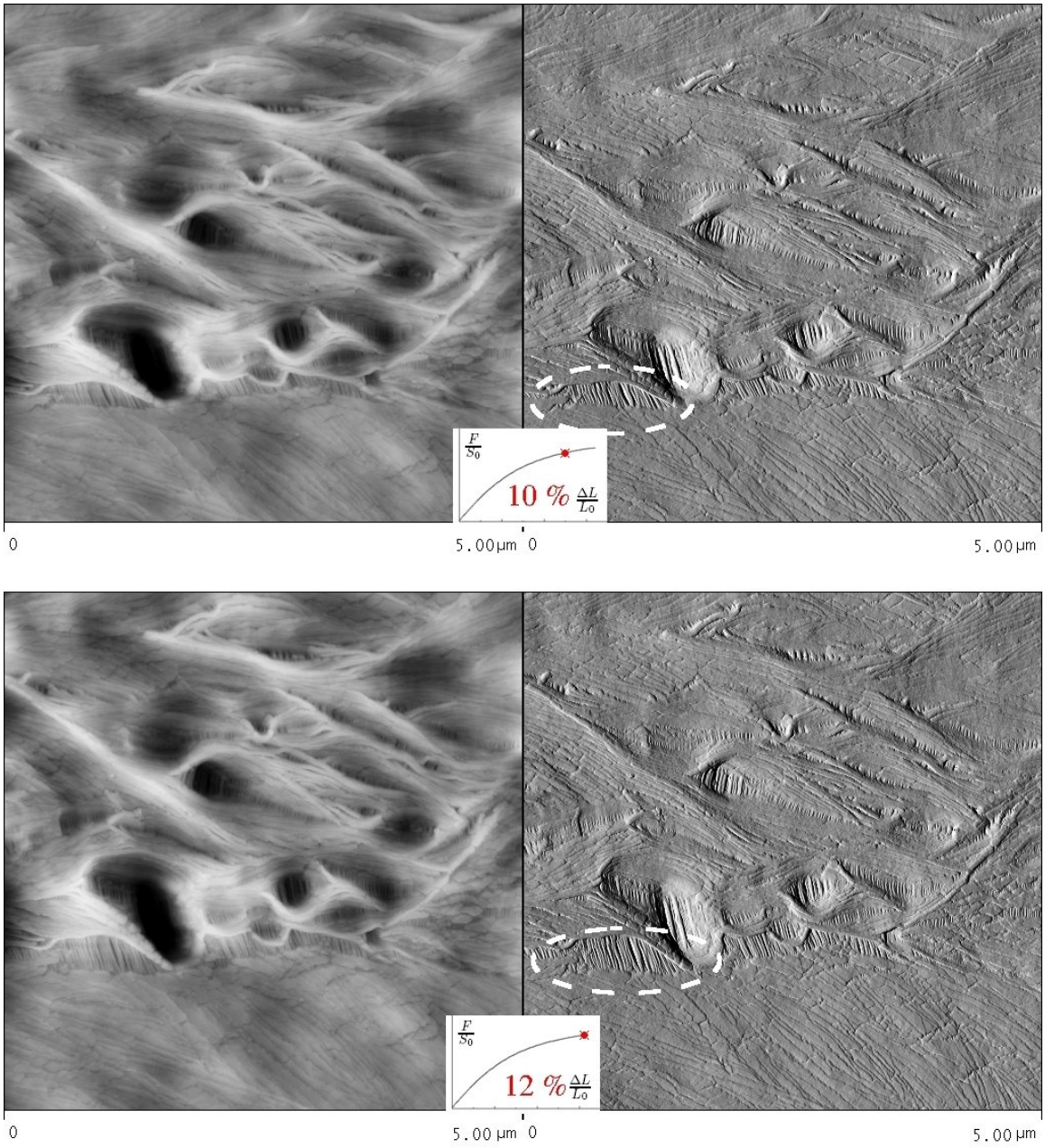


Fig. III.13 – Micro-craquelures dans la zone équatoriale d'un sphérolite de PB200 pour un allongement relatif $\Delta L/L_0 = 12$ et 15%. A gauche : image hauteur $z_{range} = 1$ μm. A droite : image amplitude

Comme la fragmentation, le mécanisme de micro-craquelure est un phénomène irréversible engendrant une rupture des lamelles et une déformation résiduelle comme en témoigne la persistance des micro-craquelures après rupture et relaxation (Figure III.14).

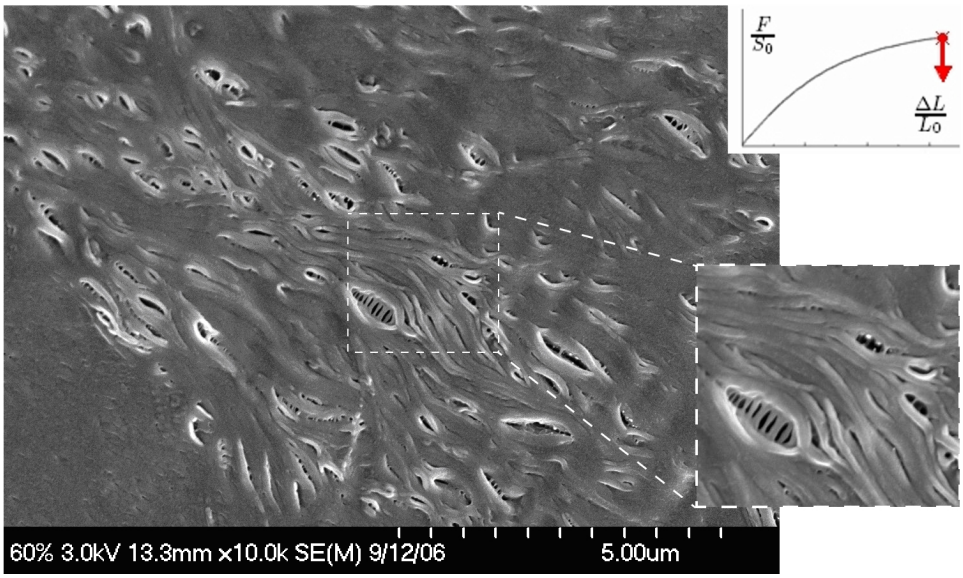


Fig. III.14 – Image MEB dans la zone équatoriale du PB200 après rupture et relaxation (Remerciement à Ahmed ADDAD pour le cliché)

Les fibrilles sont constituées de filament de quelques nanomètres de diamètre, les nano-fibrilles. L'écoulement de matière vers les fibrilles se fait en débobinant les lamelles (Figure III.15). Cette dernière image montre bien que les micro-craquelure sont en grande majorité constituées de vide mais, aussi que les lamelles avoisinantes sont très largement fragmentées.

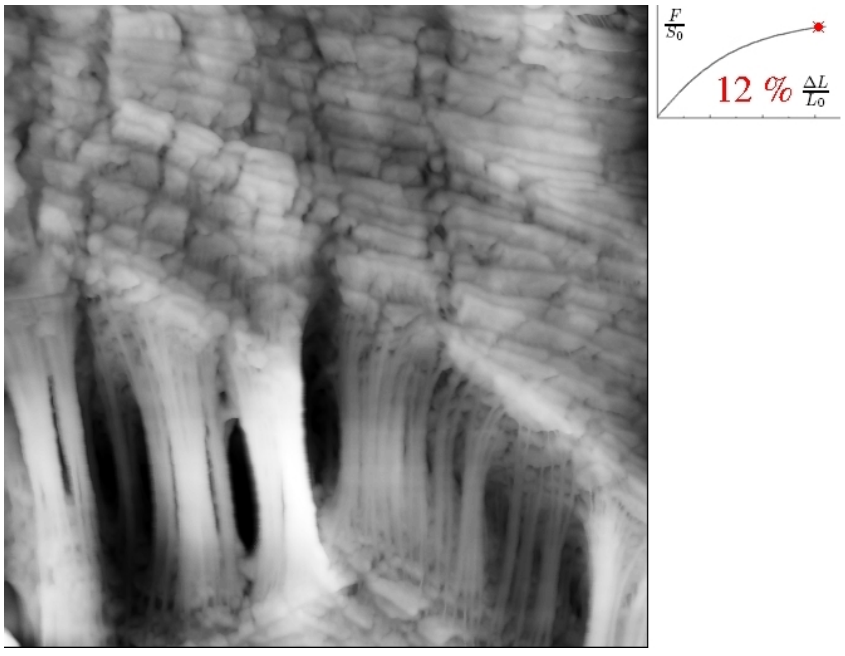


Fig. III.15 – Image hauteur d'une micro-craquelure z_{range} = 500 nm (2.5 × 2.5 μm)

III.3.1.2 Zones polaires : fragmentation

Au niveau des zones polaires, nous observons de très nombreuses lignes brisées noires, caractéristiques de la fragmentation (Figure III.16). Juste avant la rupture des films de PB200, nous observons une fragmentation diffuse qui diffère de celle observée sur les films de PCL. Sur le zoom de la figure III.16, la présence de traits plus où moins épais révèle que la fragmentation peut engendrer une séparation des fragments.

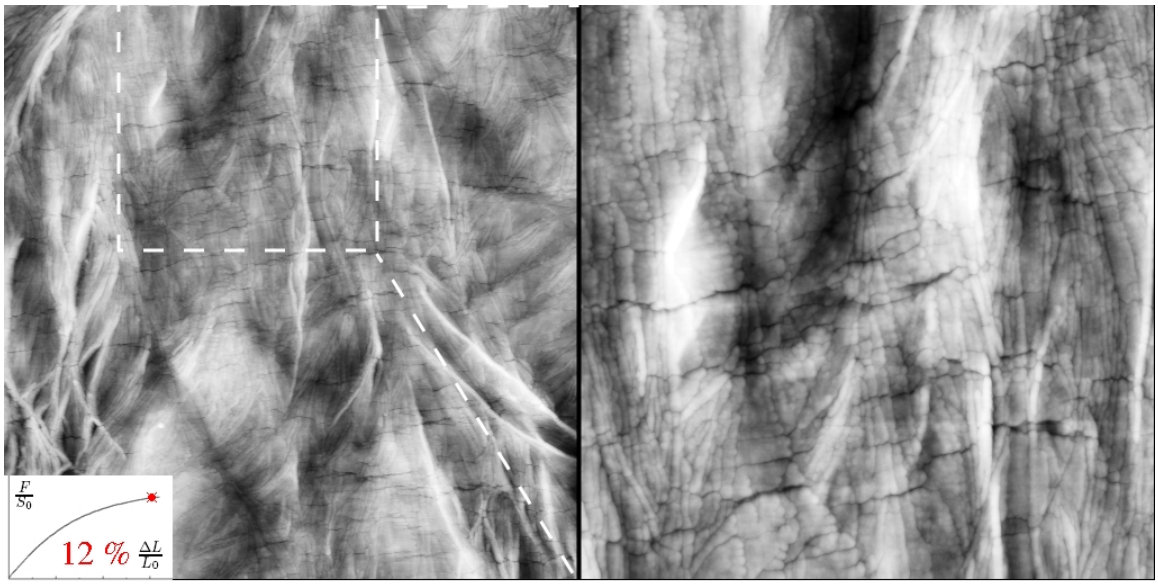


Fig. III.16 – Fragmentation dans les zones polaires du PB200. A droite : image hauteur z_{range} = 500 nm (10 × 10 μm). A gauche : image hauteur z_{range} = 250 nm (3.5 × 3.5 μm)

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) *post mortem* après rupture et relaxation montrent que les ouvertures amorcées par fragmentation ne se referment pas (Figure III.17). La déformation plastique induite par la fragmentation se propage suivant l'axe de croissance des cristallites.

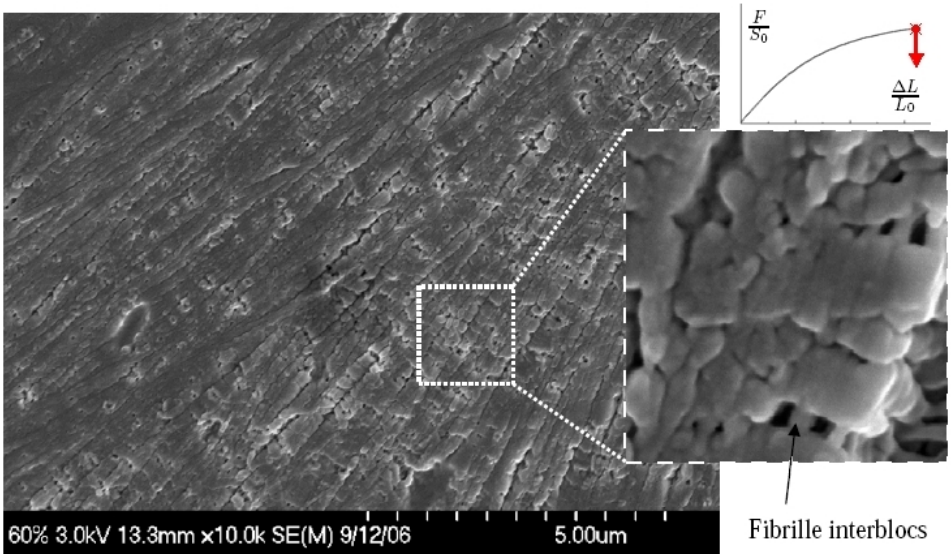


Fig. III.17 – Images MEB dans la zone polaire du PB200 après rupture et relaxation

Sur l'encart de la figure III.17 on peut observer la formation de fibrilles entre les fragments de lamelles. Ce phénomène est aussi observable en AFM, sous tension, au niveau des zones polaires proches du cœur (Figure III.18a). La fragmentation peut induire une transformation fibrillaire comme les micro-craquelures. Toutefois, il existe deux différences structurales majeures entre les fibrilles issues de la fragmentation et celles issues des micro-craquelures :

– frontières mal définies ;
– présence de blocs lamellaires sur les fibrilles.

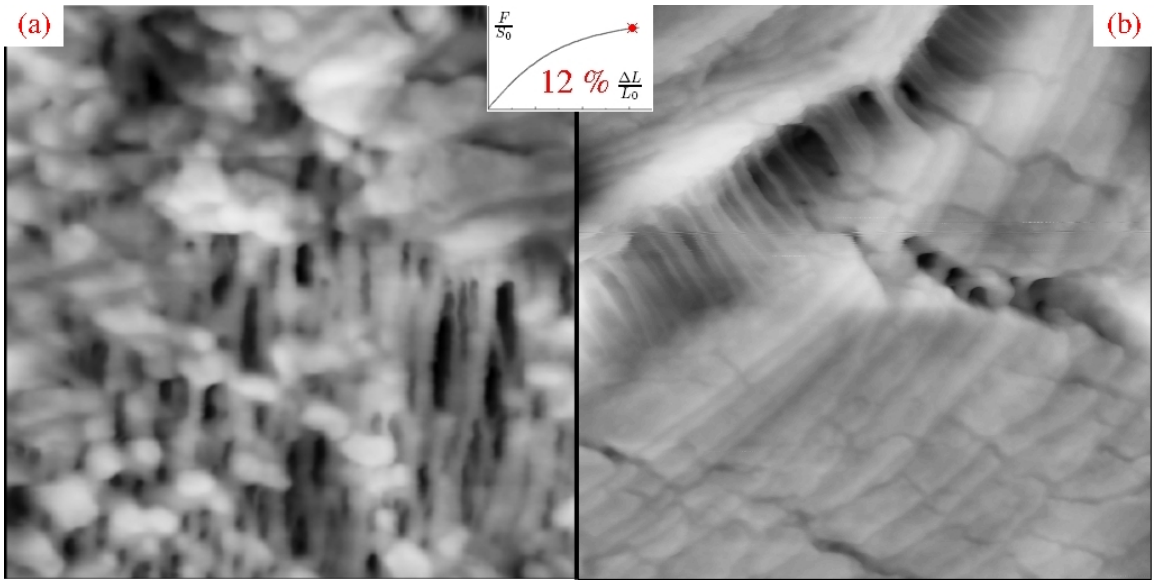


Fig. III.18 – (a) Fibrilles issues de la fragmentation. Image hauteur z_{range} = 250 nm. (b) Fragmentation et micro-craquelures d'une zone diagonale du PB200. Image hauteur z_{range} = 500 nm

III.3.1.3 Zones diagonales

Jusqu'à présent, nous avons vu que la fragmentation et les micro-craquelures s'amorcent dans les zones où les lamelles sont respectivement parallèles et perpendiculaires à l'axe de traction. Dans les sphérolites de PB200, la coexistence des deux mécanismes au sein d'un même sphérolite, s'observe dans les zones diagonales (Figure III.18a). Une nette différence d'échelle apparaît entre la fragmentation et les micro-craquelures qui sont dix fois plus grandes.

Cette simultanéité des processus dans les zones diagonales, nous laisse penser que les contraintes d'activation y sont du même ordre de grandeur.

Nous avons vu précédemment que les micro-craquelures s'accompagnent de fragmentation. Il est toutefois difficile d'affirmer que les mécanismes sont réellement simultanés. Les images réalisées sur les films de PB200 ne permettent pas de mettre en évidence quel mécanisme s'amorce en premier.

III.3.2 Film de polybutène à petits sphérolites ($\varnothing = 20\ \mu$m)

Les films de PB à petits sphérolites (PB20) ne strictionnent pas. Il est fort probable que le réseau macromoléculaire, constitué de la phase amorphe inter-lamellaire et des molécules liantes, garantissent la stabilité de la structure sphérolitique. Ceci permet de suivre l'évolution de la structure sphérolitique jusqu'à la rupture, pour des allongements relatifs $\Delta\frac{L}{L_0} > 150\%$.

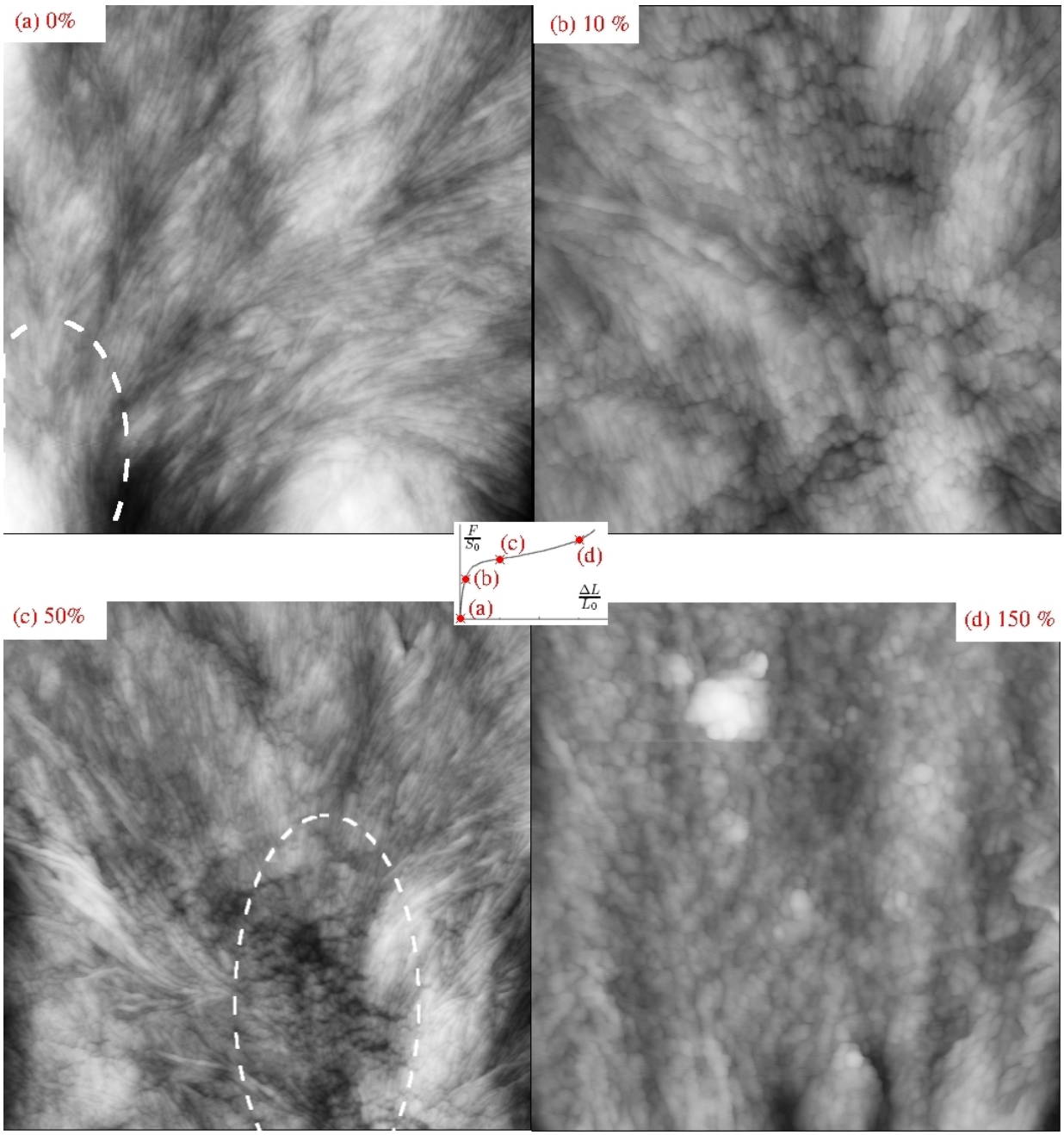


Fig. III.19 – Fragmentation dans les films de PB. Images hauteurs $z_{range} = 300$ nm : (a) $\Delta L/L_0 = 0\%$, ($2.5 \times 2.5\ \mu$m^2). (b) $\Delta L/L_0 = 10\%$, ($1.5 \times 1.5\ \mu$m^2). (c) $\Delta L/L_0 = 50\%$, ($2.5 \times 2.5\ \mu$m^2). (d) $\Delta L/L_0 = 150\%$, ($1.5 \times 1.5\ \mu$m^2)

III.3.2.1 Fragmentation homogène

Les images AFM de la figure III.19 confirment que la fragmentation s'amorce dès le début de l'écoulement au niveau du cœur, pour s'étendre aux zones polaires. Contrairement aux sphérolites de PB200, on n'observe pas de micro-craquelures. La fragmentation s'étend aux zones diagonales puis équatoriales. Avant la rupture on ne distingue plus les lamelles. La fragmentation est homogène sur tout l'échantillon (Figure III.19d). La taille des nano-blocs cristallins est de 35 ± 5 nm.

L'absence de micro-craquelures dans les petits sphérolites est certainement liée à la modification des paramètres structuraux :

- diamètre des sphérolites,
- épaisseur des lamelles,
- nombre de molécules liantes,
- densité d'enchevêtrement dans la phase amorphe ...

La diminution de l'épaisseur des lamelles entraîne en particulier une augmentation de la densité de molécules liantes. Le nombre d'enchevêtrement est d'autant plus élevé que le refroidissement a été rapide (Seguela, 2007). Ces deux facteurs concourent à favoriser un transfert de contrainte plus homogène à l'interface amorphe/cristal et à contenir la cavitation.

III.3.2.2 Orientation des lamelles par fragmentation

Les petits blocs à proximité du cœur (pointillés Figure III.19c) créés par fragmentation sont parfaitement orientés suivant l'axe de traction alors qu'ils sont issus de lamelles initialement inclinées (pointillés Figure III.19a). En effet, les blocs (Figure III.19c) ne sont pas en phase avec les lamelles dont ils proviennent. Il est clair que la fragmentation s'accompagne d'une rotation des blocs.

Si la déformation plastique engendrée par fragmentation se développe suivant l'axe des cristallites, il est nécessaire qu'une rotation de la microstructure s'opère pour accommoder la déformation plastique.

III.4 Le polyamide 6

Compte tenu de la forte sensibilité du polyamide 6 (PA6) au taux d'humidité, et qu'une expérience d'AFM *in situ* peut durer plusieurs semaines, les films de l'étude ont été préalablement stockés plusieurs mois à l'air ambiant. Durant toute la durée de l'essai, le taux d'humidité dans la pièce climatisée de l'AFM a été maintenu quasi constant entre 45 et 49%. La température de relaxation principale T_α du PA6 utilisée est de l'ordre 60°C, ce qui signifie que la phase amorphe est vitreuse à la température ambiante.

III.4.1 Mécanismes de déformation avant la striction

Les sphérolites de PA6 sont plus petits que ceux du PCL et du PB. Leur diamètre moyen est de l'ordre de 3 μm. Les cœurs des sphérolites sont beaucoup moins visibles du fait d'une nucléation juste en dessous de la surface, sans doute liée au procédé d'extrusion à plat.

Comme pour les autres matériaux étudiés, nous observons de la fragmentation dès la perte de linéarité (pointillés, Figure III.20). En même temps, les canaux commencent à s'amorcer au niveau des cœurs pour s'étendre aux zones équatoriales et diagonales, et former un réseau avant la striction. Les canaux correspondent aux zones où le contraste est noir sur l'image hauteur (Figure III.21a). L'augmentation de la rugosité mise en évidence par le contraste amplitude de la figure III.21b en est une confirmation. Toutefois la profondeur des canaux est beaucoup plus faible que pour le PCL car la phase amorphe est plus rigide ($T_\alpha \approx 60$°C).

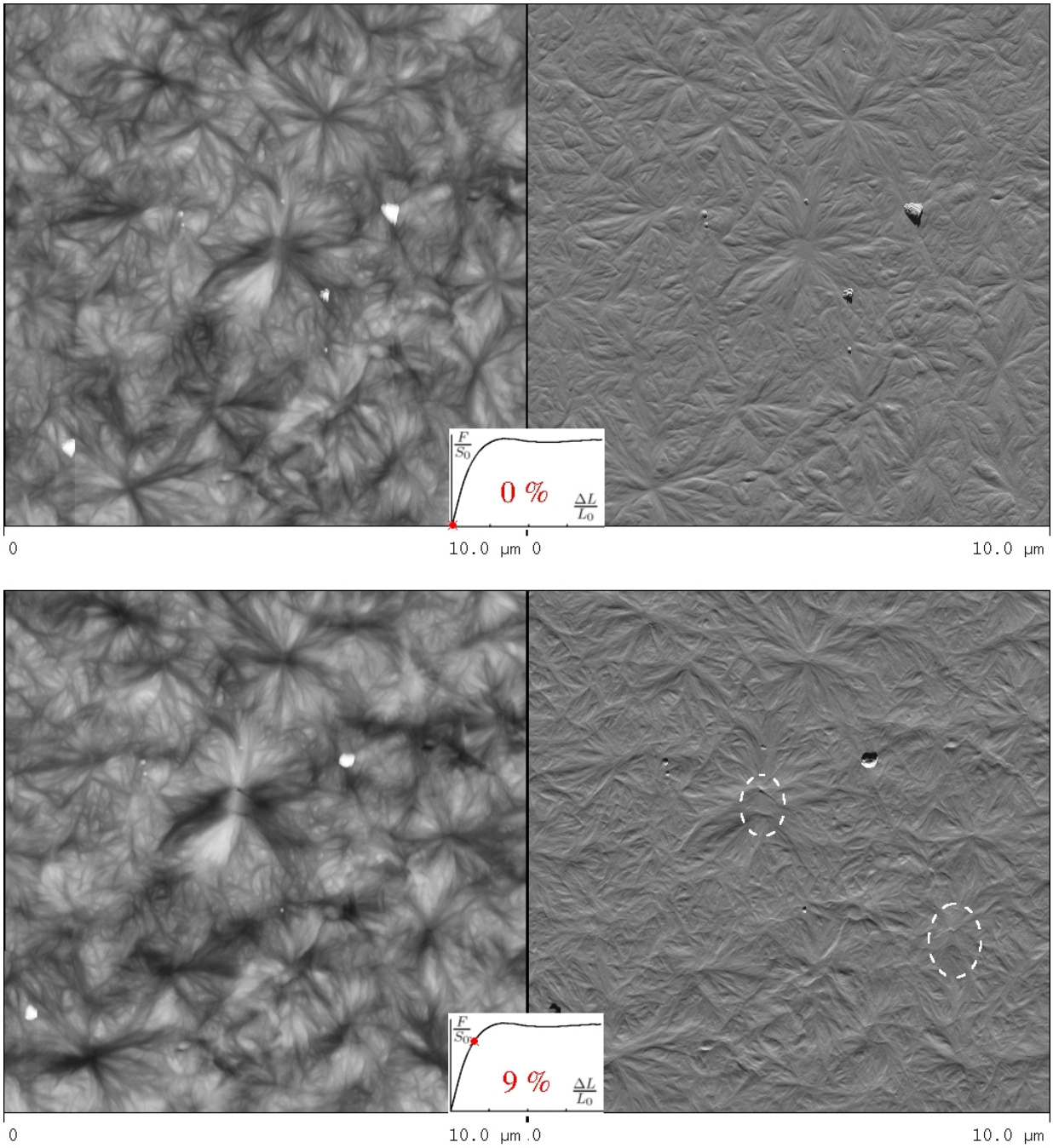


Fig. III.20 – Sphérolites de PA6 déformés à $\Delta L/L_0 = 0\%$ et 6%. A gauche : image hauteur $z_{range} = 500$ nm. A droite : image amplitude (10×10 μm)

La fragmentation amorcée au cœur s'étend également aux zones polaires (pointillés, Figure III.21a). Les ouvertures issues de la fragmentation sont perpendiculaires à l'axe de traction dans les zones où les lamelles sont favorablement orientées pour le clivage. La fragmentation endommage un faisceau de lamelles comme sur les films de PCL et contrairement au PB20 où les lamelles se fragmentent individuellement.

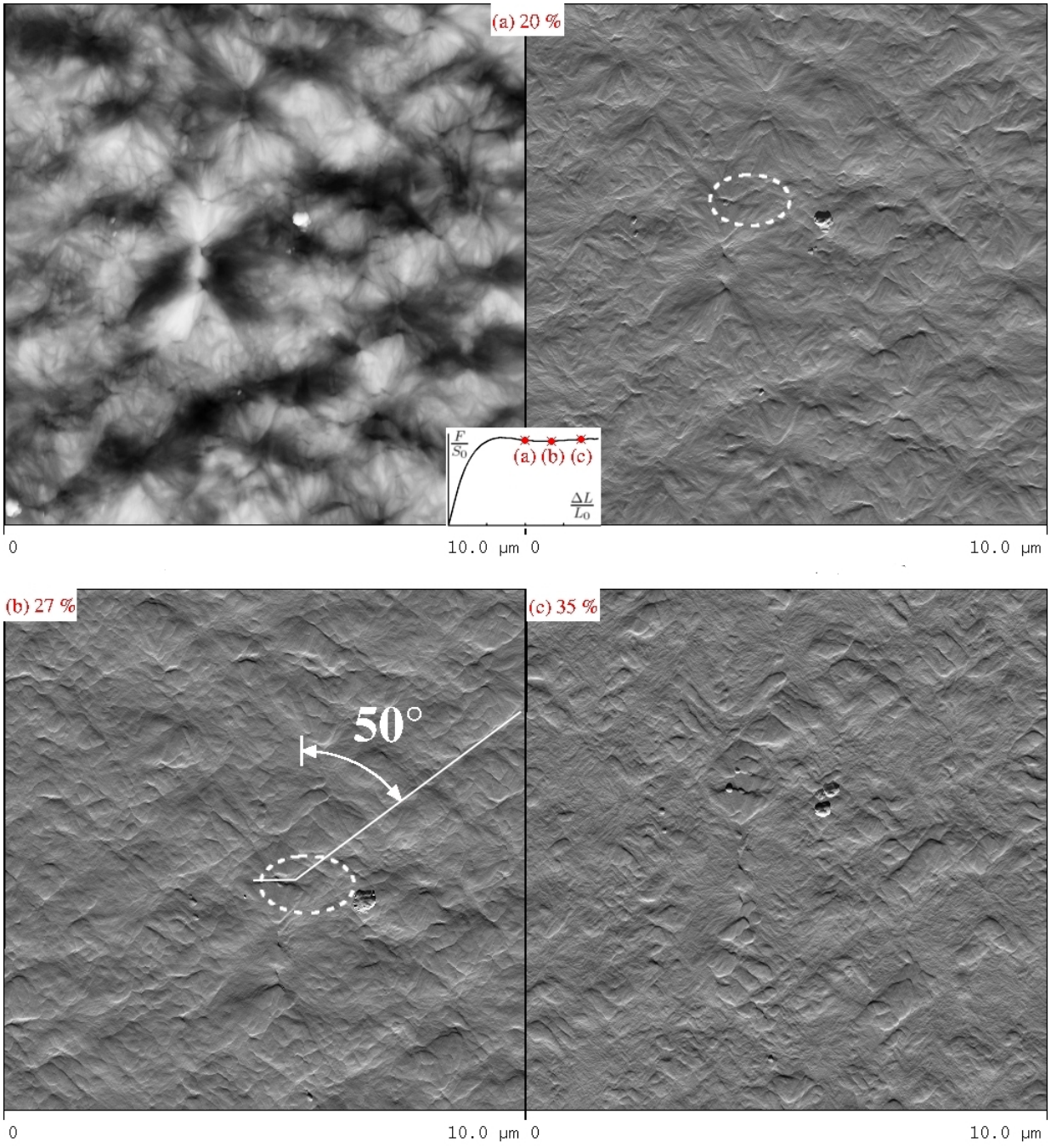


Fig. III.21 – Sphérolites de PA6 déformés : (a) Image hauteur $z_{range} = 500$ nm et image amplitude $\Delta L/L_0 = 20\%$. (b) Image amplitude $\Delta L/L_0 = 27\%$. (c) Image amplitude$\Delta L/L_0 = 35\%$

III.4.2 Mécanismes de déformation au cours de la striction

Contrairement au PCL, la striction dans le PA6 est diffuse. Ceci permet d'imager les mécanismes, lors de la progression de la striction (Figure III.21b et c). Après passage de la striction, nous observons des bandes de localisation inclinées à 50° par rapport à l'axe de traction qui traversent les têtes polaires. Ces bandes de localisation sont issues de la bifurcation des ouvertures dues à la fragmentation mises en évidence avant la striction (Figure

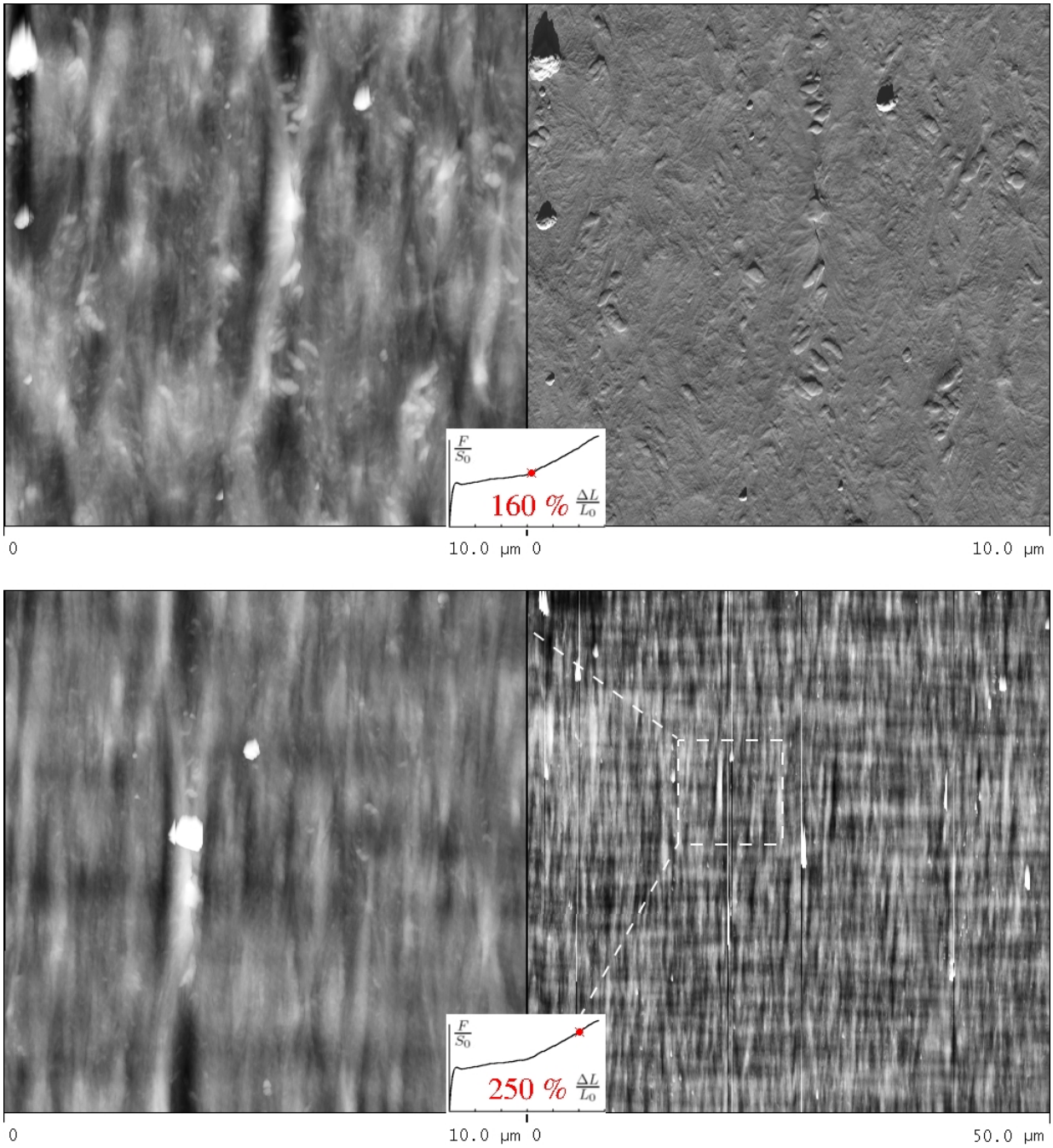


Fig. III.22 – Sphérolites de PA6 déformés à $\Delta L/L_0 = 160\%$ et 250%. A gauche : image hauteur $z_{range} = 500$ nm. A droite : image amplitude (10×10 μm)

III.21b). Lorsqu'on augmente la déformation (Figure III.21c), il y a multiplication des bandes. Dans le même temps, les bandes existantes s'ouvrent suivant l'axe de traction engendrant un cisaillement dans celles qui sont inclinées. Nous parlerons donc de bandes de cisaillement pour les bandes inclinées et de bandes d'ouverture pour celles perpendiculaires à l'axe de traction.

Les zones polaires (Figure III.21c) accommodent la déformation en nucléant de nouvelles bandes de cisaillement à partir des bandes d'ouverture mais aussi par élargissement des deux types de bandes. Ces processus opèrent jusqu'au début du durcissement où il ne reste que d'infimes traces de la texture sphérolitique (Figure III.23a). Durant le durcissement, on observe une texture fibrillaire caractérisée par des taches blanches fortement allongées (Figure III.23c).

III.5 Discussion

III.5.1 Transformation fibrillaire

L'apport des essais *in situ* sur le PA6 qui développe une striction diffuse en traction uniaxiale, nous permet de proposer un enchaînement de mécanismes à l'échelle du sphérolitique, conduisant à la structure fibrillaire. La figure III.23 illustre la chronologie de ces mécanismes lors d'un essai de traction :

Avant la striction

1. fragmentation du cœur et création des canaux (zones fortement déformées).
2. propagation des canaux vers les zones équatoriales.
3. propagation des canaux formant un réseau reliant les différents cœurs et entourant les zones polaires. Dans le même temps, la fragmentation des zones polaires induit des bandes d'ouverture.

Développement de la striction

1. élargissement des bandes d'ouvertures qui bifurquent à 50° pour former des bandes de cisaillement.
2. propagation brutale de bandes de cisaillement qui disloquent les têtes polaires.
3. propagation et élargissement des bandes d'ouverture et de cisaillement consommant les fragments de sphérolites issus des zones polaires.

Au début du durcissement, les mécanismes d'ouverture et de nucléation des bandes de localisation ont gommé toutes traces de la texture sphérolitique initiale. La texture est fibrillaire.

III.5.2 Remarques sur les effets de la fragmentation

Si nous supposons que la fragmentation résulte de la rupture des liaisons inter-chaînes dans le cristal, alors nous pouvons apparenter la matière à l'intérieur des ouvertures engendrées par la fragmentation à la phase amorphe. Ceci provoque un adoucissement local qui s'étend à toute l'éprouvette par l'intermédiaire des bandes de cisaillement. L'adoucissement est donc lié à la différence de module entre l'amorphe et le cristal. Le fait que le PA6 (phase amorphe vitreux ,$T_\alpha \approx 60°C$) présente une striction diffuse, et que le PCL (phase amorphe caoutchoutique, $T_\alpha \approx -55°C$) présente une striction marquée nous conforte dans cette idée.

L'absence de striction des films de PB20 pourrait provenir d'un réseau amorphe suffisamment rigide pour compenser l'adoucissement local et éviter la propagation des bandes de cisaillement.

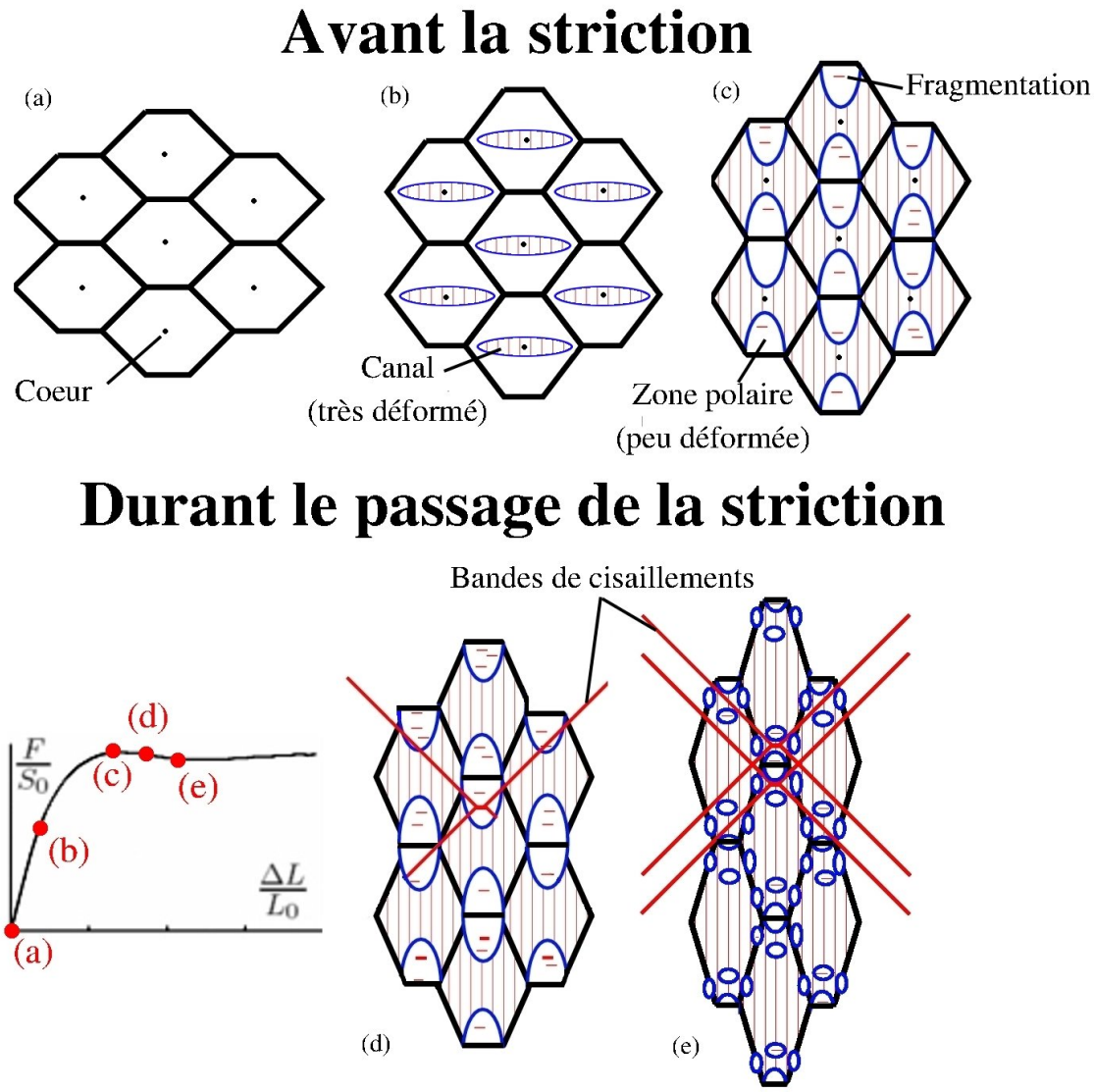


Fig. III.23 – Chronologie des mécanismes de déformations :(a) groupe de sphérolites non déformés ; (b) début de la plasticité au cœur des sphérolites par ouverture des canaux ; (c) sommet du crochet de traction, propagation des canaux de cœur en cœur ; (d) émergence des bandes de cisaillement ; (e) destruction des zones polaires

III.5.3 Analogie avec les matériaux composites

Il existe une analogie structurale forte entre les matériaux composites à fibres courtes et les polymères semi-cristallins. Les lamelles peuvent être assimilées à des fibres de renfort alors que la phase amorphe constitue la matrice.

La fragmentation homogène observée dans le PB, nous laisse penser à l'existence d'une taille minimale critique des lamelles ne pouvant pas être fragmentées. C'est précisément ce type phénomène que l'on rencontre dans les composites à fibres courtes et matrice polymère où le transfert de charge entre la fibre et la matrice se fait via l'adhésion (Baïlon and Dorlot, 2000).

III.6 Conclusion

L'étude des mécanismes de déformation *in situ* par AFM a confirmé la présence de zones fortement déformées au sein des sphérolites que nous avons appelées canaux. Ces expériences ont permis de mettre en évidence deux mécanismes de déformation élémentaire à l'échelle des lamelles : les micro-craquelures et la fragmentation. Ces mécanismes conduisent tous deux à la texture fibrillaire.

Les observations MEB réalisées après rupture et relaxation montrent la persistance de ces mécanismes qui sont donc à l'origine d'une déformation plastique. Des observations AFM réalisées après des essais de traction interrompus ont montré aussi que ces mécanismes sont permanents (Thomas, 2006, Ferreiro, 1999). Les essais en AFM *in situ* ont révélé l'apparition de la fragmentation et des micro-craquelures dès la perte de linéarité, bien avant la naissance de la striction.

Outre leur caractère plastique, les micro-craquelures et la fragmentation sont des mécanismes d'endommagement. En effet, ils provoquent la rupture des lamelles cristallines et la ruine de la structure sphérolitique. Or, des études expérimentales et théoriques (Chapitre I) ont montré l'influence de la microstructure sur les propriétés élastiques, notamment l'impact du facteur de forme. Nous pouvons donc conclure ce chapitre par le constat que la fragmentation et les micro-craquelures sont à l'origine d'un couplage endommagement/plasticité dans les polymères semi-cristallins à structure sphérolitique. Ce constat servira de socle à la modélisation développée dans la suite (Chapitre V).

Références

Baïlon, J. and Dorlot, J. (2000). *Des matériaux*. Presses internationales polytechnique.

Ferreiro, V. (1999). *Etude par Microscopie à force atomique des mécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins à liaisons hydrogène*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Hay, I. and Keller, A. (1965). Polymer deformation in terms of spherulites. *Kolloid-Z.Z.Pol.*, 204 :43–74.

Seguela, R. (2007). Plasticity of semi-crystalline polymers : cristal slip versus melting-recrystallization. *e-polymer*, (32).

Thomas, C. (2006). *Microscopie à force atomique* in situ *et nanomécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Weynant, E. (1981). *La déformation plastique et la transformation de phase cristalline II → I du polybutène 1 isotatique*. Thèse de doctorat, INSA Lyon et Université de Claude Bernard-Lyon I.

Chapitre -IV-

Quantification mécanique du dommage

Table des Matières

IV.1 La visco-élasticité 78
IV.1.1 Le modèle de Maxwell généralisé 78
IV.1.2 Analyse mécanique dynamique 79
IV.1.3 Essais de relaxation 82
IV.2 Essais de Traction monotone 85
IV.2.1 Conditions expérimentales 85
IV.2.2 Résultats 86
IV.3 Essais charge/décharge 87
IV.3.1 Conditions expérimentales 87
IV.3.2 Résultats 90
IV.3.3 Mesure de l'endommagement 92
IV.4 Conclusion 98

L'objectif de cette partie étant de quantifier l'influence de la fragmentation sur le comportement mécanique, nous n'étudierons pas le polybutène à gros sphérolites, (PB200) car, outre la fragmentation, il présente des micro-craquelures.

La fragmentation est un mécanisme de déformation irréversible. Il est à l'origine d'une déformation permanente contribuant à la déformation plastique ε^p. La fragmentation est également un mécanisme d'endommagement car il cause la ruine des lamelles puis celle de la morphologie sphérolitique.

Les polymères sont des matériaux visqueux, ce qui complique l'interprétation des courbes contrainte/déformation. Pour cette raison, nous étudierons la visco-élasticité avant d'étudier l'écoulement plastique et l'endommagement.

IV.1 La visco-élasticité

Nous supposerons que les phénomènes visco-élastiques peuvent être reproduits par un modèle de Maxwell généralisé. Après avoir présenté ce modèle, nous identifierons les paramètres par analyse mécanique dynamique (DMA : *Dynamic Mechanical Analysis*) et nous les validerons à partir d'essais de relaxation.

IV.1.1 Le modèle de Maxwell généralisé

Le modèle de Maxwell généralisé est présenté et utilisé en une dimension. Ce modèle fait partie de la classe des modèles visco-élastiques linéaires, c'est-à-dire que nous supposons l'existence d'une équation différentielle linéaire à coefficient constant entre la contrainte de Cauchy σ et la déformation de Hencky ε de la forme :

$$\sum_{i=0}^{n} a_i \frac{\partial^i \varepsilon}{\partial t^n} = \sum_{i=0}^{m} b_i \frac{\partial^i \sigma}{\partial t^m} \tag{IV.1}$$

Par souci de commodité nous travaillerons dans l'espace de Laplace où l'équation (IV.1) s'exprime

$$S(p) = H(p)\, E(p) \tag{IV.2}$$

où $S(p)$ et $E(p)$ sont respectivement les transformées de Laplace de $\sigma(t)$ et $\varepsilon(t)$. $H(p)$ est une fraction rationnelle que l'on appellera fonction de transfert. Si l'on remplace p par $j\omega$, la fonction de transfert complexe est par définition le module dynamique du matériau

$$H(j\omega) = G^\star(j\omega) \tag{IV.3}$$

avec $j^2 = -1$ et ω la pulsation.

Le modèle de Maxwell généralisé est schématisé par un assemblage d'éléments rhéologiques de Maxwell (un ressort G_i en série avec un amortisseur η_i) en parallèle (Figure IV.1). Sa fonction de transfert est :

$$H(p) = G_0 + \sum_{i=1}^{n} G_i \frac{\tau_i p}{1+\tau_i p} \qquad \text{avec} \qquad \tau_i = \frac{\eta_i}{G_i} \tag{IV.4}$$

où les G_i sont homogènes à des modules et G_0 le module du matériau relaxé. Les η_i sont homogènes à des viscosités et les $\tau_i = \eta_i/G_i$ sont par définition les temps de relaxation du système.

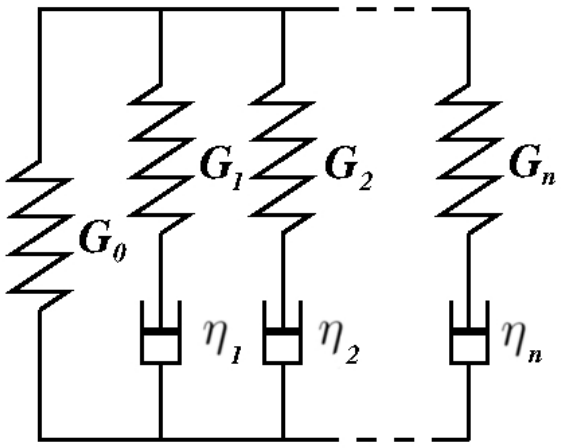


Fig. IV.1 – Schéma rhéologique du modèle de Maxwell généralisé

IV.1.2 Analyse mécanique dynamique

IV.1.2.1 Principe

La DMA consiste à imposer une déformation harmonique dans le domaine visco-élastique

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t) \tag{IV.5}$$

où ε_0 est l'amplitude de déformation pour mesurer la contrainte

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \varphi) \tag{IV.6}$$

La mesure de l'amplitude de la contrainte $\sigma_0(\omega)$ et du déphasage $\varphi(\omega)$ pour différentes valeurs de la pulsation ω, permet de construire le module dynamique complexe du matériau $G^\star(\omega)$

$$G^\star(\omega) = \frac{\sigma_0(\omega)}{\varepsilon_0(\omega)} \exp(j\varphi(\omega)) \tag{IV.7}$$

Classiquement, on représente la partie réelle $G'(\omega)$ (module élastique) et la partie imaginaire $G''(\omega)$ (module de perte visqueuse).

IV.1.2.2 Conditions expérimentales

Les essais sont réalisés en traction, à l'aide du visco-élasticimètre Rheometrics RSA III (TA Instrument) sur des éprouvettes plates (Annexe B) et pour une amplitude de déformation $\varepsilon_0 = 10^{-3}$.

Le Rheometrics RSA III permet de sonder les pulsations allant de 10^{-2} à 100 rad.s^{-1} ce qui n'est pas suffisant pour identifier la fonction de transfert $H(p)$. Pour cela nous réalisons un balayage en fréquence de 1 à 100 Hz tous les 2°C de -80 à 100°C pour le PA6 et le PB, et de -80 à 40°C pour le PCL pour rester en dessous de sa température de fusion ($T_f = 56$°C).

Nous supposons l'existence d'une équivalence temps-température. La courbe maîtresse à la température ambiante ($T_{ref} = 20$°C) est reconstruite en décalant les courbes de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ aux autres températures, avec une superposition optimale (Figure IV.2). Grâce à ce procédé, il est possible de reconstruire une courbe maîtresse sur plusieurs dizaines de décades.

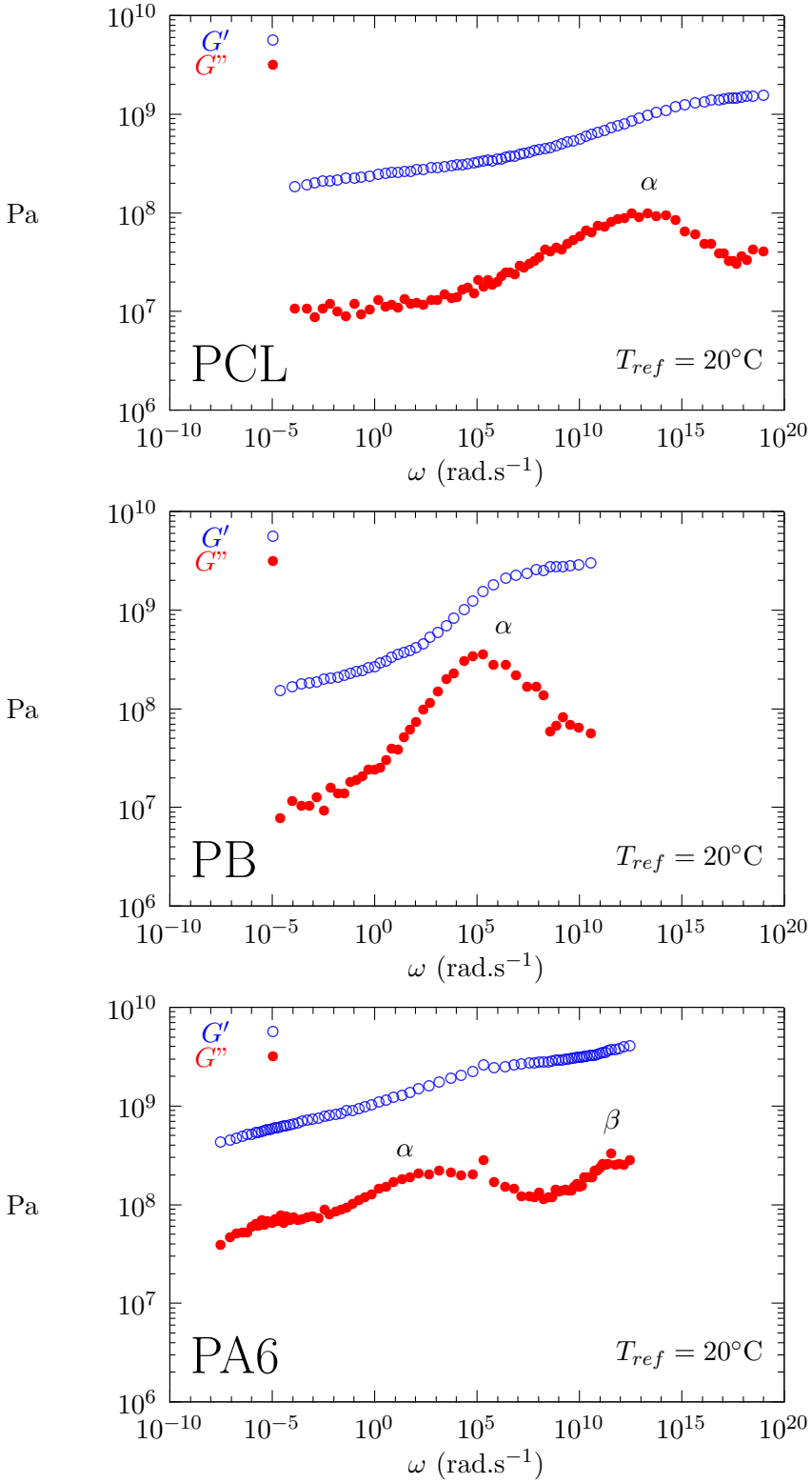


Fig. IV.2 – Courbes maîtresses de G' et G'' pour les trois polymères de l'étude, température de référence $T_{ref} = 20°C$

IV.1.2.3 Résultats

Le module élastique $G'(\omega)$ de chaque matériau augmente d'une décade sur la gamme de pulsations étudiées. Ce phénomène est lié à l'activation des mobilités moléculaires. Les maxima observés sur le module de perte $G''(\omega)$, qui s'étalent sur plusieurs décades, sont caractéristiques de la relaxation principale α. Elle correspond à l'activation de mouvements coopératifs des chaînes, associés à la transition vitreuse de la phase amorphe.

Le maximum de la relaxation principale du PCL se situe aux pulsations $\omega > 10^5$ rad.s^{-1}. Celle du PB se situe autour de 10^5 rad.s^{-1}. Le pic de $G''(\omega)$ du PB est très marqué avec une amplitude supérieure à une décade.

Le pic de $G''(\omega)$ du PA6 s'étale sur une large gamme de 10^{-10} à 10^9 rad.s^{-1}. Ceci est dû au caractère hydrophile du PA6. La zone basse fréquence ($\omega \approx 10^{-5}$ rad.s^{-1}) correspond à la relaxation principale de l'amorphe sec, alors que le maximum principal ($\omega \approx 10^3$ rad.s^{-1}) correspond à celle de l'amorphe humide plus mobile.

Dans le cas du PA6, on peut aussi observer un maximum, aux très hautes pulsations ($\omega \approx 10^{12}$ rad.s^{-1}), attribué à la relaxation secondaire β. Elle est issue des mouvements moléculaires inter chaîne, liés aux complexes entre les groupements amides et l'eau (Papi et al., 1972).

Lors des essais mécaniques de traction classique, les variations de modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ aux faibles pulsations ($\omega < 10^{-5}$ rad.s^{-1}) et aux hautes pulsations ($\omega > 10^5$ rad.s^{-1}) n'ont pas d'influence sur le comportement mécanique. Par conséquent, nous identifierons le modèle de Maxwell généralisé sur la gamme $10^{-5} - 10^5$ s^{-1}. Sur cette gamme, la figure IV.3 montre bien deux comportements extrêmes avec le PCL dont la phase amorphe est caoutchoutique, et le PA6 dont la phase amorphe est vitreuse, tandis que le comportement du PB est intermédiaire.

IV.1.2.4 Identification de $H(p)$

Par définition $G^\star(j\omega) = H(j\omega)$ donc les modules élastiques $G'_{the}(\omega)$ et de perte $G''_{the}(\omega)$ du modèle de Maxwell généralisé s'écrivent

$$G'_{the}(\omega) = G_0 + \sum_{i=1}^{n} G_i \frac{(\tau_i\omega)^2}{1+(\tau_i\omega)^2} \tag{IV.8}$$

$$G''_{the}(\omega) = \sum_{i=1}^{n} G_i \frac{\tau_i\omega}{1+(\tau_i\omega)^2} \tag{IV.9}$$

Le nombre n de branches du modèle est choisi de façon à obtenir une bonne reproduction des données expérimentales de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. Les paramètres τ_i sont fixés de façon à être répartis équitablement en échelle logarithmique. Les paramètres G_i^1 sont obtenus grâce à l'algorithme des moindres carrés non-linéaire de Levenberg-Marquardt, implémenté dans Gnuplot pour ajuster simultanément les données expérimentales de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ (Figure IV.3 et Tableau IV.1).

Les résultats sur le module élastique G' sont très satisfaisants alors que pour le module de perte ils le sont un peu moins. La dispersion et la précision des mesures en sont les raisons principales. Les fonctions G''_{the} présentent des ondulations qui peuvent être atténuées en augmentant le nombre n de temps de relaxation τ_i. Il ne semble pas nécessaire d'augmenter n car l'amplitude des ondulations reste inférieure à la dispersion des mesures.

La fonction G''_{the} du PA6 est décalée verticalement par rapport aux données expérimentales. Une tentative d'amélioration du modèle par l'addition d'une branche purement visqueuse s'est avérée un échec.

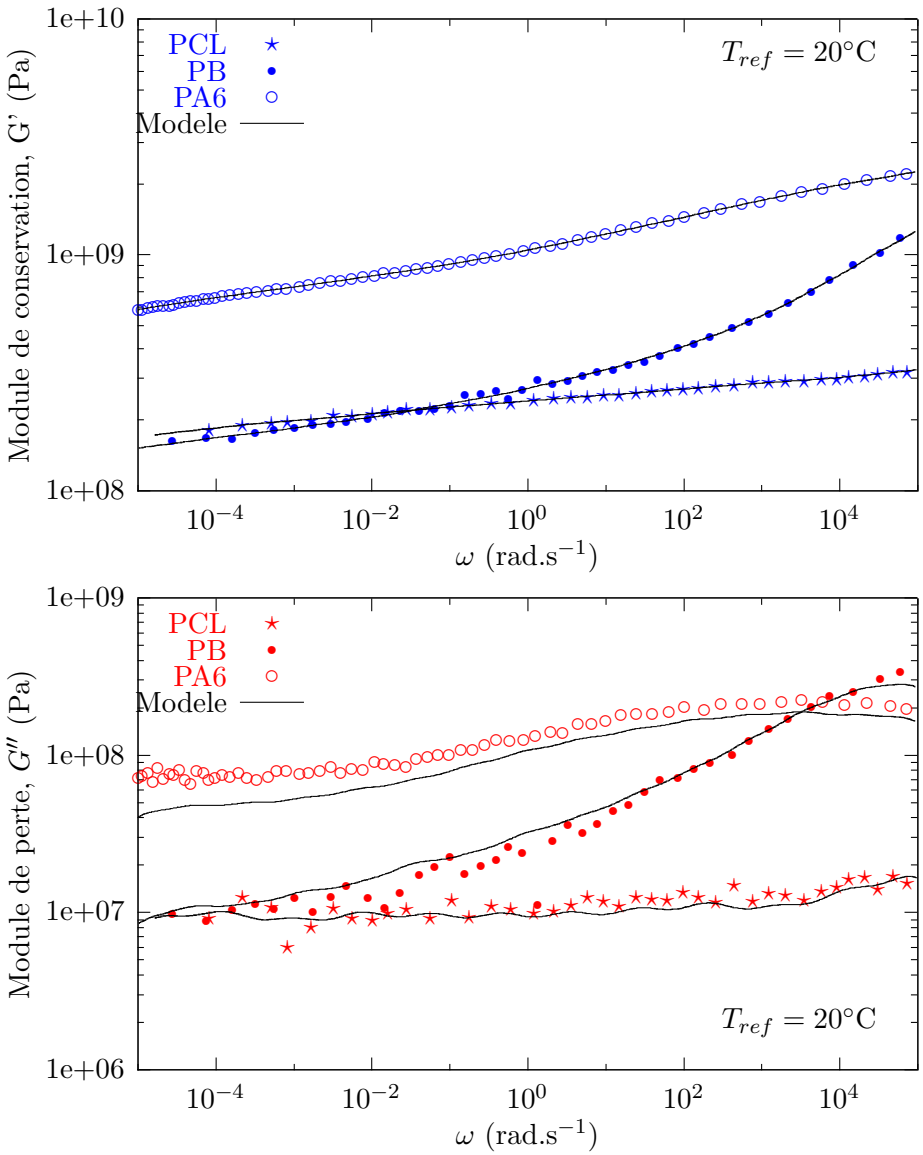


Fig. IV.3 – Comparaison des modules élastique G' et perte G'' avec le modèle de Maxwell pour les trois matériaux (PCL, PB, PA6)

IV.1.3 Essais de relaxation

Les essais de relaxation ont pour objectif de valider les résultats obtenus en DMA.

IV.1.3.1 Principe

Les essais de relaxations se déroulent en deux phases : un chargement à vitesse de déformation v_ε constante jusqu'à l'instant t_1, suivi d'un maintien en déformation imposée $\varepsilon_0 = v_\varepsilon.t_1$ (Figure IV.4). La loi de déformation $\varepsilon(t)$ peut s'écrire :

$$\varepsilon(t) = v_\varepsilon \left[t.u(t) - (t - t_1).u(t - t_1) \right] \tag{IV.10}$$

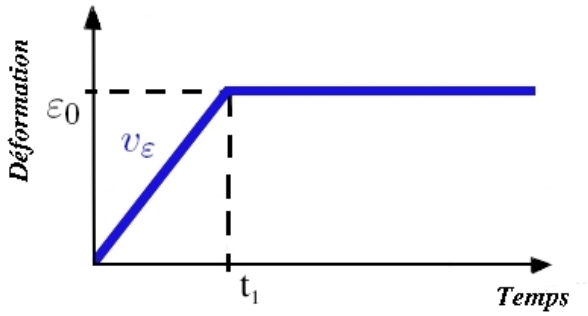


Fig. IV.4 – Déformation imposée $\varepsilon(t)$ en fonction du temps lors d'un essai de relaxation

avec $u(t)$ la fonction d'Heaviside (échelon unitaire). L'expression de la déformation $E(p)$ dans l'espace de Laplace s'obtient à l'aide du théorème du retard

$$E(p) = v_\varepsilon \left[\frac{1}{p^2} - \frac{\mathrm{e}^{-t_1 p}}{p^2}\right] \tag{IV.11}$$

d'où l'expression de la contrainte toujours dans l'espace de Laplace

$$\begin{aligned} S(p) &= H(p).E(p) \\ &= v_\varepsilon \left[\frac{G_0}{p^2} + \sum_{i=1}^{n} G_i \tau_i \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{\frac{1}{\tau_i} + p}\right)\right] \left[1 - e^{-t_1 p}\right] \end{aligned} \tag{IV.12}$$

L'expression de la contrainte en fonction du temps s'obtient aisément par transformée de Laplace inverse :

$$\begin{aligned} \sigma(t) = & v_\varepsilon \left[G_0.t + \sum_{i=1}^{n} G_i.\tau_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)\right].u(t) \\ & - v_\varepsilon \left[G_0.(t - t_1) + \sum_{i=1}^{n} G_i.\tau_i \left(1 - e^{-\frac{t-t_1}{\tau_i}}\right)\right].u(t - t_1) \end{aligned} \tag{IV.13}$$

On remarque que la contrainte s'écrit comme la somme d'une contrainte élastique $\sigma_e = G_0.\varepsilon$ et d'une contrainte visqueuse σ_v

$$\sigma(t) = \sigma_e(t) + \underbrace{\sum_{i=1}^{n} G_i.\tau_i \left[\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) v_\varepsilon.u(t) - \left(1 - e^{-\frac{t-t_1}{\tau_i}}\right) v_\varepsilon.u(t - t_1)\right]}_{\sigma_v(t)} \tag{IV.14}$$

IV.1.3.2 Conditions expérimentales

Les essais sont réalisés sur des éprouvettes plates (Annexe B) de même géométrie que lors des essais dynamiques, à partir du même film et sur le même Rheometrics RSA III pour limiter les sources d'erreur. L'emploi du visco-élasticimètre permet d'obtenir un bon asservissement de la déformation, une bonne précision sur la mesure de force et des temps d'acquisition faibles.

La vitesse de charge v_ε est de 5.10^{-4} s^{-1}. La déformation imposée ε_0 est de 1% et l'essai dure 10^4 secondes ($\approx$ 2h 45min). Les essais sont réalisés à $T \approx 20$°C, ≈ 50% d'humidité.

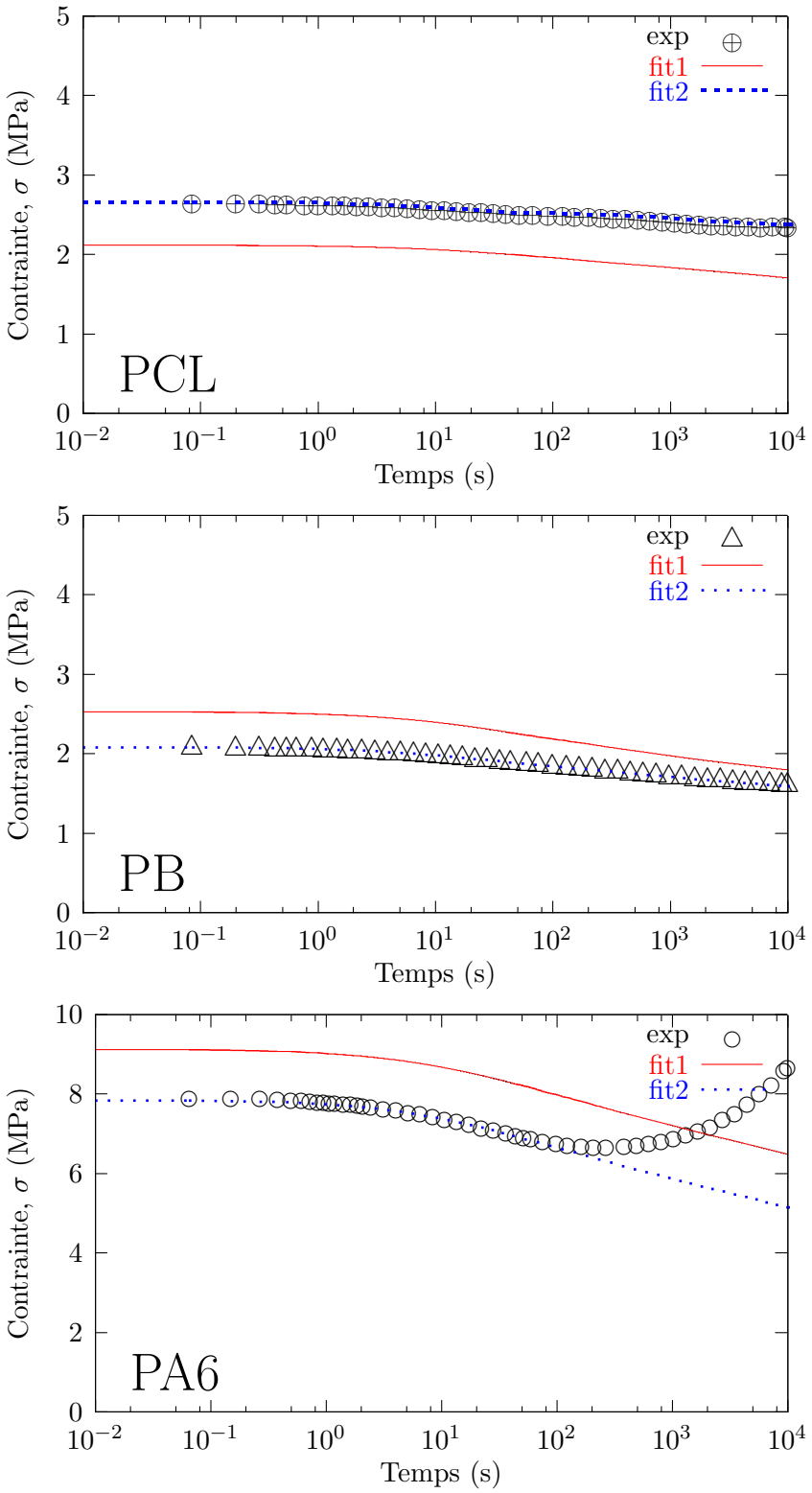


Fig. IV.5 – Evolution de la contrainte en fonction de $(t - t_1)$ lors d'un essai de relaxation ($T = 20°C$). Fit 1 : Modèle Maxwell avec les G_i ajustés sur les essais dynamiques. Fit 2 : Modèle Maxwell avec les G_i réajustés sur les essais de relaxation

IV.1.3.3 Résultats

Les courbes de relaxation du PCL et du PB (Figure IV.5) présentent une décroissance classique de la contrainte en fonction du temps qui se poursuit au-delà de 10^4 secondes.

Par contre, les essais sur le PA6 présentent un comportement singulier. En effet, à partir de quelques centaines de secondes, la contrainte se met à croître jusqu'à dépasser la contrainte initiale en fin d'essai. Ce phénomène n'est pas un processus de relaxation. Il peut être attribué soit :

Au vieillissement physique : la densification de la phase amorphe a lieu dans le domaine de visco-élasticité linéaire (Struik, 1989). Nous pouvons imaginer que la déformation induite lors de la charge engendre une réorganisation moléculaire propice à une évolution du matériau vers l'état le plus stable thermodynamiquement. Le plus souvent le vieillissement physique est étudié par fluage (Vlasveld et al., 2005) mais son influence sur la relaxation est mal connue.

A la variation du taux d'humidité : la déformation pourrait aussi favoriser la diffusion des molécules d'eau au niveau de l'amorphe interlamellaire. Dans cette gamme de températures proche de la transition α une variation du taux d'humidité peut soit augmenter soit diminuer les G_i, suivant le taux initial d'humidité (Illers, 1960, Mc Crum et al., 1967).

Ce dernier phénomène n'est pas pris en compte pour la validation du modèle visco-élastique linéaire qui est ajusté sur la partie de la courbe $\sigma(t)$ décroissante.

IV.1.3.4 Validation de l'identification des G_i

Le modèle ajusté sur les essais de DMA (Figure IV.5, Fit 1) reproduit l'évolution de la contrainte en fonction du temps. Un décalage vertical entre le modèle et les essais est observé. A l'aide de Gnuplot, nous avons réajusté les modules G_i sur les essais de relaxation (Figure IV.5, Fit2). Le tableau IV.1 présente les deux jeux de paramètres G_i^1 identifiés sur les essais de DMA et G_i^2 réajustés sur les essais de relaxation ainsi que l'erreur relative $\frac{\|\Delta G_i\|}{G_i^1}$.

Les erreurs relatives sont importantes, de l'ordre de plusieurs dizaines de pourcent. Le milieu extérieur, température et taux d'humidité, sont des paramètres difficilement contrôlables et très sensibles. Ce sont les premières causes d'erreur. La méthode peut également être incriminée, car le travail sur films ($e \approx 100$ μm) limite le niveau de force ce qui est nuisible à la précision des mesures.

L'utilisation d'une courbe maîtresse pour déterminer les G_i, reste très utile car ces valeurs nous donnent un point de départ, proche de la solution ; ce qui facilite grandement l'ajustement du modèle sur les essais de relaxation. Cette méthode nous donne aussi une idée des valeurs de G_i associées aux temps de relaxation courts ($\tau_i < 0.1$ s) qui ont peu d'influence lors d'un essai de relaxation à $v_\varepsilon = 5 \ . \ 10^{-4}$ s^{-1}.

Nous garderons donc les valeurs G_i^1 comme point de départ, pour ajuster le comportement visco-élastique sur des essais de relaxation réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que nos essais de traction monotone et cyclique (même machine, même film, même température, même humidité, ...). Cette méthode permettra de s'affranchir au maximum des effets liés aux variations du milieu extérieur.

PA6				PB				PCL			
τ_i (s)	G_i^1 (MPa)	G_i^2 (MPa)	$\frac{\Delta G_i}{G_i^1}$ (%)	τ_i (s)	G_i^1 (MPa)	G_i^2 (MPa)	$\frac{\Delta G_i}{G_i^1}$ (%)	τ_i (s)	G_i^1 (MPa)	G_i^2 (MPa)	$\frac{\Delta G_i}{G_i^1}$ (%)
$\tau_0 = \infty$	556	423	24	∞	147	134	9	∞	165	230	39
$1.1\,10^{-5}$	245	245	0	$1\,10^{-5}$	422	279	34	$1\,10^{-5}$	28.5	52.1	83
$5.6\,10^{-5}$	175	175	0	$5.2\,10^{-5}$	292	193	34	$7.9\,10^{-5}$	17.1	31.3	83
$2.9\,10^{-4}$	207	207	0	$2.7\,10^{-4}$	196	130	34	$6.1\,10^{-4}$	12.7	23.1	83
$1.5\,10^{-3}$	188	188	0	$1.4\,10^{-3}$	116	77	34	$4.7\,10^{-3}$	15.2	27.8	83
$7.6\,10^{-3}$	178	178	0	$7.2\,10^{-3}$	80	52.9	34	$3.7\,10^{-2}$	13.4	24.4	83
$3.9\,10^{-2}$	151	151	0	$3.7\,10^{-2}$	56	37	34	$2.8\,10^{-1}$	12.5	6	52
$2.0\,10^{-1}$	132	96.5	27	$1.9\,10^{-1}$	39.3	21.9	44	$2.2\,10^{0}$	12.5	20	60
$1.\,10^{0}$	111	113	2	$9.9\,10^{-1}$	32	22.4	30	$1.7\,10^{1}$	12.3	20.2	65
$5.3\,10^{0}$	87.5	96.8	11	$5.1\,10^{0}$	22	22.4	2	$1.3\,10^{2}$	13.3	0.1	99
$2.7\,10^{1}$	69.2	73.7	6	$2.7\,10^{1}$	22.4	15.3	32	$1\,10^{3}$	10.7	11.4	6
$1.4\,10^{2}$	63.2	64.7	2	$1.4\,10^{2}$	15.2	8.8	42	$7.8\,10^{3}$	13.4	2.3	83
$7.2\,10^{2}$	53.7	53.8	0	$7.1\,10^{2}$	15.2	9.8	36	$6.1\,10^{4}$	14.6	24.3	66
$3.7\,10^{3}$	50.5	50.5	0	$3.7\,10^{3}$	10.9	7.3	33				
$1.9\,10^{4}$	50.3	50.3	0	$1.9\,10^{4}$	11.9	7.9	34				
$9.8\,10^{4}$	57.4	57.4	0	$9.8\,10^{4}$	10.4	6.9	34				

Tab. IV.1 – Paramètres du modèle de Maxwell généralisé

IV.2 Essais de Traction monotone

IV.2.1 Conditions expérimentales

Les essais mécaniques sont réalisés sur une machine Instron équipée d'une cellule de force de 100 N. Les déformations vraies de Hencky ou déformations logarithmiques (ε) sont mesurées grâce à un système Vidéo-Traction d'Apollor (G'Sell et al., 2002) (Annexe C). Cette technique est basée sur la mesure des déformations longitudinale (ε_{yy}) et transverse (ε_{xx}) sur un élément de surface représentatif défini à l'aide d'un système de sept points marqués sur l'échantillon. Ce procédé permet de maintenir la vitesse de déformation constante par un asservissement en temps réel, et d'éviter l'utilisation de jauges de déformation susceptibles d'altérer le comportement mécanique du matériau.

Les éprouvettes utilisées sont de type haltère à section centrale légèrement affaiblie, pour localiser la déformation au niveau de la zone de mesure (Annexe B). Ces éprouvettes sont identiques à celles utilisées pour l'étude *in situ* sous l'AFM.

La contrainte vraie σ est mesurée en faisant l'hypothèse d'isotropie transverse

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz} \tag{IV.15}$$

Cette hypothèse a été vérifiée par mesure de l'épaisseur de l'éprouvette en tension sur la machine à l'aide d'un micromètre.

La vitesse de déformation v_ϵ imposée est de $5.\,10^{-4}$ s^{-1} ; le choix d'une vitesse aussi faible garantit un bon asservissement à vitesse constante. Les essais sont réalisés à l'ambiante ($T \approx 20$°C, taux d'humidité $\approx 50\%$).

IV.2.2 Résultats

Pour le PA6 et le PCL, les essais sont interrompus au seuil d'apparition de la striction. La localisation de la déformation dans la striction, empêche l'asservissement à vitesse constante. De plus, l'apparition d'une striction entre deux tâches fausses complètement la mesure de déformation. Pour le PB, les essais se poursuivent jusqu'à la rupture car aucune striction n'apparaît.

IV.2.2.1 Comportement *post* striction

Les courbes de la figure IV.6 présentent un stade quasi-linéaire caractéristique d'un comportement élastique avant de s'infléchir jusqu'à atteindre un maximum, avant l'apparition de la striction, dans le cas du PA6 et du PCL. La perte de linéarité est due à la plasticité mais aussi à la viscosité. A cause de cette dernière il n'est pas simple de définir une limite d'élasticité. En effet, il n'y pas de rupture de pente sur les courbes de traction monotone. La courbe de traction du polybutène présente, après la première inflexion une seconde inflexion qui correspond au durcissement structural.

IV.2.2.2 Mesure du coefficient de Poisson

Grâce au système d'extensométrie optique (Annexe 2), on mesure la déformation transverse et on remonte au coefficient de poisson ν. Nous prenons une définition Lagrangienne du coefficient de Poisson

$$\nu = -\frac{E_{yy}}{E_{xx}} \tag{IV.16}$$

avec

$$E_{xx} = \frac{1}{2}\left(\exp\left(2\varepsilon_{xx}\right) - 1\right) \qquad \text{et} \qquad E_{yy} = \frac{1}{2}\left(\exp\left(2\varepsilon_{yy}\right) - 1\right) \tag{IV.17}$$

où E_{xx} et E_{yy} sont les composantes xx et yy du tenseur des déformations de Green-Lagrange $\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}$. Ce choix provient dans un premier temps de la modélisation, mais il a été confirmé par les essais de traction charge/décharge. Le tableau IV.2 reprend les coefficients de Poisson des trois matériaux.

Matériaux	PCL	PB	PA6
ν	0.47 ± 0.03	0.27 ± 0.03	0.31 ± 0.03

Tab. IV.2 – Coefficient de Poisson

IV.2.2.3 Variation de volume

La variation de volume J est définie par

$$J = \frac{V}{V_0} = \exp\left(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}\right) \tag{IV.18}$$

Les courbes de la figure IV.7 montrent une faible évolution J avant la striction pour le PA6 et le PCL ($\approx 3\%$). On observe une diminution de la variation de volume pour le PCL et le PB, mais ces variations restent inférieures à l'erreur liée à la mesure (Annexe B). Des essais réalisés par Rezgui *et al.* (Rezgui et al., 2005) sur des échantillons massifs de PCL, montrent que la variation de volume logaritmique ($\ln(J)$) reste positive et faible à température ambiante $T = 23°\mathrm{C}$, pour la gamme de vitesses et la plage de déformation de notre étude (Figure I.19).

Sur le PB, on observe une légère augmentation de volume vers $\varepsilon = 0.2$ qui plafonne rapidement. Aux grandes déformations ($\varepsilon > 0.8$), on observe une légère compaction.

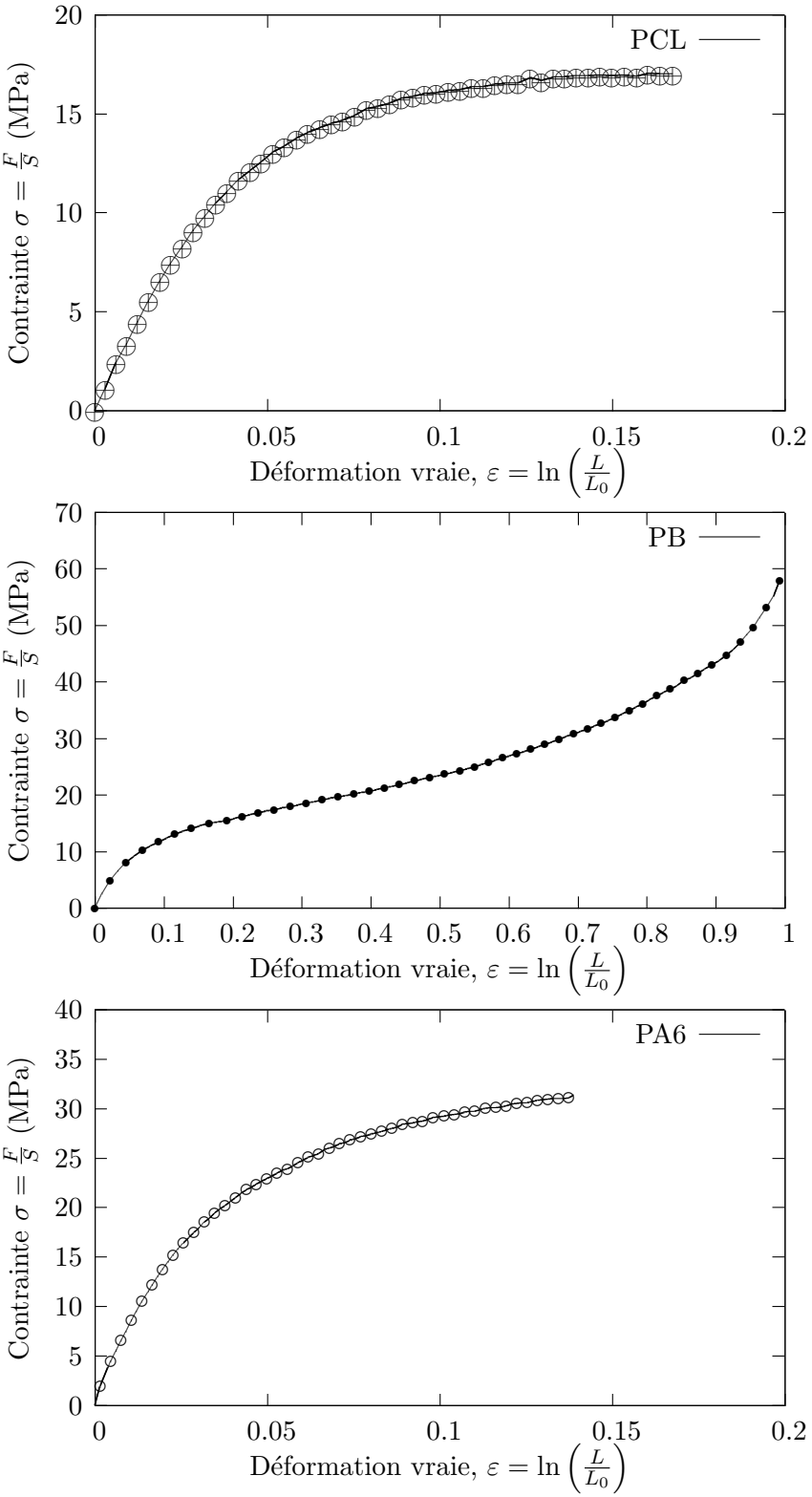


Fig. IV.6 – Courbe Contrainte/Déformation vraie, essaie monotone $v_\varepsilon = 5.10^{-4}$ s^{-1}, $T = 20°$C

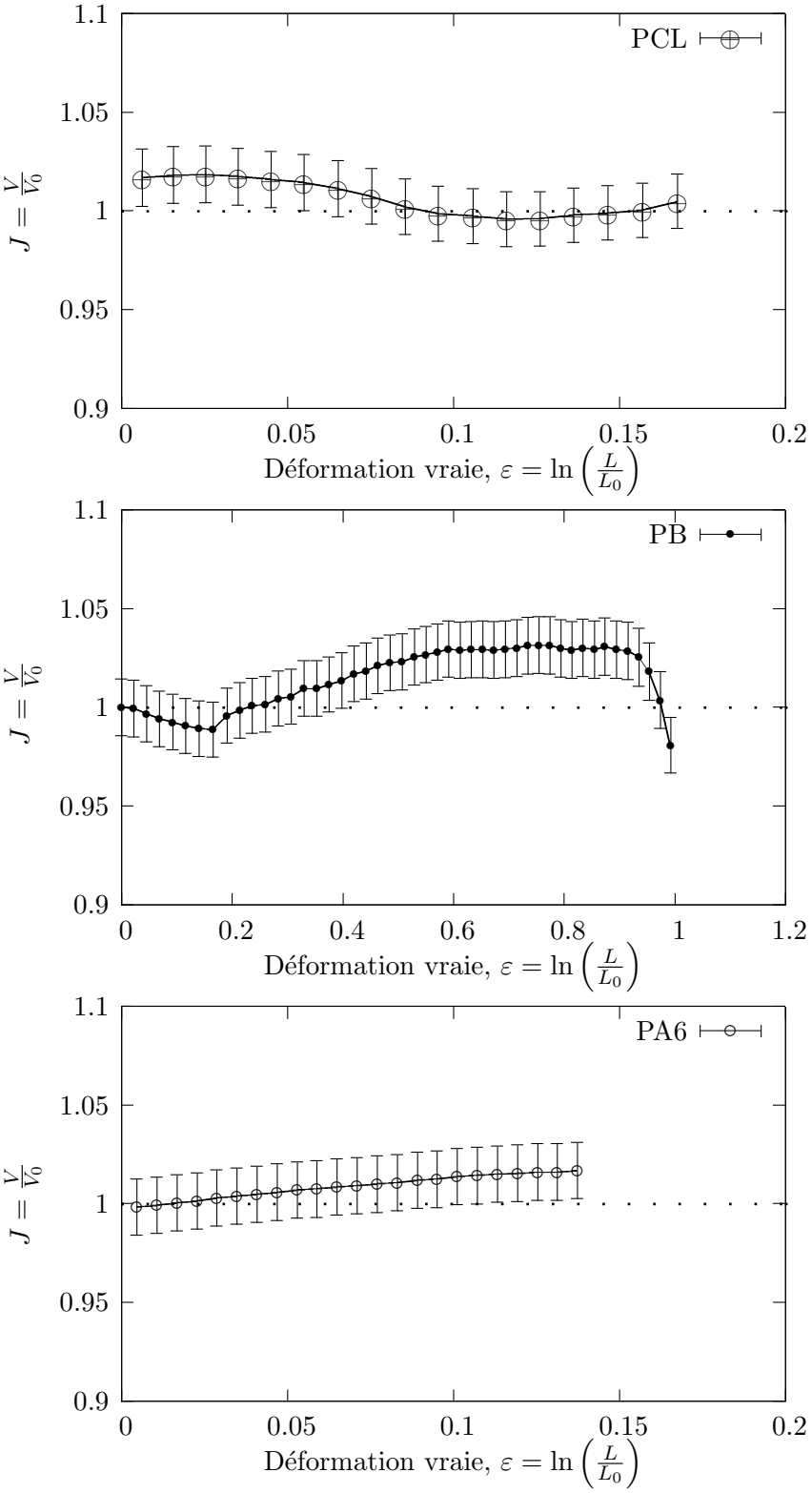


Fig. IV.7 – Courbe variation de volume vs. déformation vraie ($T = 20°\text{C}$)

IV.3 Essais charge/décharge

IV.3.1 Conditions expérimentales

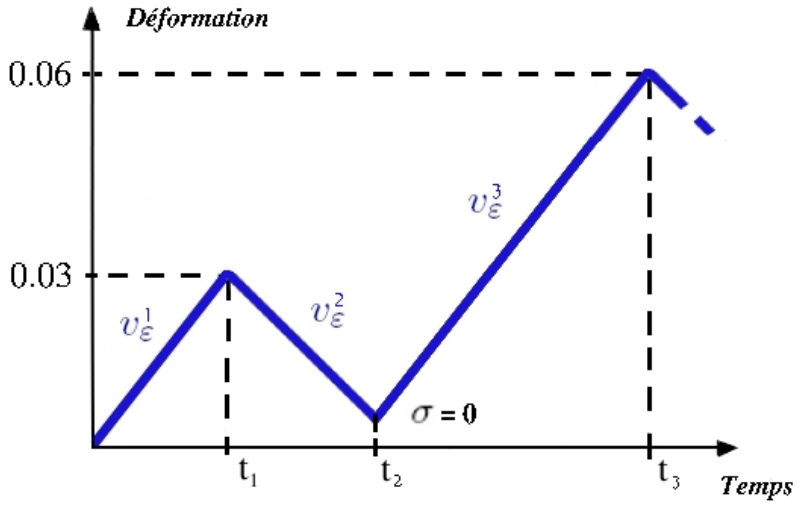


Fig. IV.8 – Evolution de la déformation en fonction du temps lors d'un essai charge/décharge

Les conditions expérimentales des essais charge/décharge sont identiques aux essais monotones qui ont été réalisés durant la même campagne d'essais. Lors d'un essai charge/décharge, la consigne en déformation $\varepsilon(t)$ suit une loi en dents de scie (Figure IV.8)

$$\varepsilon(t) = v_\varepsilon^1 . u(t) + \sum_{k=1}^{m} \left(v_\varepsilon^{k+1} - v_\varepsilon^k \right) u(t - t_k) \tag{IV.19}$$

où $u(t)$ est la fonction échelon unitaire, v_ε^k la vitesse de déformation de la k^{eme} rampe, t_k l'instant de son début et m le nombre de charge et décharge. Les vitesses sont choisies de norme $\|v_\varepsilon^k\| = 5.10^{-4}$ s^{-1} tout comme pour les essais monotones. Les temps t_k (k impair) sont choisis afin de décharger à $\varepsilon = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.2, 0.3$. Ces valeurs ont été choisies pour être conformes à celles des observations AFM *in situ*. Les autres valeurs t_k (k pair) sont prises pour recharger l'éprouvette lorsque la contrainte σ s'annule.

IV.3.2 Résultats

La présence d'hystérèses sur les courbes de la figure IV.9 confirme le caractère visqueux des matériaux. Au cours du cyclage, la largeur des boucles augmente et la rigidité diminue. Ces deux phénomènes sont caractéristiques d'un endommagement mécanique. Il faut noter l'apparition d'une rupture de pente lors des recharges ce qui permet de voir apparaître la limite d'élasticité. L'évolution de cette limite est non-linéaire ce qui indique que l'écrouissage est non-linéaire.

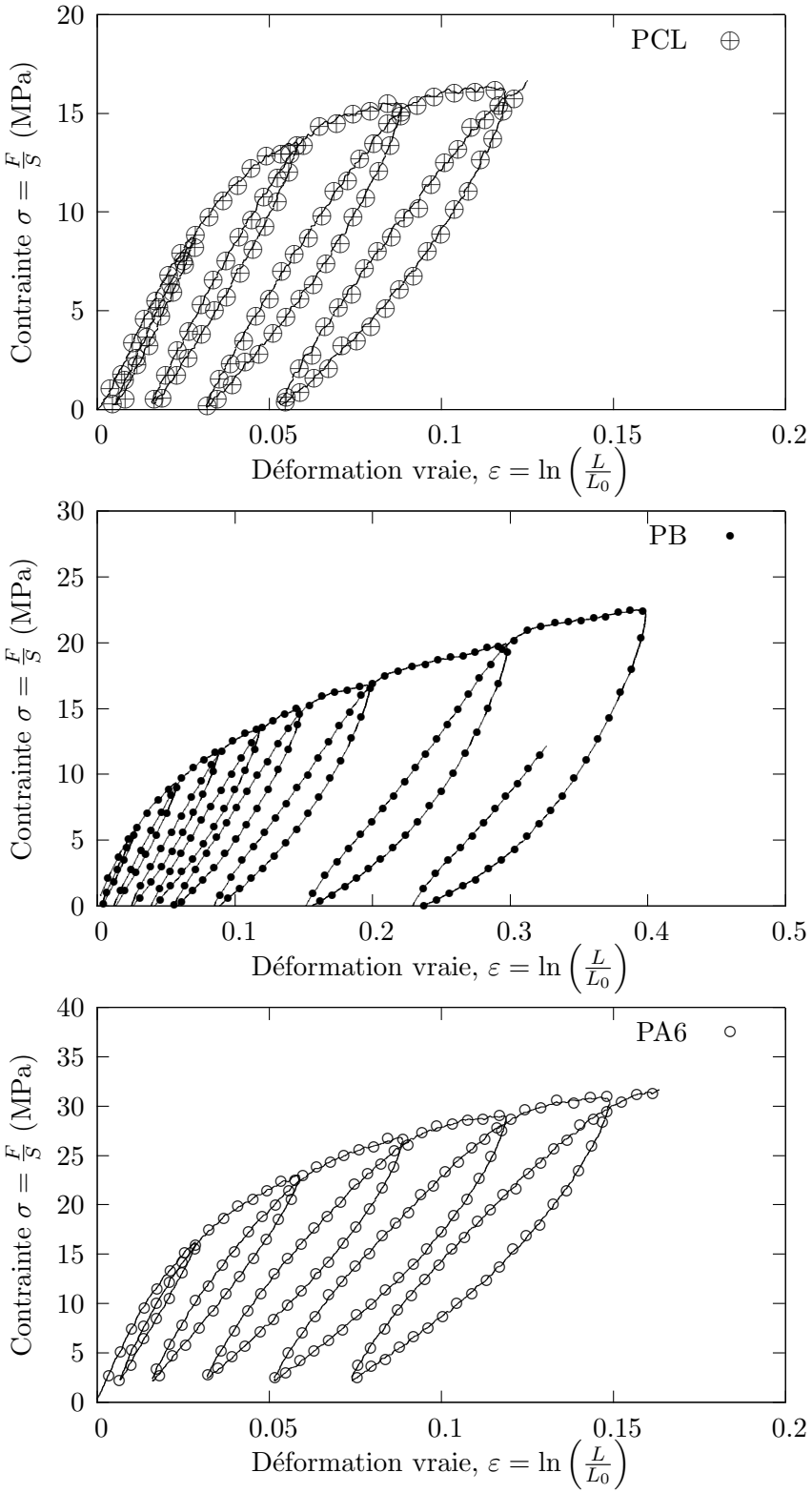


Fig. IV.9 – Courbes Contrainte/Déformation vraie lors d'un essais charge/décharge, $T = 20°C$

IV.3.3 Mesure de l'endommagement

IV.3.3.1 Problématique et objectif

Grâce au système de vidéo extensométrie, on mesure l'évolution du coefficient de Poisson pour chaque charge. Par contre, la viscosité rend la mesure du module d'Young et de la déformation plastique après décharge délicate car ces valeurs dépendent de la vitesse.

Nous avons vu au paragraphe précédent que les mécanismes de déformation observés engendrent un couplage entre la plasticité et l'endommagement. Il parait donc indispensable de quantifier l'évolution du module d'Young « relâché » (G_0) et du coefficient de Poisson (ν) en fonction de la déformation plastique ε^p. En résumé, on cherche les fonctions $D\left(\varepsilon^p\right)$ et $\Delta\left(\varepsilon^p\right)$, où D et Δ sont des grandeurs addimensionnelles permettant de caractériser un endommagement isotrope. Elles sont définies par

$$D = 1 - \frac{G_0}{G_0^{ini}} \qquad \text{et} \qquad \Delta = 1 - \frac{\nu}{\nu^{ini}} \tag{IV.20}$$

où G_0^{ini} et ν^{ini} sont respectivement le module Young relaxé initial et le coefficient de Poisson initial.

IV.3.3.2 Travail en contrainte relaxée

La viscosité est le frein majeur à la mesure des paramètres de dommage D et Δ. Pour y remédier nous allons procéder à la soustraction de la contribution visqueuse. Cette contribution visqueuse σ_v peut être exprimée à partir d'un modèle de Maxwell généralisé, mais elle dépend énormément des conditions extérieures (température, humidité, ...). Par conséquent, nous avons dû réalisé des essais de relaxation durant la campagne d'essais mécanique pour identifier les paramètres du modèle de Maxwell généralisé exactement dans les mêmes conditions. Ces essais de relaxation ont été réalisés avec la même géométrie d'éprouvettes plates à section centrale affaiblie et utilisant le système d'extensométrie optique pour les mesures de déformation vraie et de contrainte. Le cycle de chargement est le même que celui exposé au paragraphe (Figure IV.4).

Le tableau IV.3 récapitule les nouveaux paramètres de viscosité G_i liés aux conditions expérimentales. Les G_i correspondant aux temps supérieurs au temps caractéristique d'un cycle charge/décharge ne sont pas pris en compte. En effet, les mécanismes associés à ces temps de relaxation ne sont pas activés durant nos essais.

Une fois les paramètres de viscosité ajustés, on ajuste les paramètres de vitesses v_ε^k et t_k sur les données expérimentales de déformation $\varepsilon\left(t\right)$. Ensuite, on calcule la contribution visqueuse des contraintes σ_v de façon analogue à celle d'un essai de relaxation (équation IV.14)

$$\sigma_v\left(t\right) = \sum_{i=1}^{n} G_i \tau_i \left[\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) v_\varepsilon^1 . u\left(t\right) + \sum_{k=1}^{m} \left(1 - e^{-\frac{t-t_k}{\tau_i}}\right) \left(v_\varepsilon^{k+1} - v_\varepsilon^k\right) u\left(t - t_k\right) \right] \tag{IV.21}$$

Sur la figure IV.10, on a soustrait la contrainte visqueuse (σ_v) à la contrainte (σ) et on obtient l'évolution de la contrainte relaxée σ_∞. Les boucles d'hystérèses se referment. Les courbes ainsi obtenues ressemblent à des courbes qu'on pourrait obtenir sur un matériau métallique, pour lequel on peut mesurer la déformation plastique ε^p et la perte de module D. On remarque que la première et la deuxième charge se superposent ce qui montre qu'on est dans le domaine élastique.

Certaines boucles ne se referment pas totalement. Les causes peuvent être

PA6		PB		PCL	
τ_i (s)	G_i (MPa)	τ_i (s)	G_i (MPa)	τ_i (s)	G_i (MPa)
$1.1\,10^{-5}$	344	$1\,10^{-5}$	465	$1\,10^{-5}$	43
$5.6\,10^{-5}$	245	$5.2\,10^{-5}$	321	$7.9\,10^{-5}$	26
$2.9\,10^{-4}$	290	$2.7\,10^{-4}$	216	$6.1\,10^{-4}$	19
$1.5\,10^{-3}$	263	$1.4\,10^{-3}$	128	$4.7\,10^{-3}$	23
$7.6\,10^{-3}$	250	$7.2\,10^{-3}$	88	$3.7\,10^{-2}$	20
$3.9\,10^{-2}$	211	$3.7\,10^{-2}$	62	$2.8\,10^{-1}$	528
$2.0\,10^{-1}$	185	$1.9\,10^{-1}$	43	$2.2\,10^{0}$	68
$1.\,10^{0}$	171	$9.9\,10^{-1}$	125	$1.7\,10^{1}$	69
$5.3\,10^{0}$	122	$5.1\,10^{0}$	31	$1.3\,10^{2}$	47
$2.7\,10^{1}$	97	$2.7\,10^{1}$	27	$1\,10^{3}$	0
$1.4\,10^{2}$	88	$1.4\,10^{2}$	18	$7.8\,10^{3}$	0
$7.2\,10^{2}$	0	$7.1\,10^{2}$	0	$6.1\,10^{4}$	0
$3.7\,10^{3}$	0	$3.7\,10^{3}$	0		
$1.9\,10^{4}$	0	$1.9\,10^{4}$	0		
$9.8\,10^{4}$	0	$9.8\,10^{4}$	0		

Tab. IV.3 – Paramètres de la partie visqueuse du modèle de Maxwell généralisé, ajusté sur un essais de relaxation ($T = 20°\text{C}$, $\varepsilon_0 = 0.01$, $v_\varepsilon = 5.\,10^{-4}$ s^{-1})

expérimentale : précision des mesures de relaxations plus faible sur la machine de traction que sur la DMA ;

théorique : dépendance des paramètres de relaxation G_i avec la déformation (élasticité non-linéaire) ou écrouissage cinématique.

IV.3.3.3 Résultats

La déformation plastique logarithmique (ε^p) s'obtient à partir de l'intersection de l'axe des abscisses et du prolongement de la partie élastique lors des recharges k (O_k sur la figure IV.10). A partir de là, on définit la déformation élastique logarithmique (ε^e) lors de la charge suivante

$$\varepsilon^e = \varepsilon - \varepsilon^p \tag{IV.22}$$

Le calcul du coefficient de poisson (ν) et de la rigidité (E) se fait sur les recharges élastiques ($\varepsilon_p = C^{ste}$). On choisit de travailler et de définir les paramètres élastiques dans la configuration liée à cette déformation plastique, appelée configuration relâchée (Lee, 1969, Mandel, 1971). Ce choix revient à travailler en grandeurs lagrangiennes, en prenant comme état de référence 0_k pour la charge k.

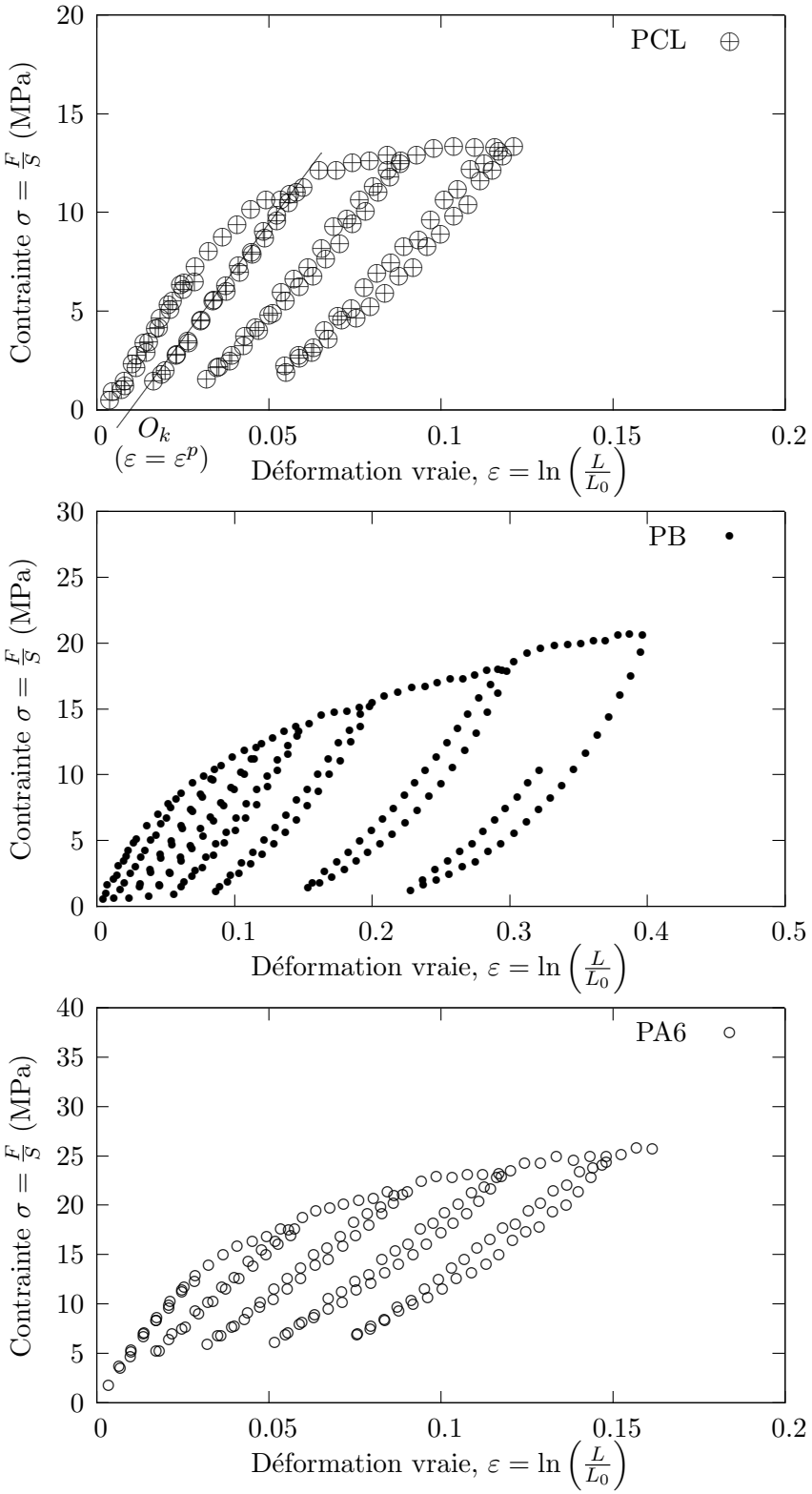


Fig. IV.10 – Courbes contrainte relaxée/déformation vraie lors d'un essai charge/décharge, $T = 20°\mathrm{C}$

Par conséquent, on définit les déformations élastiques lagrangiennes dans la configuration relâchée transverse E^e_{xx} et longitudinale E^e_{yy}

$$E^e_{xx} = E_{xx} = \frac{1}{2}\left(\exp\left(2\varepsilon_{xx}\right) - 1\right) \qquad \text{et} \qquad E^e_{yy} = \frac{1}{2}\left(\exp\left(2\varepsilon^e\right) - 1\right) \tag{IV.23}$$

On fait l'hypothèse que durant un essai de traction, la déformation plastique transverse est nulle ($\varepsilon^p_{xx} = 0$). On peut donc identifier la déformation transverse dans la configuration relâchée à celle dans la configuration initiale

$$E^e_{xx} = E_{xx} \tag{IV.24}$$

Le coefficient de Poisson ν s'obtient à partir de la relation

$$\nu = -\frac{E^e_{xx}}{E^e_{yy}} \tag{IV.25}$$

Le module d'Young dans la configuration relâchée est

$$G_0 = \frac{S^e}{E^e_{yy}} \tag{IV.26}$$

où S^e est la contrainte lagrangienne attachée à la configuration relâchée

$$S^e = J.\sigma.\exp -2\varepsilon^e \tag{IV.27}$$

La figure IV.11 montre que l'évolution de E^e_{xx} et de S^e sont linéaires par rapport à E^e_{yy}, ce qui signifie que l'élasticité est linéaire dans la configuration relâchée et justifie donc l'emploi des variables de dommages définies dans cette configuration.

La figure IV.12 montre que les évolutions de $D\left(\varepsilon^p\right)$ pour les trois matériaux, suivent une même tendance avec une forte augmentation aux faibles déformation plastiques suivi d'un plateau lorsque $D \approx 0.55$. Le coefficient de Poisson ν semble plutôt suivre une progression linéaire, même si on observe quelques singularités aux faibles déformations plastiques qui sont du même ordre de grandeur que la précision des mesures sur D et Δ ($\approx 3\%$).

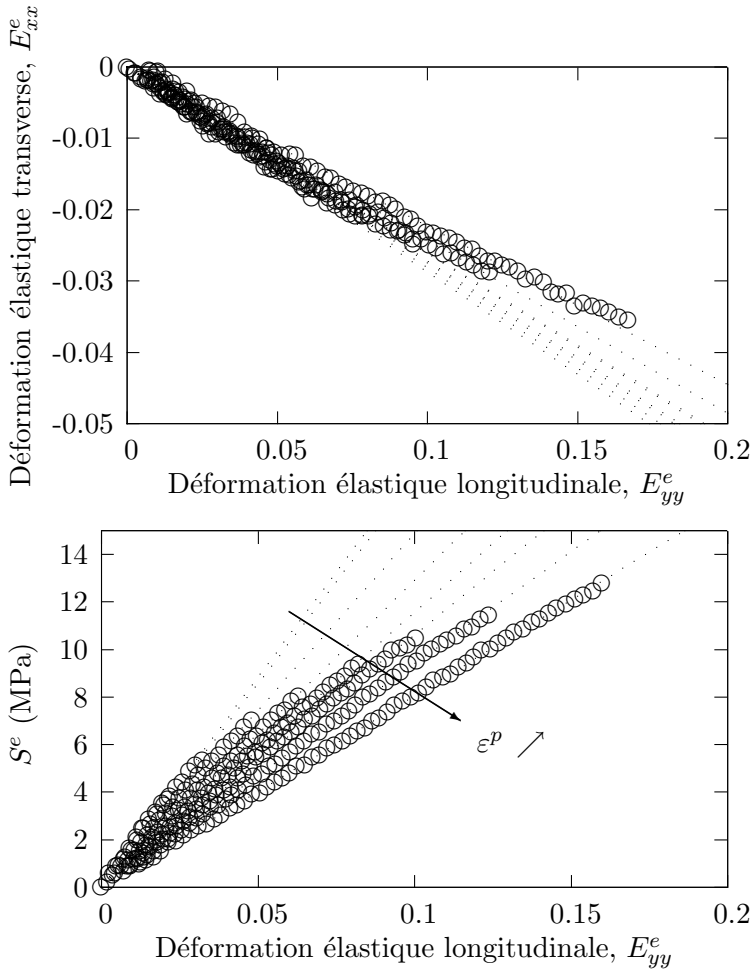


Fig. IV.11 – Courbes déformation lagrangienne transverse (E^e_{xx}) et contrainte lagrangienne (S^e) en fonction de la déformation lagrangienne longitudinale (E^e_{yy}) dans la configuration relâchée pour différentes valeurs de la déformation plastique (ε^p)

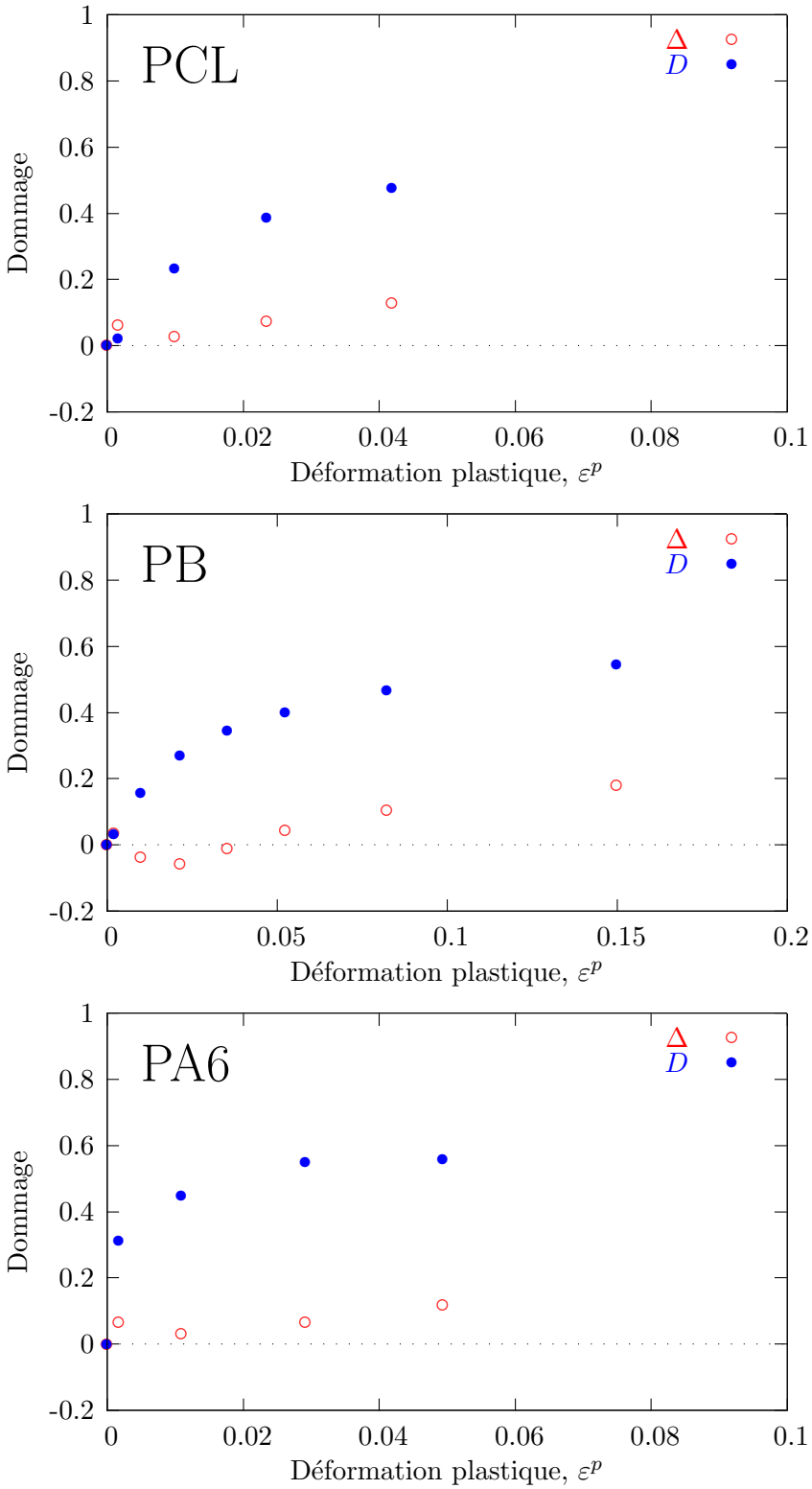


Fig. IV.12 – Evolution des paramètres de dommage D et Δ en fonction de la déformation plastique ε^p

IV.4 Conclusion

Nous proposons une méthode pour quantifier deux paramètres de dommage accessibles par des essais unidirectionnels. Cette méthode se base sur des essais de charge/décharge, auxquels la contribution visqueuse est soustraite pour mesurer la perte de module comme pour les métaux.

La contribution visqueuse peut être évaluée par un modèle de Maxwell généralisé. Cependant il faut être vigilant car les modules G_i sont très sensibles à la température et à l'humidité. Il est impératif que tous les essais soient réalisés dans les mêmes conditions de température et d'humidité.

Ces essais ont permis de mettre en évidence la linéarité de l'élasticité des trois matériaux dans la configuration relâchée. C'est pour cela que nous avons défini des variables de dommage lagrangienne dans cette configuration.

En conclusion, nous constatons que les paramètres de dommage D et Δ des trois matériaux suivent des évolutions similaires. Ceci est en accord avec les observations AFM qui ont montré que la déformation plastique se faisait par fragmentation. Le paramètre Δ semble varier linéairement avec la déformation plastique ε^p (Figure IV.13)

$$\Delta = \delta.\varepsilon^p \tag{IV.28}$$

où δ est un paramètre matériau (Tableau IV.4). Au vue de la précision des mesures, il est possible de négliger l'évolution du coefficient de poisson ($\delta = 0$).

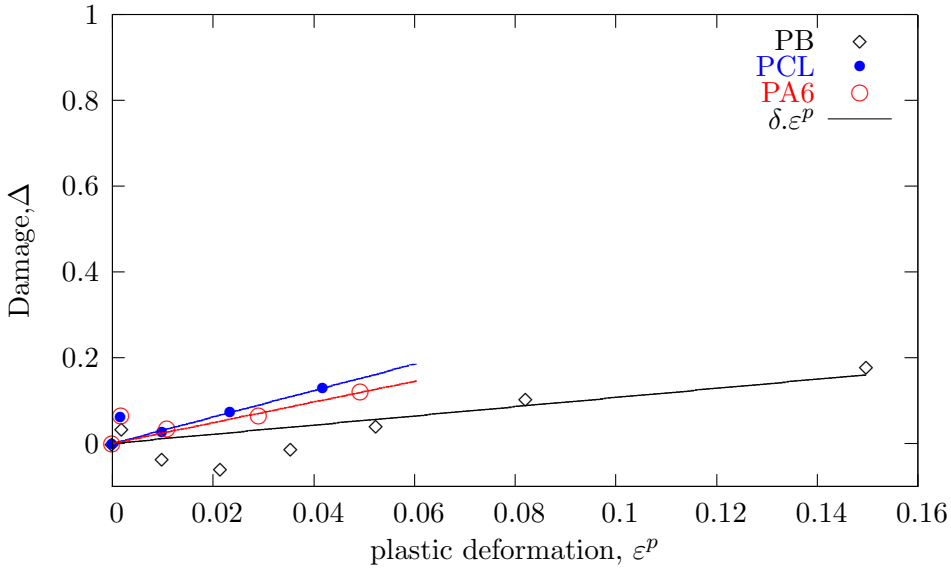


Fig. IV.13 – Comparaison entre mesures de Δ en fonction de la déformation plastique ε^p avec la loi phénoménologique proposée

Dans le domaine étudié, le dommage D ne tend pas vers la valeur 1 correspondant à la rupture. D plafonne vers 0.55 car le réseau macromoléculaire garantit la cohésion.

La rapide évolution du paramètre D aux faibles déformations plastiques peut s'expliquer par les observations AFM qui nous montrent qu'au début ce sont les lamelles du cœur et les zones polaires des sphérolites qui se fragmentent. Dans ces zones, les axialites sont orientés suivant l'axe de traction donc leur influence sur le module est grande. Lorsque la fragmentation de ces zones s'atténue, ce sont les zones diagonales qui se fragmentent ce qui ralentit l'évolution du dommage.

Matériau	PCL	PB	PA6
α	0.529	0.529	0.559
β	56.1	30.3	146.3
δ	3.08	1.07	2.41
χ (%)	58	49	38
$\varnothing$ (μm)	10	20	3

Tab. IV.4 – Paramètres de dommages pour les trois matériaux de l'étude

Sachant que la rigidité dépend du facteur de forme des lamelles (Bédoui, bed1, Guan and Pitchumani, 2004), et si on suppose que chaque fragmentation lamellaire diminue le facteur de forme par deux, on peut en déduire que le mécanisme de fragmentation sera d'autant plus endommageant lorsque le facteur de forme est important. D'autre part, une fragmentation propage environ la même quantité de déformation plastique. Ces deux éléments expliquent aussi l'évolution brutale de D en fonction de la déformation plastique, puis son plafonnement.

Dans les trois matériaux étudiés se déformant par fragmentation, D suit une même évolution non-linéaire avec une évolution rapide au début puis une saturation. Nous proposons une loi phénoménologique $D\left(\varepsilon^p\right)$ satisfaisant à ces constatations

$$D = \alpha\left(1 - \exp\left(-\beta\varepsilon^p\right)\right) \tag{IV.29}$$

où $0 \leq \alpha \leq 1$ et $\beta \geq 0$ sont deux paramètres matériaux. Cette loi présente un bon accord avec nos mesures (Figure IV.14). Les valeurs des paramètres α et β pour chaque matériau de l'étude sont reportés dans le tableau IV.4. On n'a remarqué aucune corrélation évidente entre les paramètres α et β et le taux de cristallinité (χ) ou le diamètre des sphérolites ($\varnothing$). Il serait intéressant de comparer les paramètres α et β avec le facteur de forme des lamelles si celui-ci était expérimentalement accessible.

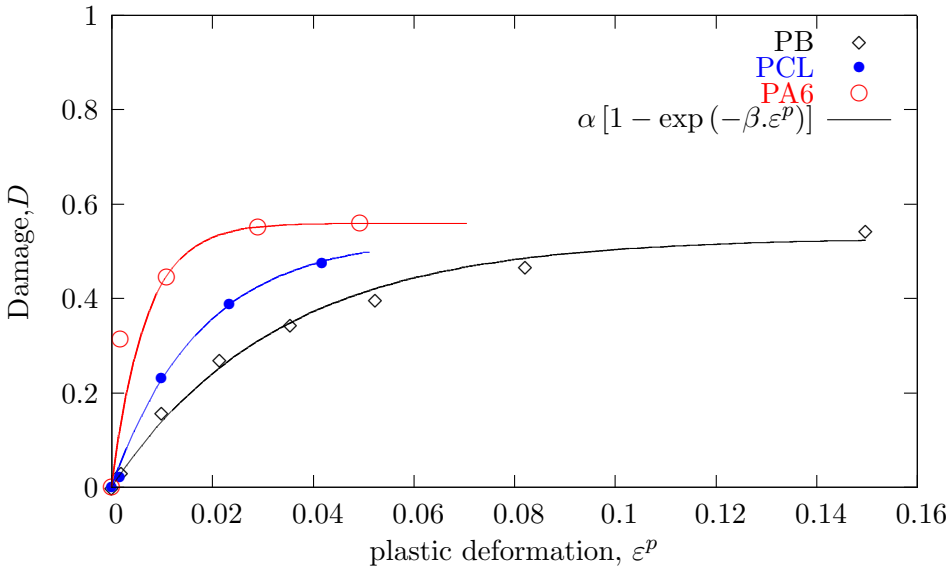


Fig. IV.14 – Comparaison mesures de D en fonction de la déformation plastique ε^p avec la loi phénoménologique proposée

Références

Bédoui, F. (2005bed1). *Etude du comportement élastique et viscoélastique linéaire des polymères semi-cristallins par approche micromécanique.* Thèse de doctorat, ENSAM Paris.

G'Sell, C., Hiver, J., and Dahoun, A. (2002). Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *Int. J.of Sol. and Struc.*, 39 :3857–72.

Guan, X. and Pitchumani, R. (2004). A micromechanical model for the elastic properties of semicrystalline thermoplastic polymers. *Polymer Engineering and Science*, 44(3) :433–51.

Illers, K. (1960). The influence of water on the molecular mobilities of polyamides. *Makromol.Chem.*, 38 :168–88.

Lee, E. (1969). Elastic-plastic deformation at finite strain. *J Appl.Mech.*, pages 1–6.

Mandel, J. (1971). *Plasticité classique et viscoplasticité.* Springer-Verlag, Wien.

Mc Crum, N., Read, B., and Williams, G. (1967). *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids.* Wiley : New York.

Papi, Y., Kapur, S., Rogers, C., and Baer, E. (1972). Effect of orientation, anisotropy, and water on the relaxation behavior of nylon 6 films. part i : Identification and stability of the crystalline phases. *J.Polym.Sci. :Part A-2*, 10 :1305–1319.

Rezgui, F., Swistek, M., Hiver, J., G'Sell, C., and Dadoun, T. (2005). Deformation and damage upon stretching of degradable polymers (pla and pcl). *Polymer*, 46 :7370–85.

Struik, L. (1989). The mechanical and physical aging of semicrsytalline polymers.part i. *Polymer*, 28 :1521–33.

Vlasveld, D., Bersee, H., and Picken, S. (2005). Creep and physical aging behaviour of pa6 nanocomposites. *Polymer*, 46 :12539–45.

Chapitre -V-

Modélisation du comportement

Table des Matières

V.1 Formulation en transformations finies 102
V.1.1 Configurations actuelle et initiale 102
V.1.2 Cinématique 102
V.1.3 Tenseurs de contraintes 103
V.1.4 Formulation d'un problème 103
V.1.5 Thermodynamique des milieux continus 104
V.2 Hypothèses de travail 105
V.3 Structure cristalline 107
V.3.1 Cinématique 107
V.3.2 Loi d'état 108
V.3.3 Lois d'évolution 109
V.4 Réseau macromoléculaire 112
V.4.1 Elasticité de réseau 112
V.4.2 Branche visco-élastique 113
V.5 Intégration numérique de la loi de comportement 115
V.5.1 Equations à intégrer 115
V.5.2 Méthodes de Runge-Kutta 116
V.6 Identification des paramètres matériaux 116
V.7 Validations 122
V.7.1 Variation de volume 122
V.7.2 Essais de relaxation multiples 122
V.8 Conclusion 125

V.1 Formulation en transformations finies

V.1.1 Configurations actuelle et initiale

Soit un point matériel M occupant une position $\underline{\boldsymbol{X}}$ à l'instant initial t_0 dans la configuration de référence Ω_0. La position du point matériel M à l'instant t dans la configuration actuelle Ω est donnée par la fonction vectorielle $\underline{\boldsymbol{x}}\left(\underline{\boldsymbol{X}},t\right)$. Le gradient de déformation $\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}$, la dilatation volumique J, le vecteur déplacement $\underline{\boldsymbol{u}}$ sont définis par les relations :

$$\underline{\boldsymbol{u}}\left(\underline{\boldsymbol{X}},t\right)=\underline{\boldsymbol{x}}\left(\underline{\boldsymbol{X}},t\right)-\underline{\boldsymbol{X}} \tag{V.1}$$

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}\left(\underline{\boldsymbol{X}},t\right)=\frac{\partial\underline{\boldsymbol{x}}\left(\underline{\boldsymbol{X}},t\right)}{\partial\underline{\boldsymbol{X}}}=\underset{\sim}{\boldsymbol{I}}+\nabla\underline{\boldsymbol{u}} \tag{V.2}$$

$$J=\det\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}\right)=\frac{\rho_0}{\rho} \tag{V.3}$$

où ρ_0 et ρ sont respectivement les densités volumiques dans l'état de référence et dans l'état actuel. Les grandeurs lues dans la configuration de référence sont lagrangiennes. Les grandeurs lues dans la configuration actuelles sont eulériennes.
Le tenseur des dilatations ou tenseur de Cauchy-Green droit $\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}$ définit une métrique sur la configuration de référence

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}=\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^T.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}} \tag{V.4}$$

La déformation peut être mesurée dans la configuration de référence par l'intermédiaire du tenseur des déformations de Green-Lagrange $\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}$ ou par celui de tenseur de Almansi $\underset{\sim}{\boldsymbol{A}}$

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}=\frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}-\underset{\sim}{\boldsymbol{I}}\right)\qquad\underset{\sim}{\boldsymbol{A}}=\frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{I}}-\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^{-1}\right) \tag{V.5}$$

Le choix d'un tenseur de déformation n'est pas unique, il en existe une multitude. Le lecteur intéressé par ce problème peut consulter l'ouvrage de référence de Rougée (Rougée, 1997).

V.1.2 Cinématique

Le vecteur vitesse lagrangien $\underline{\boldsymbol{V}}$ est défini par

$$\underline{\boldsymbol{V}}\left(\underline{\boldsymbol{X}},t\right)=\frac{\partial\underline{\boldsymbol{u}}\left(\underline{\boldsymbol{X}},t\right)}{\partial t}=\frac{\partial\underline{\boldsymbol{x}}\left(\underline{\boldsymbol{X}},t\right)}{\partial t} \tag{V.6}$$

Sa représentation eulérienne est $\underline{\boldsymbol{v}}$

$$\underline{\boldsymbol{v}}\left(\underline{\boldsymbol{x}},t\right)=\underline{\boldsymbol{V}}\left(\underline{\boldsymbol{x}}^{-1}\left(\underline{\boldsymbol{x}},t\right),t\right) \tag{V.7}$$

Le tenseur gradient des vitesses $\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}$ (eulérien) est défini par

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}=\dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{-1}=\nabla_x\underline{\boldsymbol{v}}\qquad\text{avec}\qquad\nabla_x\underline{\boldsymbol{v}}=\frac{\partial\underline{\boldsymbol{v}}}{\partial\underline{\boldsymbol{x}}} \tag{V.8}$$

Le tenseur taux de déformation $\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}$ est la partie symétrique de $\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}$

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}=\left\{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}\right\}_s=\frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}+\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^T\right)=\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{-\mathrm{T}}.\dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{-1} \tag{V.9}$$

Le tenseur taux de rotation $\underset{\sim}{\boldsymbol{\Omega}}$ est sa partie antisymétrique

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\Omega}}=\left\}\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}\right\{_a=\frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}-\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^T\right) \tag{V.10}$$

V.1.3 Tenseurs de contraintes

Le tenseur de Cauchy $\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}$ lie la densité de force élémentaire actuelle $d\underline{\boldsymbol{f}}$ et l'élément de surface actuelle dS et la direction actuelle $\underline{\boldsymbol{n}}$. $\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}$ est une grandeur eulérienne et elle correspond à l'état de contrainte vraie dans une structure.

$$d\underline{\boldsymbol{f}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}.\underline{\boldsymbol{n}}\,.dS \tag{V.11}$$

Le premier tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff ou de Bousinnesq $\underset{\sim}{\boldsymbol{\Pi}}$ lie la densité de force actuelle $d\underline{\boldsymbol{f}}$ avec l'élément de surface de référence dS_0 et sa normale $\underline{\boldsymbol{N}}$.

$$d\underline{\boldsymbol{f}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{\Pi}}.\underline{\boldsymbol{N}}\,.dS_0 \tag{V.12}$$

Le second tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff ou de Piola-Lagrange $\underset{\sim}{\boldsymbol{\kappa}}$ (lagrangien) relie la densité de force transportée dans la configuration initiale $d\underline{\boldsymbol{f}}_0$ avec l'élément de surface initial dS_0 sa normale initiale $\underline{\boldsymbol{N}}$.

$$d\underline{\boldsymbol{f}}_0 = \underset{\sim}{\boldsymbol{\kappa}}.\underline{\boldsymbol{N}}\,.dS_0 \tag{V.13}$$

Ces trois tenseurs de contraintes sont reliés par l'intermédiaire de $\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}$

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\kappa}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{-1}\underset{\sim}{\boldsymbol{\Pi}} = J^{-1}\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}.\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{-\mathrm{T}} \tag{V.14}$$

V.1.4 Formulation d'un problème

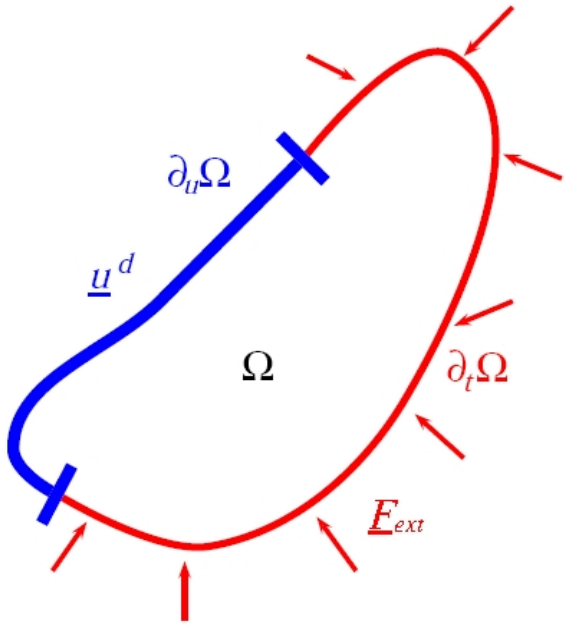


Fig. V.1 – Conditions aux limites sur un solide Ω (Forest et al., 2006)

Lorsque l'on résout un problème de structure en mécanique, on cherche à relier les forces appliquées $\underline{\boldsymbol{F}}_{ext}$ sur $\partial_t\Omega$ au déplacement $\underline{\boldsymbol{u}}$ de chaque point M de Ω, grâce aux :

Equation compatibilité en déplacement

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{F}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{I}} + \nabla\underline{\boldsymbol{u}} \qquad \forall M \in \Omega_0 \tag{V.15}$$

Equation d'équilibre

$$\operatorname{div} \underset{\sim}{\mathbf{\Pi}} + \rho \underline{\boldsymbol{f}}_0 = \underline{\mathbf{0}} \qquad \forall M \in \Omega_0 \tag{V.16}$$

où $\underline{\boldsymbol{f}}_0$ est la densité de force volumique exprimée dans la configuration de référence.

Conditions aux limites

$$\underset{\sim}{\mathbf{\Pi}}.\underline{\boldsymbol{N}} = \underline{\boldsymbol{F}}_{ext} \qquad \forall M \in \partial_t \Omega_0 \tag{V.17}$$

$$\underline{\boldsymbol{u}} = \underline{\boldsymbol{u}}_d \qquad \forall M \in \partial_u \Omega_0 \tag{V.18}$$

où $\underline{\boldsymbol{u}}_d$ représente les déplacements imposés

Loi de comportement

$$\underset{\sim}{\mathbf{\Pi}} = \mathcal{F}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}, z_i\right) \qquad \forall M \in \Omega_0 \tag{V.19}$$

où z_i désigne les variables interne et $\mathcal{F}$ est un ensemble d'équations différentielles décrivant le comportement.

On peut trouver les formulations lagrangiennes et eulériennes d'un problème de mécanique dans les ouvrages de référence (Rougée, 1997, Besson et al., 2001, Nguyen, 2000).

V.1.5 Thermodynamique des milieux continus

Le postulat de l'état local permet de définir en chaque point matériel $M\left(\underline{\boldsymbol{x}}, t\right)$ une température, une densité d'énergie e et une densité d'entropie s. La combinaison des deux premiers principes de la thermodynamique nous permet d'établir l'inégalité de Clausius-Duhem (Besson et al., 2001, Nguyen, 2000)

$$\underbrace{\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{D}} - \rho\left(\dot{\varphi} + s\dot{T}\right)}_{d_{in}} \underbrace{-\frac{\underline{\boldsymbol{q}}}{T}.\nabla_x T}_{d_{th}} \geq 0 \tag{V.20}$$

où $\underline{\boldsymbol{q}}$ est le vecteur flux de chaleur et $\varphi = e - Ts$ est l'énergie libre spécifique. On postule souvent un découplage de la dissipation thermique d_{th} et de la dissipation intrinsèque d_{in}.

$$d_{th} \geq 0 \qquad d_{in} \geq 0 \tag{V.21}$$

On travaille dans le cadre des matériaux standards généralisés si l'énergie libre spécifique φ s'exprime en fonction des valeurs actuelles des variables d'état $\{\alpha_i\}$ et si la dissipation intrinsèque dérive d'un potentiel convexe $\phi\left(\dot{\alpha}_i, \alpha_i\right)$ des flux des variables d'état $\{\dot{\alpha}_i\}$. Il peut éventuellement dépendre des variables d'état. La convexité du potentiel de dissipation garantit la positivité de d_{in}.

Les forces thermodynamiques $\{A_i\}$ associées aux variables d'état $\{\alpha_i\}$ dérivent de l'énergie libre spécifique

$$A_i = \rho \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha_i} \tag{V.22}$$

Ces expressions définissent les lois d'états. Les lois d'évolution, où est injectée la physique, sont définies par

$$A_i = \frac{\partial \phi}{\partial \dot{\alpha}_i} \tag{V.23}$$

Dans la pratique, on travaille plutôt avec le potentiel de dissipation duale $\phi^\star\left(A_i, \alpha_i\right)$ qui est une fonction convexe des forces thermodynamiques $\{A_i\}$ obtenue par la transformation de Legendre-Frenchel de $\phi\left(\dot{\alpha}_i, \alpha_i\right)$. Dans ce cas, les lois d'évolution s'écrivent :

$$\dot{\alpha}_i = \frac{\partial \phi^\star}{\partial A_i} \tag{V.24}$$

L'ensemble des lois d'état et d'évolution définissent totalement la loi de comportement $\mathcal{F}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}, \alpha_i\right)$

V.2 Hypothèses de travail

A l'état fondu, les chaînes macromoléculaires d'un polymère semi-cristallin forment un réseau enchevêtré. Lors de la cristallisation, un ordre ainsi que de fortes interactions s'établissent entre les chaînes pour conduire à la création des cristaux. Ces liaisons consolident le réseau macromoléculaire.

Nous n'envisagerons pas les polymères semi-cristallins comme un assemblage plus ou moins complexe de deux constituants cristallin et amorphe. En effet, cette vision occulte le fait qu'une même macromolécule peut à la fois appartenir aux cristallites et à la phase amorphe (Figure I.1).

On peut rendre compte de cet aspect particulier sur le plan mécanique, en envisageant les polymères semi-cristallins comme un réseau macromoléculaire bridé par la structure cristalline. Cela nous conduit aux hypothèses suivantes :

Hypothèse 1 *l'énergie libre spécifique φ et le potentiel de dissipation ϕ s'écrivent*

$$\varphi = \varphi_{sc} + \varphi_{rm} \qquad \phi = \phi_{sc} + \phi_{rm} \tag{V.25}$$

où φ_{sc} et φ_{rm} sont respectivement les énergies libres spécifiques de la structure cristalline et du réseau macromoléculaire et ϕ_{sc} et ϕ_{rm} leurs dissipations respectives.

Cette hypothèse conduit naturellement à associer chaque phénomène soit à la structure cristalline soit au réseau macromoléculaire.

Hypothèse 2 *Les phénomènes de plasticité et d'endommagement sont associés à la structure cristalline.*

Hypothèse 3 *Les phénomènes visqueux sont associés au réseau macromoléculaire.*

L'hypothèse 2 se justifie par le fait que les mécanismes de glissement et de fragmentation mettent en jeu les liaisons inter-chaînes dans la structure cristalline. L'hypothèse 3 se justifie par la relation entre la viscosité et l'activation de mobilités dans les chaînes macromoléculaires. Le point de vue adopté peut être schématisé par le modèle rhéologique de la figure V.2 sous l'hypothèse :

Hypothèse 4 *Le comportement visco-élastique du réseau macromoléculaire est modélisé par un modèle de Maxwell généralisé.*

L'hypothèse 4 permet d'associer à chaque branche i constitutive du modèle de réseau macromoléculaire une énergie libre spécifique φ_i et un potentiel de dissipation ϕ_i. L'énergie libre spécifique totale φ_{rm} et le potentiel de dissipation ϕ_{rm} s'obtiennent par sommation des contributions de chaque branche

$$\varphi_{rm} = \sum_{i=0}^{n} \varphi_i \qquad \text{et} \qquad \phi_{rm} = \sum_{i=0}^{n} \phi_i \tag{V.26}$$

Hypothèse 5 *A l'instant initial, le matériau est vierge de toute contrainte interne et il est totalement relaxé*

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_{sc} = \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_{rm} = \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}^{i}_{rm} = \underset{\sim}{\mathbf{0}} \qquad \forall i \tag{V.27}$$

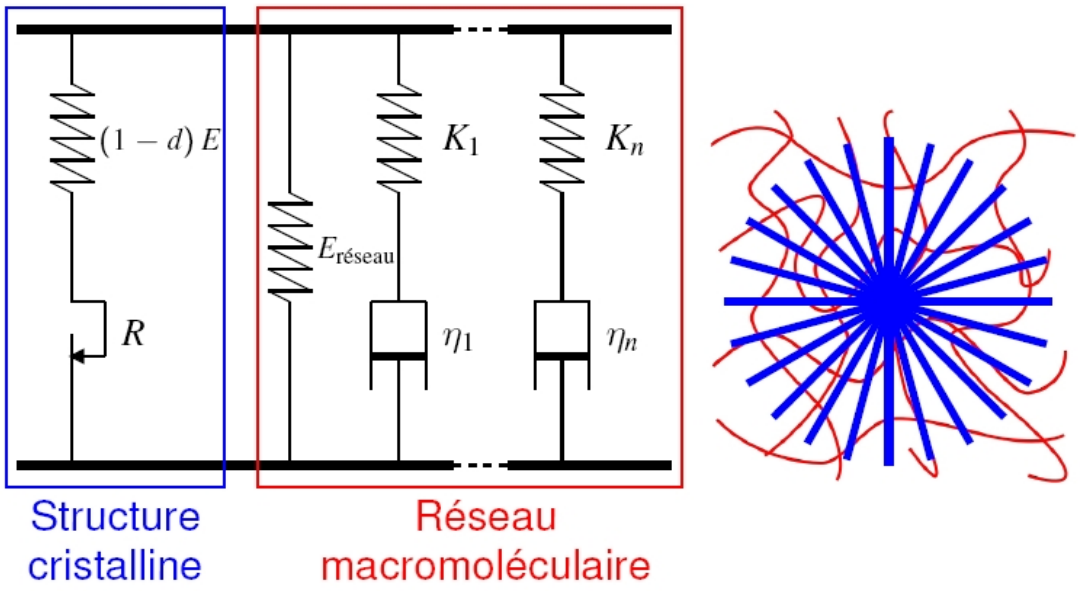


Fig. V.2 – Schéma structural d'un polymère semi-cristallin et modèle rhéologique associé

Cette hypothèse repose sur le fait que les matériaux sont cristallisés à partir du liquide au repos (ou presque), et que les essais sont réalisés plusieurs semaines après la mise en œuvre.

Hypothèse 6 *L'élasticité du réseau macromoléculaire est de type caoutchoutique.*

Cette hypothèse est classique lorsque la température de transition vitreuse T_g est en dessous de la température d'essais (température ambiante dans notre cas).

Hypothèse 7 *L'élasticité de la structure cristalline est supposée linéaire dans la configuration « relâchée ».*

Cette hypothèse est issue des résultats expérimentaux (Chapitre IV).

Hypothèse 8 *La plasticité et l'endommagement sont couplés et gouvernés par un même mécanisme.*

Cette hypothèse provient des observations AFM (Chapitre III).
L'isotropie initiale de la structure sphérolitique, nous amène à considérer :

Hypothèse 9 *Le domaine d'élasticité comme isotrope.*

Pour des raisons de commodité nous faisons aussi les hypothèses suivantes :

Hypothèse 10 *L'écrouissage est isotrope.*

Hypothèse 11 *Les écoulements plastiques et visqueux se font à volume constant.*

Hypothèse 12 *L'endommagement est supposé isotrope sans orientation privilégiée.*

Cette hypothèse limite la description de l'endommagement à une seule variable scalaire. L'évolution du coefficient de Poisson que nous avons observée (Chapitre IV) n'est pas prise en compte.

Hypothèse 13 *Les transformations sont supposées isothermes*

$$d_{th} = 0 \qquad et \qquad d_{in} = \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{D}} - \rho\dot{\varphi} \tag{V.28}$$

V.3 Structure cristalline

V.3.1 Cinématique

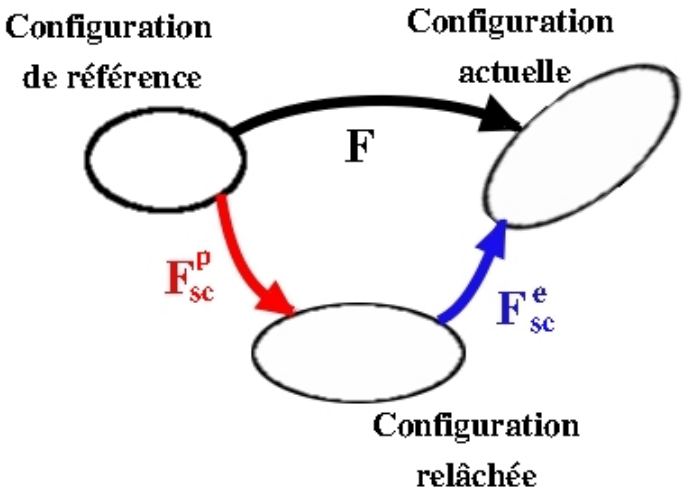


Fig. V.3 – Modèle de plasticité avec configuration relâchée

Nous utilisons le modèle à configuration relâchée introduite par Lee (Lee, 1969) et Mandel (Mandel, 1971) qui se base sur la décomposition multiplicative (Figure V.3)

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{F}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^p \tag{V.29}$$

où $\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e$ est une transformation purement élastique et $\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^p$ est une transformation plastique. L'état de déformation d'un élément de matière passe de l'état de référence à l'état relâché par l'intermédiaire de la transformation plastique $\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^p$ et atteint l'état actuel par la transformation élastique $\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e$. Pour lever l'indétermination de la décomposition, on impose à la déformation plastique d'être une déformation pure, c'est-à-dire $\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^p$ symétrique et défini positif.
Le tenseur gradient de vitesse $\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}$ se décompose en une partie élastique $\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^e$ et une partie plastique $\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^p$

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{L}} = \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{-1} = \underbrace{\dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}^e.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{e-1}}_{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^e} + \underbrace{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e.\dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}^p.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{p-1}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{e-1}}_{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^p} \tag{V.30}$$

on a aussi les expressions

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^e = \left\{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^e\right\}_s \qquad \underset{\sim}{\boldsymbol{\Omega}}^e = \left\}\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^e\right\{_a \tag{V.31}$$

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^p = \left\{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^p\right\}_s \qquad \underset{\sim}{\boldsymbol{\Omega}}^p = \left\}\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^p\right\{_a \tag{V.32}$$

On définit le tenseur gradient de vitesse plastique

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\nabla}}^p = \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}^p.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{p-1} = \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{e-1}.\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^p.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e \tag{V.33}$$

La déformation plastique cumulée p s'obtient

$$p = \int_{t_0}^{t} \sqrt{\frac{2}{3}\underset{\sim}{\boldsymbol{\nabla}}^p : \underset{\sim}{\boldsymbol{\nabla}}^p}\mathrm{d}t \tag{V.34}$$

Le tenseur des déformations élastiques de Cauchy-Green droit dans la configuration relâchée est

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e = \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{eT}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e \tag{V.35}$$

et le tenseur des déformations de Green-Lagrange dans la configuration relâchée est

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}^e = \frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e - \underset{\sim}{\boldsymbol{I}}\right) \qquad \text{avec} \qquad I_{ij} = \delta_{ij} \tag{V.36}$$

V.3.2 Loi d'état

L'ensemble $\mathcal{Z}$ de variables d'état choisi pour décrire l'évolution de la structure cristalline est

$$\mathcal{Z} = \left\{\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e, r, D\right\} \tag{V.37}$$

où le tenseur $\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e$ décrit l'évolution élastique, le scalaire r l'écrouissage isotrope et le scalaire D l'endommagement. Une énergie libre spécifique φ, semblable à celle utilisée par Saanouni (Saanouni, 1988) et Ju (JU, 1989) dans le cadre des petites transformations, est adoptée :

$$\varphi^{sc} = (1-D)\left[\varphi^e\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e\right) + \varphi^p(r)\right] \tag{V.38}$$

où φ^e correspond à l'énergie libre emmagasinée par la déformation élastique et φ^p à l'énergie libre stockée par écrouissage.

Conformément à l'hypothèse 7, φ^e s'écrit :

$$\varphi^e = \frac{1}{2\rho^e}\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}^e : \underset{\approx}{\boldsymbol{\Lambda}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{E}}^e \qquad \text{avec} \qquad \underset{\approx}{\boldsymbol{\Lambda}} = \frac{E}{1+\nu}\underset{\approx}{\boldsymbol{J}} + \frac{E}{1-2\nu}\underset{\approx}{\boldsymbol{K}} \tag{V.39}$$

où les paramètres matériaux E et ν sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson. $\rho^e = \rho.\det \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e$ est la densité volumique dans la configuration relâchée. $\underset{\approx}{\boldsymbol{J}}$ et $\underset{\approx}{\boldsymbol{K}}$ sont les opérateurs linéaires qui décomposent les tenseurs d'ordre 2 en leur partie déviatorique et sphérique

$$\underset{\approx}{\boldsymbol{K}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{T}} = \frac{1}{3}\mathrm{Tr}\left[\underset{\sim}{\boldsymbol{T}}\right]\underset{\sim}{\boldsymbol{I}} \qquad \underset{\approx}{\boldsymbol{J}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{T}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{T}}^{dev} = \underset{\sim}{\boldsymbol{T}} - \underset{\approx}{\boldsymbol{K}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{T}} \tag{V.40}$$

L'expression φ^p est

$$\varphi^p = \frac{1}{2\rho}Q.b.r^2 \tag{V.41}$$

Le paramètre Q est homogène à un module alors que b est sans dimension. Les expressions des forces thermodynamiques sont données par les loi d'états

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^e = \rho^e(1-D)\frac{\partial\varphi^e}{\partial\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e} = (1-D)\,\underset{\approx}{\boldsymbol{\Lambda}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{E}}^e \tag{V.42}$$

$$R = -\rho(1-D)\frac{\partial\varphi^p}{\partial r} = -(1-D)\,b.Q.r \tag{V.43}$$

$$Y = -\rho\frac{\partial\varphi}{\partial D} = \rho\left(\varphi^e\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e\right) + \varphi^p(r)\right) \tag{V.44}$$

où R est associée à r, Y à D et $\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^e$ est le tenseur des contraintes dans la configuration relâchée associé à $\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e$. $\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^e$ vérifie la relation

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^e = J^e\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{e-1}.\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}^{sc}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{e-\mathrm{T}} \qquad J^e = \det\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e \tag{V.45}$$

On définit le tenseur des contraintes effectives $\underset{\sim}{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}$ à partir de la définition donnée par Chaboche (Chaboche, 1977) :
le tenseur des contraintes effectives $\underset{\sim}{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}$ est celui qu'il faudrait appliquer au VER de matériau vierge afin d'obtenir le même tenseur de déformation que celui observé sur le VER endommagé

soumis au tenseur des contraintes actuel $\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}$

$$\tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}} = \frac{1}{1-D}\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}^{sc} \qquad \text{et} \qquad \tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}}^e = \frac{1}{1-D}\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^e = \rho^e \frac{\partial \varphi^e}{\partial \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e} = \underset{\approx}{\boldsymbol{\Lambda}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{E}}^e \tag{V.46}$$

On définit une variable d'écrouissage effective $\tilde{R}$ (Chaboche, 1977, Chaboche, 9978)

$$\tilde{R} = \frac{R}{1-D} = \rho \frac{\partial \varphi^p}{\partial r} = -b.Q.r \tag{V.47}$$

V.3.3 Lois d'évolution

La dissipation intrinsèque s'obtient à partir de l'équation (V.28)

$$d_{in}^{sc} = \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}^{sc} : \underset{\sim}{\boldsymbol{D}} - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e} : \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}}^e - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial r}.\dot{r} - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial D}.\dot{D} \tag{V.48}$$

en utilisant la propriété de conservation du produit scalaire lors du transport convectif

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}^{sc} : \underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^e = \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e.\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}^{sc}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{eT} : \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{e-\mathrm{T}}.\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^e.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{e-1} = \frac{\rho}{\rho^e}\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^e : \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}}^e \tag{V.49}$$

La dissipation intrinsèque devient

$$d_{in}^{sc} = \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^p + R.\dot{r} + Y.\dot{D} \tag{V.50}$$

$$= \underbrace{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{\nabla}}^p + R.\dot{r}}_{d_{in}^p} + \underbrace{Y.\dot{D}}_{d_{in}^D} \tag{V.51}$$

où d_{in}^p la dissipation plastique et d_{in}^D liée à l'endommagement. $\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}$ est la force thermodynamique associée à l'écoulement plastique

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} = \frac{1}{\rho}\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{eT}.\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{e-\mathrm{T}} = \frac{1}{\rho^e}\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e.\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^e \tag{V.52}$$

En accord avec l'hypothèse 8, on adopte l'approche de Lemaitre (Lemaitre, 1996) qui considère un seul mécanisme pour la plasticité et l'endommagement, gouverné par la plasticité. Il emploie donc un potentiel de dissipation duale de la forme

$$\phi_{sc}^\star = \phi_p^\star\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}, R; D\right) + \phi_D^\star\left(Y; D\right) \tag{V.53}$$

Avec une règle de normalité faisant intervenir un seul multiplicateur plastique $\dot{\lambda}$

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\nabla}}^p = \dot{\lambda}\frac{\partial \phi_{sc}^\star}{\partial \underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}} = \dot{\lambda}\frac{\partial \phi_p^\star}{\partial \underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}} \tag{V.54}$$

$$\dot{r} = \dot{\lambda}\frac{\partial \phi_{sc}^\star}{\partial R} = \dot{\lambda}\frac{\partial \phi_p^\star}{\partial R} \tag{V.55}$$

$$\dot{D} = \dot{\lambda}\frac{\partial \phi_{sc}^\star}{\partial R} = \dot{\lambda}\frac{\partial \phi_D^\star}{\partial Y} \tag{V.56}$$

V.3.3.1 Evolution plastique

Pour décrire l'écoulement plastique et l'écrouissage non-linéaire, on utilise un potentiel dual de dissipation $\phi_p^\star$ de la forme

$$\phi_p^\star = f\left(\tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}}, \tilde{R}\right) + \frac{\tilde{R}^2}{2Q} \qquad \text{avec} \qquad \tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}} = \frac{1}{1-D}\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} \tag{V.57}$$

où $f\left(\tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}}, \tilde{R}\right)$ est la fonction seuil isotrope délimitant le domaine élastique

$$f\left(\tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}}, \tilde{R}\right) = J\left(\tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}}\right) - \tilde{R} - R_0 \tag{V.58}$$

avec R_0 est la limite d'élasticité et $J\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{T}}\right)$ désigne la norme de von Mises du tenseur $\underset{\sim}{\boldsymbol{T}}$

$$J\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{T}}\right) = \sqrt{\frac{3}{2}\underset{\sim}{\boldsymbol{T}}^{dev} : \underset{\sim}{\boldsymbol{T}}^{dev}} \tag{V.59}$$

La loi d'évolution de la déformation plastique (V.54) s'écrit

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\nabla}}^p = \frac{\dot{\lambda}}{1-D}\underset{\sim}{\boldsymbol{n}}^e \qquad \text{avec} \qquad \underset{\sim}{\boldsymbol{n}}^e = \frac{\partial \phi^p}{\partial \underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}} = \frac{3}{2}\frac{\underset{\sim}{\boldsymbol{J}} : \underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}^e}{J\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}^e\right)} \tag{V.60}$$

En remarquant que

$$\dot{p} = \sqrt{\frac{2}{3}\underset{\sim}{\boldsymbol{\nabla}}^p : \underset{\sim}{\boldsymbol{\nabla}}^p} = \frac{\dot{\lambda}}{1-D} \tag{V.61}$$

La loi d'évolution a une forme semblable au cas plastique dans l'espace des forces thermodynamiques effectives

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\nabla}}^p = \dot{p}\frac{\partial \phi^p}{\partial \tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}}^e} = \dot{p}\underset{\sim}{\boldsymbol{n}}^e \tag{V.62}$$

d'où l'expression de $\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^p$

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^p = \dot{p}\left\{\underset{\sim}{\boldsymbol{n}}\right\}_s \qquad \text{avec} \qquad \underset{\sim}{\boldsymbol{n}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e.\underset{\sim}{\boldsymbol{n}}^e.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{e-1} \tag{V.63}$$

L'utilisation d'un potentiel dépendant des variables effectives présente l'avantage de pouvoir intégrer analytiquement la loi d'évolution (V.55).

$$\dot{r} = \dot{p}\frac{\partial \phi^p}{\partial \tilde{R}} = \dot{p}\left(\frac{\tilde{R}}{Q} - 1\right) \tag{V.64}$$

En dérivant l'équation (V.47), il vient que

$$\dot{r} = -\frac{\tilde{R}}{Q.b} \tag{V.65}$$

Et finalement en intégrant

$$\tilde{R} = Q\left(1 - \exp\left(-b.p\right)\right) \tag{V.66}$$

L'écoulement plastique suit la loi

$$\begin{cases} \text{domaine élastique} & f\left(\tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}}^e, \tilde{R}\right) < 0 & & & \left(\dot{\lambda} = 0\right) \\ \text{décharge élastique} & f\left(\tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}}^e, \tilde{R}\right) = 0 & \text{et} & \dot{f}\left(\tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}}^e, \tilde{R}\right) < 0 & \left(\dot{\lambda} = 0\right) \\ \text{écoulement plastique} & f\left(\tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}}^e, \tilde{R}\right) = 0 & \text{et} & \dot{f}\left(\tilde{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}}}^e, \tilde{R}\right) = 0 & \left(\dot{\lambda} > 0\right) \end{cases} \tag{V.67}$$

Le calcul du multiplicateur plastique $\dot{p}$ suit la même démarche que le cas plastique en petite déformation. On démarre le calcul à partir de la condition de cohérence

$$\dot{f}\left(\tilde{\underset{\sim}{\Sigma}}, \tilde{R}\right) = 0 \tag{V.68}$$

$$= \frac{\partial f}{\partial \tilde{\underset{\sim}{\Sigma}}} : \dot{\tilde{\underset{\sim}{\Sigma}}} + \frac{\partial f}{\partial \tilde{R}} : \dot{\tilde{R}} = 0 \tag{V.69}$$

$$= \underset{\sim}{n}^e : \dot{\tilde{\underset{\sim}{\Sigma}}} - \dot{p} Q.b. \exp\left(-b.p\right) = 0 \tag{V.70}$$

La difficulté en grande transformation est d'exprimer le tenseur $\dot{\tilde{\underset{\sim}{\Sigma}}}$ en fonction du multiplicateur plastique $\dot{p}$ et du tenseur taux déformation $\underset{\sim}{D}$

$$\dot{\tilde{\underset{\sim}{\Sigma}}} = \dot{\underset{\sim}{F}}^{eT}.\tilde{\underset{\sim}{\sigma}}.\underset{\sim}{F}^{e-\mathrm{T}} + \underset{\sim}{F}^{eT}.\dot{\tilde{\underset{\sim}{\sigma}}}.\underset{\sim}{F}^{e-\mathrm{T}} + \underset{\sim}{F}^{eT}.\tilde{\underset{\sim}{\sigma}}.\dot{\underset{\sim}{F}}^{e-\mathrm{T}} \tag{V.71}$$

$$= \underset{\sim}{F}^{eT}.\left(\dot{\tilde{\underset{\sim}{\sigma}}} + \underset{\sim}{L}^{eT}.\underset{\sim}{\sigma} - \underset{\sim}{\sigma}.\underset{\sim}{L}^{eT}\right).\underset{\sim}{F}^{e-\mathrm{T}} \tag{V.72}$$

$$= \underset{\sim}{F}^{eT}.\left(\frac{\mathrm{D}\tilde{\sigma}}{\mathrm{d}t} + 2\underset{\sim}{D}^e - \tilde{\underset{\sim}{\sigma}}\mathrm{Tr}\left(\underset{\sim}{D}^e\right)\right).\underset{\sim}{F}^{e-\mathrm{T}} \tag{V.73}$$

où $\frac{\mathrm{D}\tilde{\underset{\sim}{\sigma}}}{\mathrm{d}t}$ est la dérivée objective de Truesdell

$$\frac{\mathrm{D}\tilde{\underset{\sim}{\sigma}}}{\mathrm{d}t} = \dot{\tilde{\underset{\sim}{\sigma}}} - \underset{\sim}{L}^e.\tilde{\underset{\sim}{\sigma}} - \tilde{\underset{\sim}{\sigma}}.\underset{\sim}{L}^e + \tilde{\underset{\sim}{\sigma}}\mathrm{Tr}\left(\underset{\sim}{D}^e\right) \tag{V.74}$$

$$= \frac{\rho}{\rho^e}\underset{\sim}{F}^e.\dot{\tilde{\underset{\sim}{S}}}^e.\underset{\sim}{F}^{eT} \tag{V.75}$$

$$= \frac{\rho}{\rho^e}\underset{\sim}{F}^e.\left(\underset{\sim\sim}{\Lambda} : \dot{\underset{\sim}{E}}^e\right).\underset{\sim}{F}^{eT} \tag{V.76}$$

$$= \underset{\sim\sim}{\Lambda}' : \underset{\sim}{D}^e \qquad \text{avec} \qquad \underset{\sim\sim}{\Lambda}' = \frac{\rho}{\rho^e}\underset{\sim}{F}^e \underline{\otimes} \underset{\sim}{F}^e : \underset{\sim\sim}{\Lambda} : \underset{\sim}{F}^{eT} \underline{\otimes} \underset{\sim}{F}^{eT} \tag{V.77}$$

En remplaçant l'expression de la dérivée de Trusdell dans l'équation (V.73)

$$\dot{\tilde{\underset{\sim}{\Sigma}}}^e = \underset{\sim}{F}^{eT}.\left(\left[\underset{\sim\sim}{\Lambda}' - \tilde{\underset{\sim}{\sigma}} \otimes \underset{\sim}{I}\right] : \underset{\sim}{D}^e + 2\underset{\sim}{D}^e.\tilde{\underset{\sim}{\sigma}}\right).\underset{\sim}{F}^{e-\mathrm{T}} \tag{V.78}$$

En réinjectant dans la condition de cohérence (V.68)

$$\dot{f} = \underset{\sim}{\Psi} : \underset{\sim}{D}^e - \dot{p}.h \tag{V.79}$$

$$= \underset{\sim}{\Psi} : \left(\underset{\sim}{D} - \dot{p}\left\{\underset{\sim}{n}\right\}_s\right) - \dot{p}.h \tag{V.80}$$

avec

$$\underset{\sim}{\Psi} = \underset{\sim}{n} : \left(\underset{\sim\sim}{\Lambda}' - \tilde{\underset{\sim}{\sigma}} \otimes \underset{\sim}{I}\right) + \underset{\sim}{n}.\tilde{\underset{\sim}{\sigma}} \qquad \text{et} \qquad h = Q.b. \exp\left(-b.p\right) \tag{V.81}$$

Finalement nous obtenons la valeur du multiplicateur plastique

$$\dot{p} = \frac{\underset{\sim}{\Psi} : \underset{\sim}{D}}{h + \underset{\sim}{\Psi} : \left\{\underset{\sim}{n}\right\}_s} \tag{V.82}$$

V.3.3.2 Evolution du dommage

Nous avons vu que la variable de dommage D suit la loi (Chapitre IV)

$$D = A\left(1 - \exp\left(-p.B\right)\right) \tag{V.83}$$

où A et B sont des paramètres matériaux. La dissipation intrinsèque engendrée par l'endommagement s'obtient en dérivant la loi d'évolution du dommage.

$$d_{in}^{D} = \dot{D}.Y = \dot{p}A.B.Y \tag{V.84}$$

Une condition nécessaire pour avoir $d_{in}^{D} \geq 0$ est $A \geq 0$ et $B \geq 0$. Il est possible de définir le potentiel de dissipation duale $\phi_D^\star$ associée à l'évolution du dommage

$$\phi_D^\star\left(Y;D\right) = \frac{A.B}{1-D}Y \tag{V.85}$$

V.4 Réseau macromoléculaire

V.4.1 Elasticité de réseau

L'approche phénoménologique classique consiste à prendre comme énergie libre une fonction polynomiale des trois invariants (I_I, I_{II}, I_{III}) du tenseur de Cauchy-Green droit $\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}$ (Flory and Erman, 1982, Mooney, 1940, Rivlin, 1948, Ogden, 1972) pour décrire l'élasticité caoutchoutique

$$I_I = \text{Tr}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}\right) \tag{V.86}$$

$$I_{II} = \frac{1}{2}\left[\text{Tr}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}\right)^2 - \text{Tr}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^2\right)\right] \tag{V.87}$$

$$I_{III} = \det\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}\right) = J^2 \tag{V.88}$$

Pour séparer la contribution élastique liée à la variation de volume, nous utilisons les invariants $\overline{I}_I$ et $\overline{I}_{II}$

$$\overline{I}_I = I_I.I_{III}^{-1} \tag{V.89}$$

$$\overline{I}_{II} = I_{II}.I_{III}^{-2} \tag{V.90}$$

Nous travaillons avec une énergie libre spécifique φ^0 dépendant seulement de l'invariant $\overline{I}_I$ ce qui revient à prendre le tenseur des contraintes de Piola-Kirchoff 2 colinéaire avec la mesure de déformation de Almansi $\underset{\sim}{\boldsymbol{A}}$

$$\underset{\approx}{\boldsymbol{\kappa}}_0^{rm} = \rho_0 \frac{\partial \varphi^0\left(\overline{I}_I\right)}{\partial \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}} \tag{V.91}$$

$$= 2.\rho_0 \frac{\partial \varphi^0\left(\overline{I}_I\right)}{\partial \overline{I}_I}.I_{III}^{-1}.\underset{\sim}{\boldsymbol{A}} \tag{V.92}$$

Utiliser une telle énergie libre spécifique permet d'ajouter une fonction du troisième invariant $U\left(I_{III}\right)$ pour gérer la compressibilité du matériau. Nous avons choisi de prendre $U\left(I_{III}\right) = 0$ pour laisser la partie cristalline contrôler la variation de volume.

Nous utiliserons une énergie libre spécifique issue de modèles basés sur la transition d'échelle entre le comportement élastique entropique d'une chaîne (Duplantier et al., 2007) et celui d'un réseau idéal constitué de n chaînes jointes (Wang and Guth, 1952, Flory and Rehner Jr, 1943, Treloar, 1946, Arruda and Boyce, 1993, Miehe et al., 2004). Nous utiliserons le modèle à 8 chaînes de Arruda et Boyce (Arruda and Boyce, 1993) pour définir l'énergie libre spécifique φ^0

$$\varphi^0 = \frac{\mu}{\rho_0}\left[\sqrt{N}\lambda_{eq} + N\ln\left(\frac{\beta}{\sinh\beta}\right)\right] \tag{V.93}$$

où μ est une constante matériau homogène à un module, N est proportionnel à la taille de la chaîne et ρ_0 est la densité dans l'état de référence. $\lambda_{eq} = \sqrt{\bar{I}_I/3}$ est l'élongation équivalente des chaînes dans le réseau et la fonction β est définie par

$$\beta = \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_{eq}}{\sqrt{N}}\right) \tag{V.94}$$

où $\mathcal{L}$ est la fonction de Langevin

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \tag{V.95}$$

V.4.2 Branche visco-élastique

V.4.2.1 Cinématique

Nous utilisons la décomposition multiplicative du gradient de transformation $\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}$ introduite pour la première fois par Sidoroff (Sidoroff, 1974) pour chaque branche i du modèle (Figure V.4)

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{F}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}_i^{\infty}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}_i^{v} \tag{V.96}$$

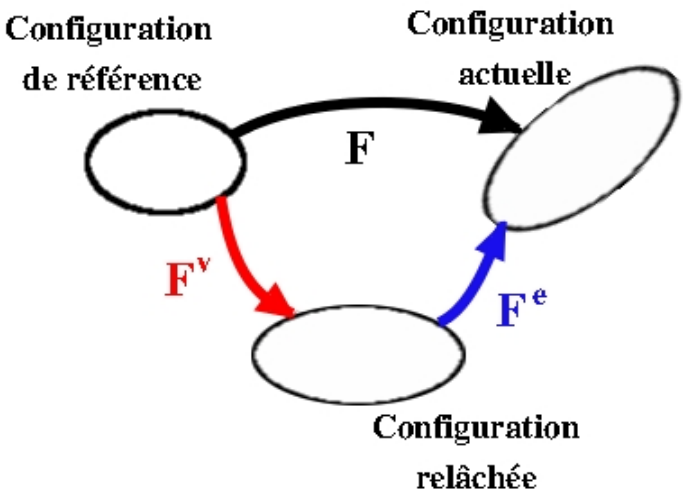


Fig. V.4 – Modèle de visco-élasticité avec configuration relâchée

Dans la suite de ce paragraphe, nous omettrons l'indice i relatif à la branche i du modèle par souci de clarté.
Le tenseur gradient de vitesse $\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}$ se décompose en une partie élastique $\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{\infty}$ et partie visqueuse $\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{v}$

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{L}} = \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{-1} = \underbrace{\dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}^{\infty}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{\infty-1}}_{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{\infty}} + \underbrace{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{\infty}.\dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}^{v}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{v-1}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{\infty-1}}_{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{v}} \tag{V.97}$$

on a aussi les expressions

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^{\infty} = \frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{\infty} + \underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{\infty T}\right) \qquad \underset{\sim}{\boldsymbol{\Omega}}^{\infty} = \frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{\infty} - \underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{\infty T}\right) \tag{V.98}$$

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^{v} = \frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{v} + \underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{v T}\right) \qquad \underset{\sim}{\boldsymbol{\Omega}}^{v} = \frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{v} - \underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^{v T}\right) \tag{V.99}$$

Pour lever l'indétermination sur la décomposition multiplicative (V.96), on impose

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\Omega}}^v = \underset{\sim}{\mathbf{0}} \qquad \underset{\sim}{\boldsymbol{L}}^v = \underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^v \tag{V.100}$$

On définit

- le tenseur des déformations élastiques de Cauchy-Green droit dans la configuration relâchée

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^\infty = \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{\infty T}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^\infty \tag{V.101}$$

- le tenseur des déformations de Green-Lagrange dans la configuration relâchée

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}^\infty = \frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^\infty - \underset{\sim}{\boldsymbol{I}}\right) \tag{V.102}$$

V.4.2.2 Loi d'états

L'énergie libre spécifique φ^i de la branche i dépend seulement de $\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}_i^\infty$ et s'écrit

$$\varphi^i = \frac{1}{2\rho^\infty}\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}^\infty : \underset{\approx}{\boldsymbol{\Lambda}}_i : \underset{\sim}{\boldsymbol{E}}^\infty \qquad \text{avec} \qquad \underset{\approx}{\boldsymbol{\Lambda}}_i = \frac{G_i}{1+\nu_i}\underset{\approx}{\boldsymbol{J}} + \frac{G_i}{1-2\nu_i}\underset{\approx}{\boldsymbol{K}} \tag{V.103}$$

ou $\rho_i^\infty = \rho \det \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}_i^\infty$ est la densité volumique dans la configuration relâchée de la branche i. G_i et ν_i sont des constantes matériaux.
La force thermodynamique associée à $\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}_i^\infty$ est la contrainte attachée à la configuration relâchée i :

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{S}}^\infty = \rho^\infty \frac{\partial \varphi^i}{\partial \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^\infty} = J^\infty \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{\infty -1}.\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_i^{rm}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{\infty -\mathrm{T}} \qquad J^\infty = \det \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^\infty \tag{V.104}$$

V.4.2.3 Loi d'évolution

La dissipation intrinsèque d_i^{in} de la branche i est

$$d_i^{in} = \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_i^{rm} : \underset{\sim}{\boldsymbol{D}} - \rho \frac{\partial \varphi_i}{\partial \underset{\sim}{\boldsymbol{E}}^\infty} \tag{V.105}$$

$$= \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_i^{rm} : \underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^v \tag{V.106}$$

où $\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}$ est la force thermodynamique dissipative décrivant l'écoulement visqueux. La positivité de la dissipation intrinsèque est garantie par le choix d'un potentiel de dissipation pour la branche $\phi^i\left(\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}\right)$ convexe. On choisit une forme quadratique du tenseur $\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^v$

$$\phi^i = \frac{1}{2}\underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^v : \underset{\approx}{\boldsymbol{\eta}}_i : \underset{\sim}{\boldsymbol{D}}^v \tag{V.107}$$

Le tenseur d'ordre $\underset{\approx}{\boldsymbol{\eta}}_i$ est défini par la relation

$$\underset{\approx}{\boldsymbol{\eta}}_i : \underset{\approx}{\boldsymbol{\Lambda}}_i^{-1} = \tau_i \underset{\approx}{\boldsymbol{I}} \tag{V.108}$$

où le scalaire τ_i correspond au temps de relaxation du modèle.

Pour résumer, l'énergie libre spécifique et le potentiel de dissipation du réseau macromoléculaire sont définis par un ensemble de $(3n+2)$ paramètres : (μ, N) pour l'élasticité caoutchoutique ; $(\tau_i, G_i, \nu_i)_{i=1\ldots n}$ pour la visco-élasticité. L'ensemble $\mathcal{Z}$ des variables d'état du réseau macromoléculaire est

$$\mathcal{Z} = \left\{\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}, \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}_1^\infty, \ldots, \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}_n^\infty\right\} \tag{V.109}$$

Remarque 1 *Lorsque ce modèle visco-élastique est écrit en une seule dimension, il n'est pas équivaleant au modèle décrit dans le chapitre IV. On ne peut réutiliser directement le jeu de paramètres (τ_i, G_i) identifié dans le chapitre IV.*

Remarque 2 *A chaque branche du modèle est associée une configuration relâchée différente. Or, lorsqu'on se place dans la configuration relâchée associée à la décomposition élasto-plastique du gradient de transformation*

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{F}} = \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^p \tag{V.110}$$

on ne garantit pas la linéarité entre les déformations longitudinale et transverse dans le domaine élastique comme nous l'avons observé expérimentalement (Chapitre IV).

Avec la formulation adoptée, le coefficient de Poisson apparent dans la configuration relâchée varie avec la déformation. Pour limiter cet effet, du moins aux faibles déformations, on choisit de prendre tous les coefficients de Poisson égaux à celui mesuré expérimentalement

$$\nu_1 = \nu_2 = \cdots = \nu_n = \nu = \nu_{exp} \tag{V.111}$$

V.5 Intégration numérique de la loi de comportement

La loi de comportement a été implémentée dans le code de calcul par éléments finis Zebulon (Besson and Foerch, 1997). Les équations du problème mécanique non-linéaire (V.15, V.16, V.17, V.18 et V.19) sont résolues par une méthode éléments finis incrémentale (Besson et al., 2001). Les déplacements sont calculés à chaque pas de temps de façon à satisfaire les conditions d'équilibre. Cette procédure globale à toute la structure nécessite la connaissance de la matrice tangente cohérente $\underset{\approx}{\boldsymbol{L}}_c = \frac{\partial \Delta \underset{\sim}{\boldsymbol{\Pi}}}{\partial \Delta \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}$ où d'une approximation, pour tous les points d'intégration de la discrétisation spatiale.

Une procédure locale au niveau de chaque point d'intégration permet d'intégrer la loi de comportement, c'est-à-dire de déterminer l'ensemble des variables internes, pour un incrément de temps Δt et un incrément de déformation $\Delta \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}$ donnés. L'approximation de la matrice tangente cohérente $\underset{\approx}{\boldsymbol{L}}_c$ utilisée y est également calculée (Annexe D).

V.5.1 Equations à intégrer

L'ensemble des variables internes de la loi de comportement est

$$\mathcal{Z} = \left\{ \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}, \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}^e, \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}_1^\infty, \ldots, \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}_n^\infty, r, D \right\} \tag{V.112}$$

Il y a $(n+2)$ variables tensorielles symétriques et deux variables scalaires qui déterminent totalement l'état du système. Pour déterminer, l'état du matériau à l'instant $t + \Delta t$, il faut pouvoir déterminer l'évolution de ces variables. On choisit donc d'intégrer l'ensemble de variable Z

$$Z = \left\{ \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e, \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}_1^\infty, \ldots, \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}_n^\infty, p \right\} \tag{V.113}$$

Pour intégrer ces $(n+1)$ variables tensorielles et la variable scalaire, il faut déterminer un système de $(n+1)$ équations tensorielles et une équation scalaire

$$\dot{Z} = F\left(Z, \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}\right) \tag{V.114}$$

Ce système est établi en combinant les équations cinématiques et les équations d'évolution

$$\left\{ \begin{array}{ll} \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}^e & = \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{p-1} - \dot{p}\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e.\underset{\sim}{\boldsymbol{n}} \\ \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}_i^\infty & = \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}_i^{v-1} - \frac{1}{\tau_i}\underset{\sim}{\boldsymbol{E}}_i^\infty.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}_i^\infty \\ \dot{p} & = \frac{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Psi}}}{h + \underset{\sim}{\boldsymbol{\Psi}} : \left\{\underset{\sim}{\boldsymbol{n}}\right\}_s} : \left\{\dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}}.\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{-1}\right\}_s \end{array} \right. \tag{V.115}$$

V.5.2 Méthodes de Runge-Kutta

Nous avons établi autant d'équations que de variables à intégrer, nous pouvons donc intégrer la loi de comportement. La résolution numérique de ce système (V.115)se fait par la méthode de Runge-Kutta.

Nous utilisons une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. Par souci de clarté, nous présentons le principe à partir de la méthode de Runge-Kutta d'ordre 2. Le développement de la méthode d'ordre 4 ainsi que ses qualités de convergence et de stabilité se trouvent dans (Besson et al., 2001).

La méthode de Runge-Kutta est une méthode explicite basée sur la méthode d'Euler. La méthode d'Euler est très simple à formuler car $Z\left(t+\Delta t\right)$ est donnée par $Z\left(t\right)$ à l'instant t.

$$Z\left(t+\Delta t\right)=Z\left(t\right)+\Delta t.\dot{Z}\left(t\right)+O\left(\Delta t^{2}\right) \tag{V.116}$$

Le problème de ce schéma est son caractère instable. Pour le rendre stable, on peut procéder à une évaluation de Z au point milieu $(t+\frac{\Delta t}{2})$. On peut refaire un nouveau développement de Taylor

$$Z\left(t+\Delta t\right)=Z\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)+\frac{\Delta t}{2}.\dot{Z}\left(t+\frac{\Delta t}{2},Z\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\right)+O\left(\Delta t^{2}\right) \tag{V.117}$$

En posant

$$\delta z_{1}=\Delta t.\dot{Z}\left(t\right) \tag{V.118}$$

et

$$\delta z_{2}=\frac{\Delta t}{2}.\dot{Z}\left(t+\frac{\Delta t}{2},Z\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\right) \tag{V.119}$$

$$=\frac{\Delta t}{2}\left[\dot{Z}\left(t\right)+\frac{\Delta t}{2}.\ddot{Z}\left(t\right)\right] \tag{V.120}$$

$$=\frac{\delta z_{1}}{2}+\frac{\Delta t}{4}\ddot{Z}\left(t\right) \tag{V.121}$$

En utilisant maintenant, un développement de Taylor à l'ordre 2

$$Z\left(t+\Delta t\right)=Z\left(t\right)+\Delta t.\dot{Z}\left(t\right)+\frac{\Delta t^{2}}{2}.\ddot{Z}\left(t\right)+O\left(\Delta t^{3}\right) \tag{V.122}$$

on peut éliminer $\ddot{Z}\left(t\right)$

$$Z\left(t+\Delta t\right)=Z\left(t\right)+2\delta z_{2}+O\left(\Delta t^{3}\right) \tag{V.123}$$

on obtient un schéma précis à l'ordre 2, la convergence est assurée en imposant

$$\left\|2\delta z_{2}-\delta z_{1}\right\|<r \tag{V.124}$$

où r est la constante définissant le critère de convergence de la méthode.

Une méthode à pas de temps adaptatifs (Besson et al., 2001) est implémentée dans le code, elle permet de diminuer le pas de temps global Δt lorsque le critère de convergence n'est pas respecté.

V.6 Identification des paramètres matériaux

Le modèle comporte plusieurs paramètres matériaux $\{c_i\}$ qu'il faut identifier. Ces paramètres sont les éléments caractéristiques des phénomènes élastiques, visqueux, plastiques

PCL												
Elasticité			Ecrouissage			Endommagement		Elasticité			Viscosité		
E	261	MPa	R_0	6.42	MPa	A	0.48	μ	2.1	MPa	G_1	66	MPa
ν	0.47		Q	19.6	MPa	B	73	N	92.8		G_2	108	MPa
			b	61							G_3	19	MPa

PA6												
Elasticité			Ecrouissage			Endommagement		Elasticité			Viscosité		
E	554	MPa	R_0	9	MPa	A	0.57	μ	5.8	MPa	G_1	46	MPa
ν	0.31		Q	49.5	Mpa	B	140	N	9.9		G_2	22	MPa
			b	86							G_3	20	MPa

PB												
Elasticité			Ecrouissage			Endommagement		Elasticité			Viscosité		
E	167	MPa	R_0	3.3	MPa	A	0.59	μ	3.5	MPa	G_1	0	MPa
ν	0.27		Q	28.6	MPa	B	42	N	4.5		G_2	101	MPa
			b	20.1							G_3	21.5	MPa

Tab. V.1 – Paramètres matériaux pour les trois polymères de l'étude

et l'endommagement. Le tableau V.1 donne les valeurs de ces paramètres pour chacun des matériaux étudiés. Les paramètres d'endommagement (A, B) ne sont pas les mêmes qu'au chapitre IV (Tableau IV.4) car la modélisation de la viscosité n'est pas la même et que nous prenons en compte l'élasticité du réseau.

Les trois temps caractéristiques sont choisis arbitrairement : $\tau_1 = 1$; $\tau_2 = 10$; $\tau_3 = 100$ s. Nous avons éliminé les temps caractéristiques inférieurs au pas de temps adopté ($\Delta t \approx 0.5$ s) pour garantir la convergence de l'intégration de la loi de comportement.

Pour identifier les paramètres matériaux $\{c_i\}$, on cherche à minimiser l'erreur entre les données expérimentales et les valeurs simulées. Pour cela, on définit une fonction $f(c_i)$, représentative de l'erreur, dépendant de l'ensemble des paramètres matériaux $\{c_i\}$. Le jeu de paramètres optimisé pour chaque matériau correspond au minimum global de $f(c_i)$.

La recherche de ce minimum est réalisée à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquart implémenté dans le logiciel Zebulon. Le problème est la rencontre possible d'un minimum local de $f(c_i)$ avant d'atteindre le bon jeux de paramètres. Pour éviter, ce problème nous réalisons l'optimisation en trois étapes :.

1. les paramètres visqueux sont identifiés sur un essai de relaxation.
2. les paramètres d'écrouissage et d'endommagement et d'élasticité du réseau sont et de la structure cristalline sont identifiés conjointement d'une part sur les essais cycliques et les essais monotones réalisés avant l'apparition de la striction et après son passage.
3. les paramètres sont tous réajustés en même temps sur tous les essais.

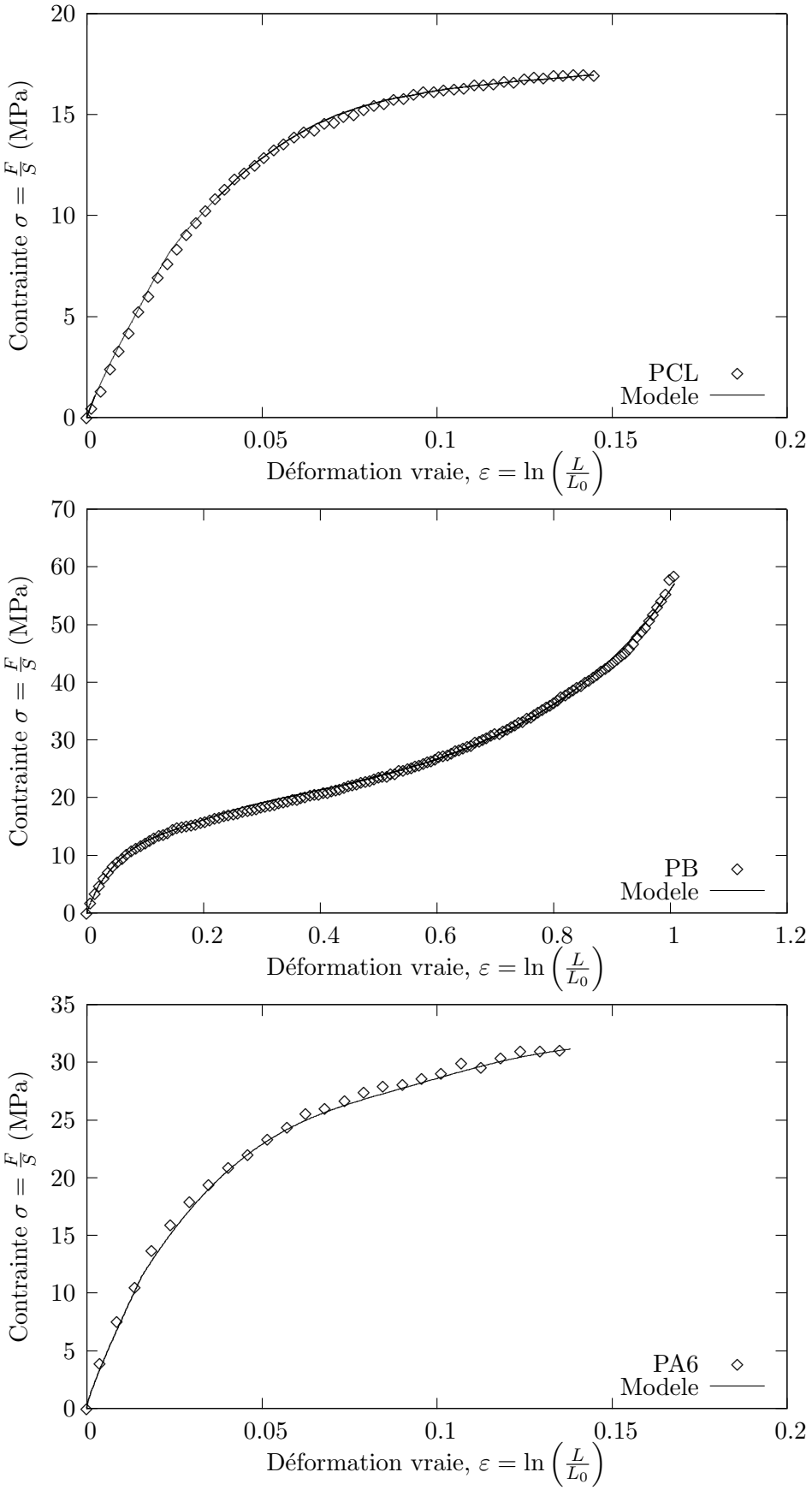


Fig. V.5 – Courbes de traction monotone avant la striction, contrainte de Cauchy vs. déformation de Hencky, pour les trois polymères de l'étude, $T = 20°\text{C}$, $\dot{\varepsilon} = 4.10^{-4}$ s^{-1}

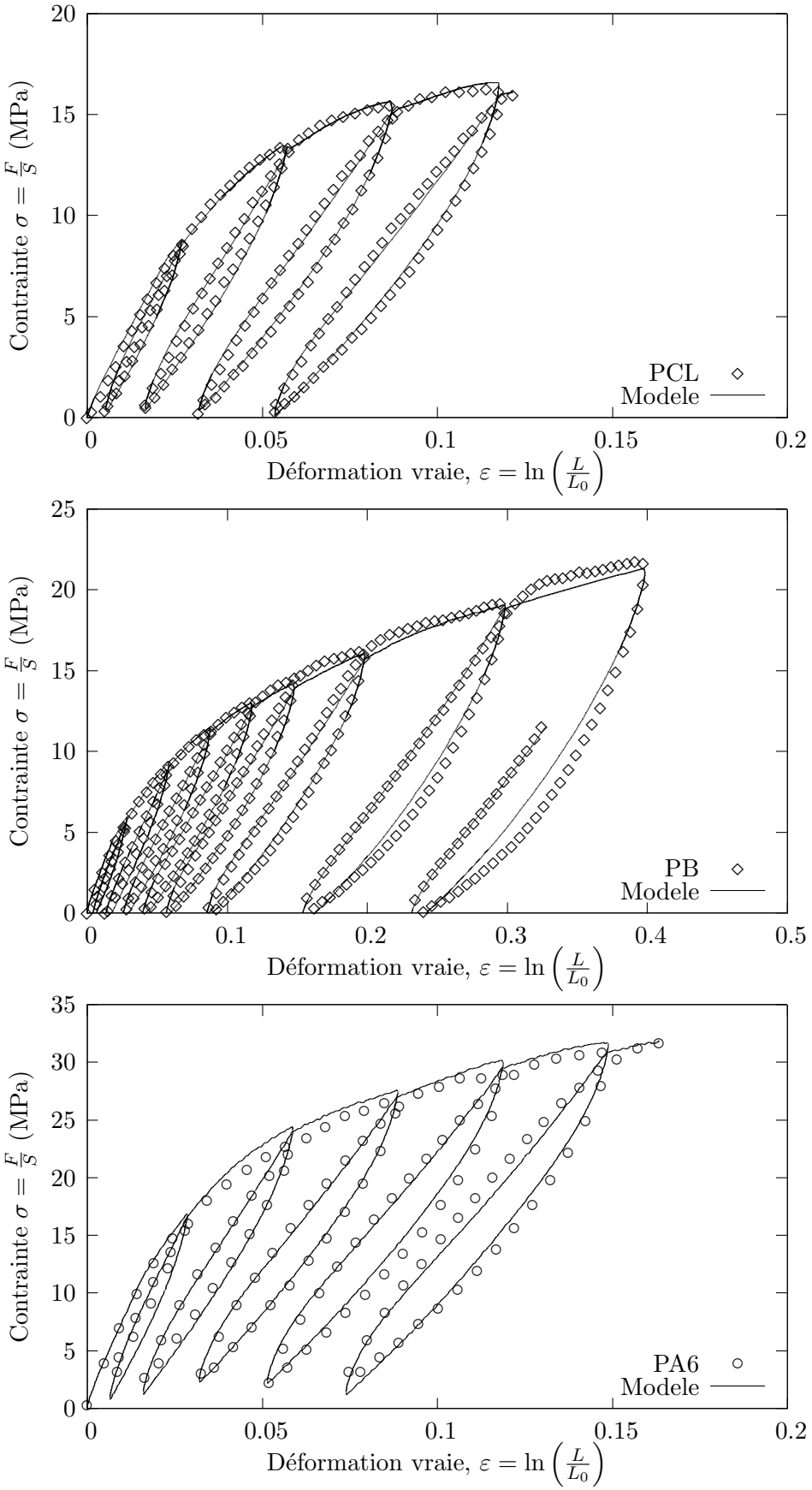


Fig. V.6 – Courbes charge/décharge, contrainte de Cauchy vs. déformation de Hencky, pour les trois polymères de l'étude, $T = 20°\text{C}$, $\dot{\varepsilon} = 4.10^{-4}$ s^{-1}

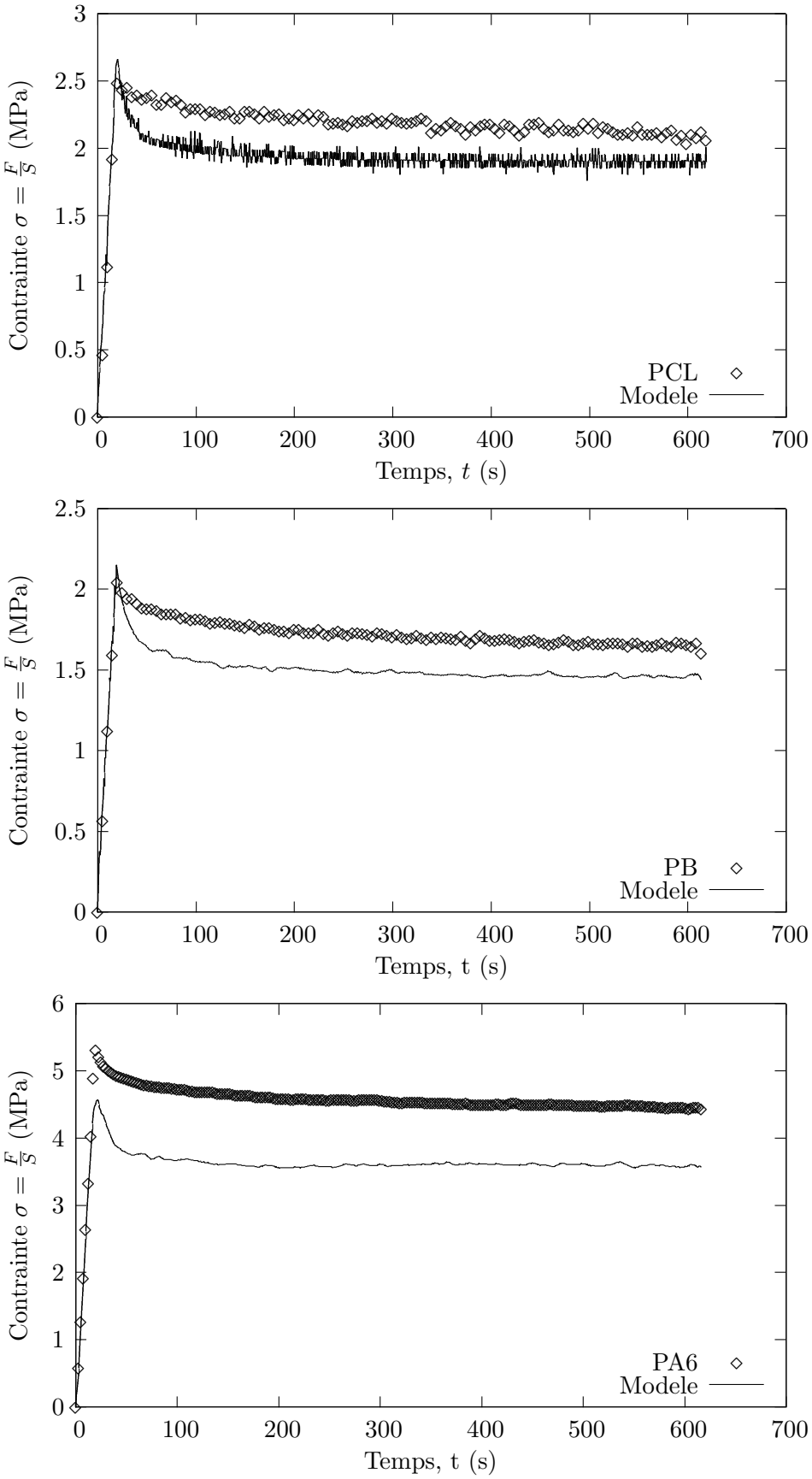


Fig. V.7 – Courbes de relaxation à une déformation imposée de $\varepsilon = 0.01$ pour les trois polymères de l'étude, $T_{ref} = 20°C$

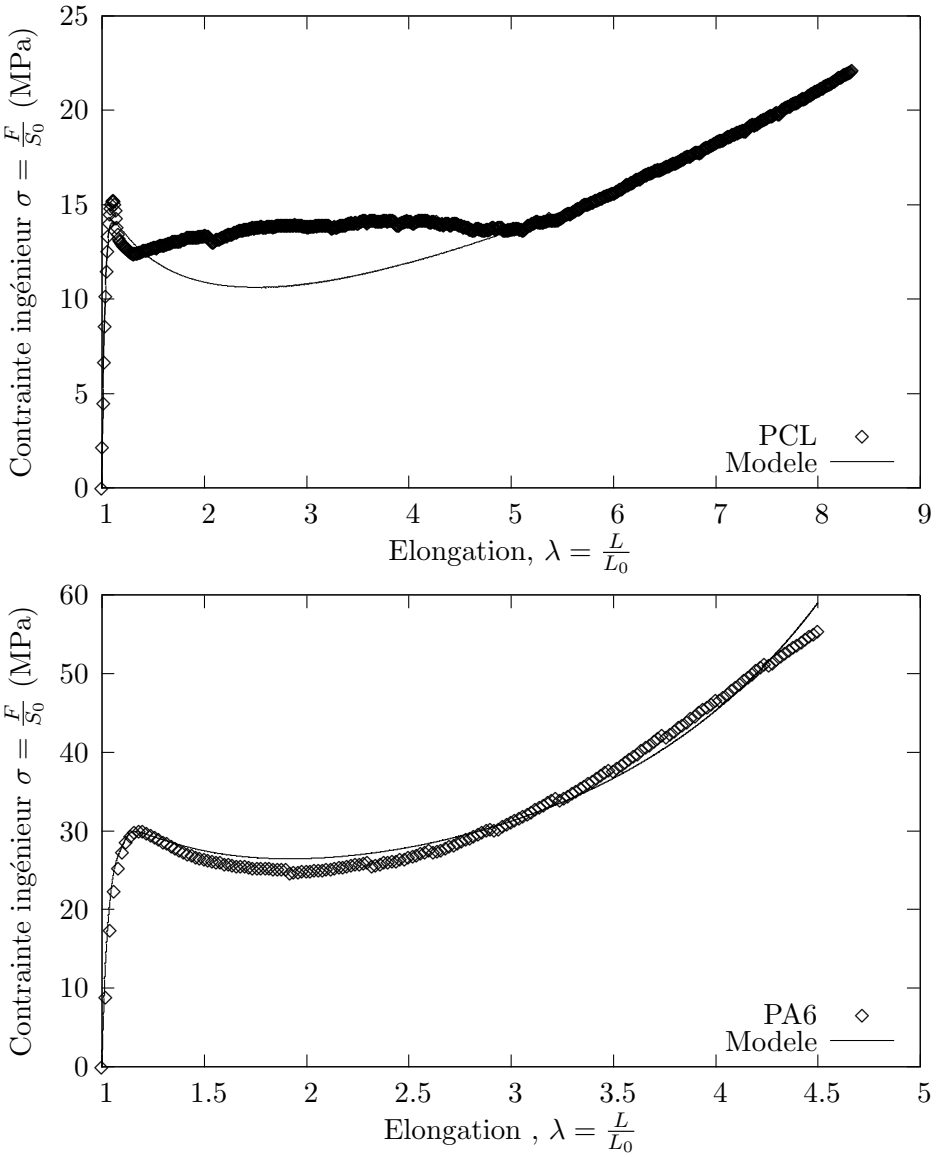


Fig. V.8 – Courbes de traction, contrainte ingénieur vs. élongation, pour le PA6 et le PCL, $T_{ref} = 20°\text{C}$, $\dot{u} = \dot{\varepsilon} = 10^{-3}$ s^{-1}

Les figures V.5, V.6, V.7 et V.8 montrent la confrontation du modèle avec les essais pour chaque matériau.

On constate que le modèle est capable de reproduire convenablement les essais monotones et cycliques avant la striction (Figures V.6 et V.7). Les essais de relaxation sont moins bien reproduit. Le durcissement est convenablement décrit comme le montre la figure V.6 pour le PB et la figure V.8 pour le PA6 et PCL.

Le modèle ne reproduit pas le plateau observé sur la courbes de traction du PCL (Figure V.8) qui correspond à l'apparition de la striction. En effet, la courbe simulée correspond au comportement en déformation homogène du polymère, la simulation ne peut donc pas reproduire la partie de la courbe expérimentale où la déformation est fortement hétérogène sur l'échantillon.

V.7 Validations

V.7.1 Variation de volume

La variation de volume, n'a pas été prise en compte explicitement dans le modèle. La figure V.9 montre la confrontation entre les résultats de la simulation et ceux obtenus par extensométrie optique (Chapitre IV).

Pour le PA6 et le PCL qui ont des coefficients de Poisson relativement élevés, on observe un bon accord entre l'expérience et la simulation. Par contre avec le PB dont le coefficient de Poisson est plus faible, l'accord est nettement moins bon. L'utilisation d'une fonction de pénalité $U(I_{III})$, dans le potentiel élastique du réseau macromoléculaire, dépendante du troisième invariant de $\underset{\sim}{\boldsymbol{C}}$, permettrait de rendre le matériau quasi-incompressible, comme nous l'observons expérimentalement.

V.7.2 Essais de relaxation multiples

Nous avons testé le modèle sur un essai de relaxation multiple. Durant cet essai, nous avons imposé une déformation $\varepsilon = 0.01$ aux polymères à une vitesse d'élongation constante $\dot{\lambda} = 5.10^{-4}$ s^{-1}, avant de laisser relaxer pendant 10 minutes (600 secondes). A la fin de la relaxation, les matériaux ont été déformés successivement à $\varepsilon = 0.04$, 0.06, 0.09 à la vitesse de déplacement constante $\dot{u} = 5.10^{-4}$ s^{-1}, en laissant relaxer 10 minutes à chaque étape.

La première relaxation correspond à celle utilisée pour l'identification, nous remarquons sur la figure V.10 que l'accord entre la simulation et l'expérience est relativement bon. L'introduction du dommage permet de bien rendre compte de la variation de pente au début de chaque relaxation, mais aussi de l'augmentation du taux de chute.

La simulation s'écarte des données expérimentales aux temps longs. L'ajout de temps de relaxation longs, de $\tau_i = 500$ ou 1000 secondes, permettrait de palier en partie à ce problème.

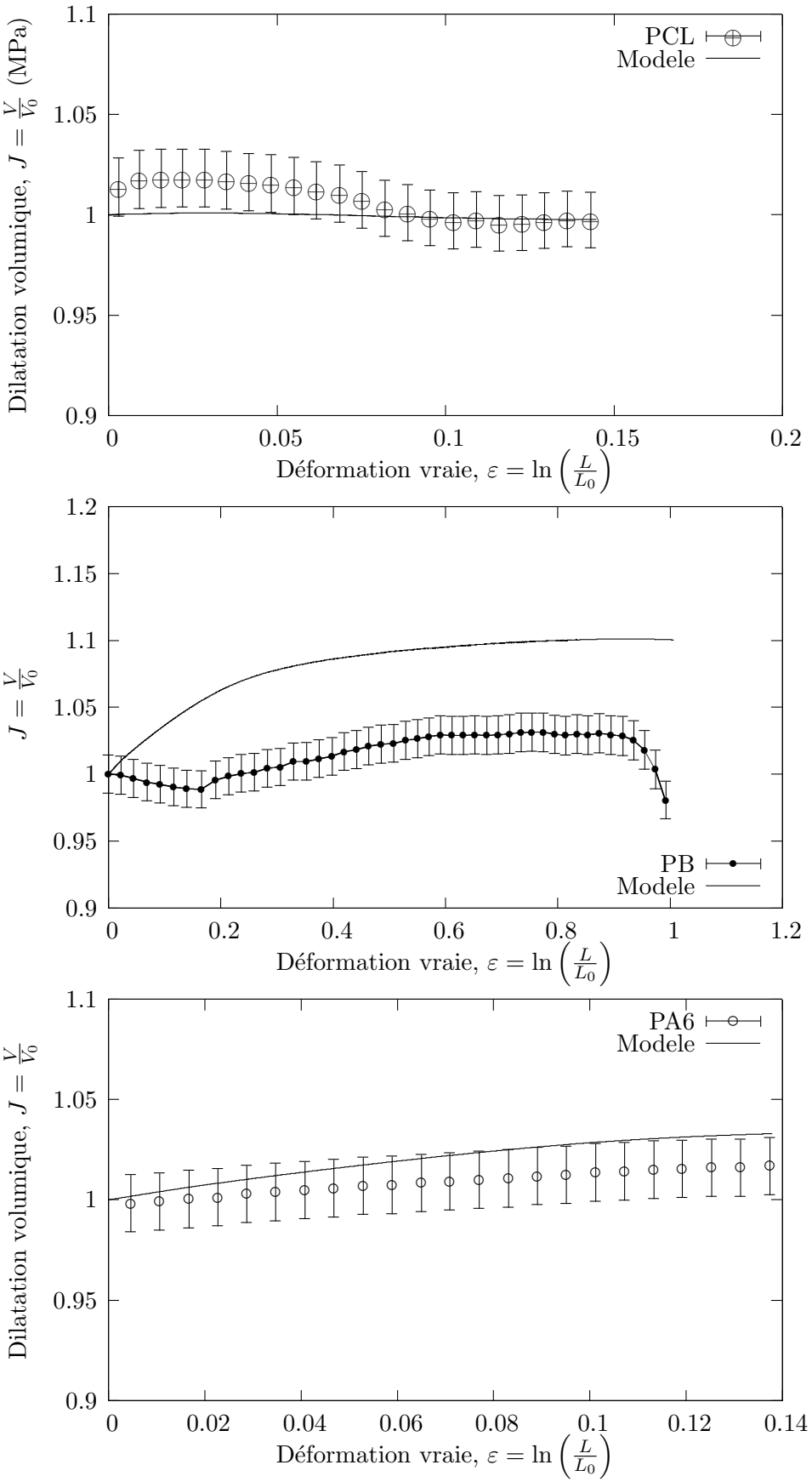


Fig. V.9 – Variation de volume pour les trois polymères de l'étude, $T_{ref} = 20°C$

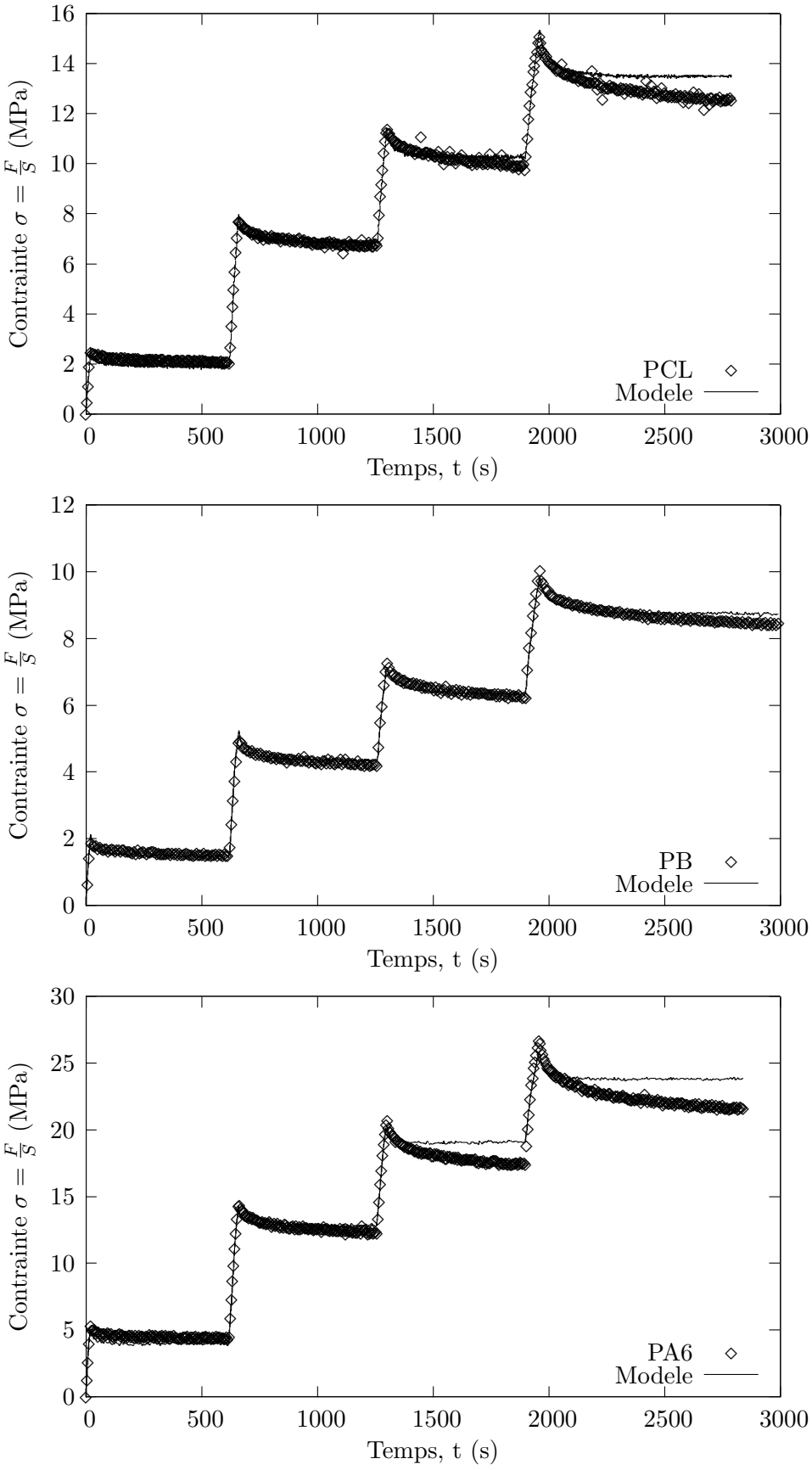


Fig. V.10 – Courbes de relaxation multiples pour des déformations imposées de $\varepsilon = 0.01$, 0.04, 0.06, 0.09 pour les trois polymères de l'étude, $T_{ref} = 20°C$

V.8 Conclusion

L'objectif de cette partie était de modéliser l'endommagement mécanique des polymères semi-cristallins. Le modèle visco-élasto-plastique endommageable formulé en grande transformation que nous avons implémenté dans Zebulon permet de reproduire les différents essais de charge/décharge que nous avons réalisés, et de prédire le comportement lors d'essais de relaxations multiples.

Cette formulation permet de modéliser le comportement des trois polymères semi-cristallins, malgré leurs différences structurales et physiques (diamètres des sphérolites, taux de cristallinité, épaisseur des lamelles, température de transition vitreuse, ...). Il est à noter que le modèle permet de simuler le comportement de polymères à phase amorphe caoutchoutique (PCL et PB) et de polymères à phase amorphe vitreuse (PA6).

L'avantage de l'approche est sa facilité de modulation. On peut introduire un écrouissage cinématique en changeant simplement l'hypothèse 5, c'est-à-dire en supposant l'existence des contraintes internes

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_{rm} = -\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_{sc} \neq \underset{\sim}{\mathbf{0}} \tag{V.125}$$

L'hypothèse 12 de dommage isotrope peut être levée si l'on remplace l'écrouissage isotrope effectif $\tilde{R}$, par un écrouissage cinématique effectif pour la structure cristalline ce qui revient à modifier l'hypothèse 10.

Néanmoins, les résultats sur la variation de volume ne sont pas totalement satisfaisants. Il y aurait un intérêt à trouver une formulation permettant d'expliciter séparément la contribution de la déformation volumique, en utilisant par exemple les invariants définis par Penn (Penn, 1970). Ceci permettrait de prendre en compte la déformation volumique plastique (Hypothèse 11). En prenant par exemple un critère phénoménologique de Druker-Prager (Besson et al., 2001), ou si l'on veut prendre en compte la porosité un critère de type Gurson ; pour modéliser par exemple la rupture (Challier et al., 2006).

Références

Arruda, E. and Boyce, M. (1993). A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41(2) :389–412.

Besson, J., Cailletaud, G., Chaboche, J.-L., and Forest, S. (2001). *Mécanique non linéaire des matériaux*. Hermes Science.

Besson, J. and Foerch, R. (1997). Large scale object-oriented finite element code design. *Comp. Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 142 :165–87.

Chaboche, J. (1977). Sur l'utilisation des variables d'états interne pour la description de la viscoplasticité cyclique avec endommagement. *Problèmes Non linéaire de Mécanique, Symposium Franco-Polonais de Rhéologie et Mécanique*, pages 137–59.

Chaboche, J.-L. (19978). *Description phénoménologique de la viscoplasticité cyclique avec endommagement*. Doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.

Challier, M., Besson, J., Laiarinandrasana, L., and Piques, R. (2006). Damage and fracture of polyvinylidene fluoride (pvdf) at 20°c : Experiments and modelling. *Engineering Fracture Mechanics*, 73 :79–90.

Duplantier, B., Auvray, L., and Sykes, C. (2007). *Physique des polymères et des menbranes biologiques*. Cours de l'école Polytechnique.

Flory, P. and Erman, B. (1982). Theory of elasticity of polymer networks 3. *Macromol.*, 15 :800–6.

Flory, P. and Rehner Jr, J. (1943). Statistical mechanics of cross-linked polymer networks : I. rubberlike elasticity. *J.Chem.Phys.*, 11 :512–20.

Forest, S., Amestoy, M., Cantournet, S., Damamme, G., and Kruch, S. (2006). *Mécanique des milieux continus*. Mines de Paris - ParisTech.

JU, J. (1989). On energy-based coupled elastoplastic damage theories : constitutive modeling and computational aspects. *Int.J.Solids.Structures*, 25 :803–33.

Lee, E. (1969). Elastic-plastic deformation at finite strain. *J Appl.Mech.*, pages 1–6.

Lemaitre, J. (1996). *A course on Damage Mechanics*. Springer Verlag.

Mandel, J. (1971). *Plasticité classique et viscoplasticité*. Springer-Verlag, Wien.

Miehe, C., Göktepe, S., and Lulei, F. (2004). A micro-macro approach to rubber-like materials. part 1 : the non-affine micro-sphere model of rubber elasticity. *J.Mech.Phys.Solids*, 52 :2617–60.

Mooney, M. (1940). A theory of large elastic deformation. *J.appl.Phys.*, 11 :582–92.

Nguyen, Q.-S. (2000). *Stabilité et mécanique non linéaire*. Hermes Science.

Ogden, R. (1972). Large deformation isotropic elasticity : on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids. *Proc.R.Soc.Lond.A.*, 326 :565–84.

Penn, R. (1970). Volume changes accompanying the extension of rubber. *Transcation of the Society of Rheology*, 14 :509–17.

Rivlin, R. (1948). Large elastic deformations of isotropic materials. iv. further developments of the general theory. *Phil.Trans.R.Soc.Lond.A*, 241 :479.

Rougée, P. (1997). *Mécanique des grandes transformations*. Springer-Verlag.

Saanouni, A. (1988). *Sur l'analyse de la fissuration des milieux élastoviscoplastiques par la théorie de l'endommagement continu*. Doctorat d'etat, Université des Technologie de Compiègne.

Sidoroff, J. (1974). Un modèle viscoélastique nonlinéaire avec configuration intermédiaire. *Journal de Mécanique*, 13 :679–713.

Treloar, L. (1946). The elasticity of a netwok of long-chain molecules -iii. *Trans.Faraday Soc.*, 40 :83–94.

Wang, M. and Guth, E. (1952). Statistical theory of networks of non-gaussian flexible chains. *J. Chem. Phys.*, 20 :1144–57.

Chapitre -VI-

Conclusions – Perspectives

Conclusions

L'optimisation de la mise en œuvre des films permet de contrôler la nucléation et la croissance des sphérolites en surface pour les observer en AFM. Les essais de traction *in situ* mettent en évidence les mécanismes de fragmentation et de micro-craquelures.

Ces mécanismes qui apparaissent dès le début de la déformation plastique, sont à l'origine d'une dégradation des propriétés mécaniques et d'une déformation permanente. Fort de cette constatation, notre approche a été basée sur l'existence d'un couplage endommagement/plasticité.

Après l'identification de la contribution visqueuse, la déformation plastique (p) et l'endommagement (D) sont évalués. Cette méthode par soustraction peut être transposée à d'autres matériaux visqueux, comme les polymères vitreux, les matériaux organiques ... La méthode exige un asservissement de la vitesse de déformation vraie et un bon contrôle des conditions expérimentales (température et humidité, ...).

Il s'avère qu'une loi unique, à deux paramètres (α, β), peut décrire de façon très satisfaisante l'évolution du dommage pour les trois matériaux de l'étude se déformant essentiellement par fragmentation

$$D = \alpha \left(1 - \exp\left(-\beta.p\right)\right) \tag{VI.1}$$

Introduite dans un modèle mécanique, cette loi permet de simuler les essais de traction uniaxiale. L'originalité du modèle élaboré dans ce travail est de dissocier le réseau macromoléculaire qui constitue le ciment du matériau et la structure cristalline qui le bride et le consolide.

Notre modèle rend compte convenablement du comportement en traction de polymères semi-cristallins à morphologie sphérolitique très différents (diamètres des sphérolites, taux de cristallinité, température de transition vitreuse ...). Ces matériaux présentent néanmoins un point commun de grande importance sur le plan mécanique : il s'agit de la fragmentation cristalline.

L'absence de striction dans le PB20 s'explique par une évolution plus lente du dommage que dans le PCL et le PA6. Les lamelles de PB20 étant plus épaisses que celle du PCL, bien que les sphérolites soient de même diamètre, on peut conclure que le facteur de forme des lamelles dans le PB est plus faible que dans le PCL. Ceci explique l'évolution lente de $D(p)$ dans le PB car, comme nous l'avons souligné au chapitre IV, l'évolution de $D(p)$ est d'autant plus abrupte que le facteur de forme est élevé.

Dans le PB200, le facteur de forme des lamelles est plus élevé ce qui engendre l'apparition d'une instabilité qui entraîne la rupture. L'absence de striction dans le PB200 provient plutôt du manque de résistance du réseau macromoléculaire qui ne permet pas un durcissement suffisant pour stabiliser la striction. La rupture semble donc être contrôlée par la résistance du réseau macromoléculaire.

Le mécanisme de fragmentation mentionné dans la littérature pour expliquer la transformation fibrillaire n'est jamais pris en compte pour modéliser le comportement alors que son rôle sur l'endommagement et la plasticité est indiscutable. En effet, les approches physiques du comportement mécanique ne prennent en compte à l'heure actuelle que le glissement cristallin pour modéliser la plasticité ou la cavitation pour modéliser l'endommagement. Ce travail a montré l'intérêt majeur de considérer le processus de fragmentation pour prédire la déformation plastique et l'endommagement des polymères semi-cristallins.

Perspectives

Compléments expérimentaux

Il serait intéressant de mettre en place de nouveaux tests mécaniques présentant des trajets de chargement plus complexes afin de poursuive la validation du modèle. D'autre part, l'étude de matériaux massifs permettrait d'accroître la précision des mesures notamment lors des essais de relaxation.

Simulation de la nucléation et de la propagation de la striction

Dans le cas du PCL, nous avons tenté de simuler le départ de la striction, sur une éprouvette parallélépipédique, par éléments finis. Il ne nous a pas été possible de simuler le départ de la striction avec le modèle actuel à cause de la contribution visqueuse. En retirant les phénomènes visqueux, il est possible de simuler l'amorce de la striction et sa propagation comme le montre la figure VI.1.

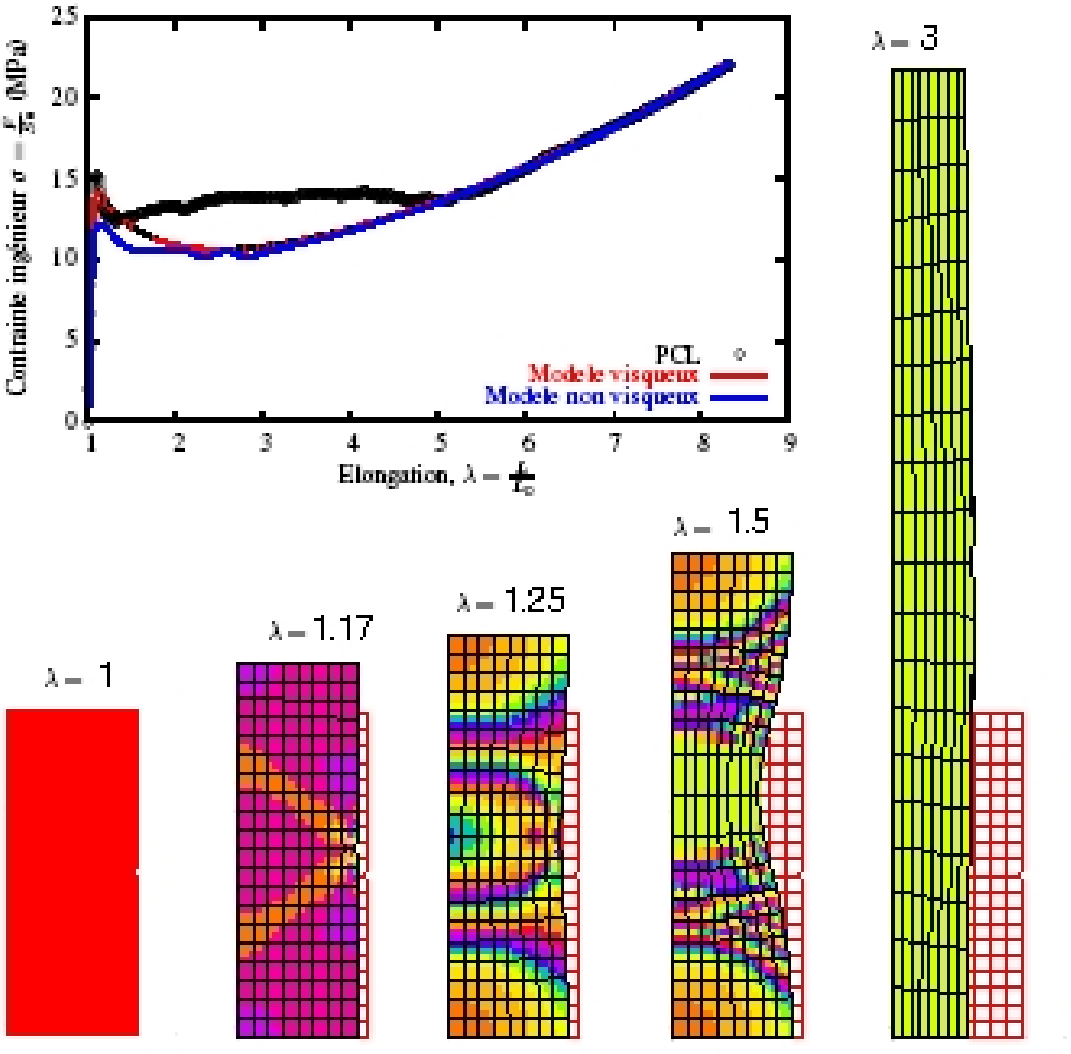


Fig. VI.1 – Striction d'une éprouvette numérique de PCL « non visqueux ».
(Constraste = ligne de niveau de déformation plastique cumulée)

L'objectif serait de chercher les modes de bifurcation dans le cas visqueux par une analyse de perturbation, en se basant sur les travaux de Coleman (Coleman, 1985) qui a étudié le problème dans le cas unidimensionnel.

Prise en compte de l'anisotropie induite par la fragmentation

Nous avons constaté que la fragmentation s'amorce au niveau des cœurs et qu'elle se propage dans les zones polaires, puis diagonales des sphérolites. Les micro-craquelures s'amorcent dans les zones équatoriales pour se propager également vers les zones diagonales ce qui engendre une forte anisotropie mécanique.

L'objectif serait d'étendre la démarche expérimentale pour quantifier l'endommagement anisotrope à l'aide d'essais de traction bi-axiaux pour identifier une loi d'évolution du dommage.

Le caractère phénoménologique de la loi (VI.1) n'est pas totalement satisfaisant. Il est nécessaire de définir une loi plus physique prenant en compte directement le mécanisme de fragmentation.

Nous proposons donc une approche micro-mécanique qui s'appuierait sur le modèle des composites à fibres courtes de Kelly-Tyson (Kelly and Tyson, 1964). Le couplage entre la plasticité et l'endommagement se ferait par l'intermédiaire d'une loi d'évolution du facteur de forme en fonction de la quantité de plasticité élémentaire propagée par évènement de fragmentation. Cette approche nous permettrait de modéliser la déformation d'un ou plusieurs sphérolites comme van Dommelen (van Dommelen et al., 2003a) mais cette fois en prenant en compte le mécanisme de fragmentation.

Références

Coleman, B. (1985). On the cold drawing of polymers. *Comp & Maths*, 11 :35–65.

Kelly, A. and Tyson, W. (1964). *High Strength Materials*, chapter Fiber strenthened materials, pages 578–602. J. Wiley & Sons, London.

van Dommelen, J., Parks, D., Boyce, M., Brekelmans, W., and Baaijens, F. (2003a). Micromechanical modeling of intraspherulitic deformation of semicrystalline polymers. *Polymer*, 44 :6089–6101.

Annexes

Annexe -A-

Microscopie à force atomique

Table des Matières

A.1	**Principe**	**138**
A.2	**Analyse structurale**	**139**
A.3	**Interactions pointes surfaces**	**141**
A.4	**Boucle d'asservissement et contrastes**	**141**
A.5	**Traitement des Images**	**142**

La microscopie à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscopy*) fait partie de la famille des microscopies à champ proche (ou microscopies à sonde locale). Les images en trois dimensions sont obtenues par balayage d'une surface à l'aide d'une sonde.

Le premier microscope à champ proche qui ait vu le jour est le microscope à effet de tunnel (STM) mis au point en 1982 par Binnig et Rohrer d'IBM Zurich (prix Nobel de physique en 1986). Dans ce cas, la sonde est une pointe conductrice placée à quelques angströms de la surface. Aussi, l'échantillon doit être conducteur. L'image s'obtient par détection du courant d'électrons qui s'établit entre la pointe et la surface, par effet tunnel (Binnig and Röhrer, 1983b, Binnig and Röhrer, 1983a, Binnig et al., 1983). La résolution verticale est de 0.01Å. L'inconvénient majeur du microscope à effet tunnel, est qu'il n'est pas adapté à l'étude des matériaux non conducteurs tels que les polymères et les systèmes biologiques.

En 1986, Binnig, Quate et Berger ont inventé le microscope à force atomique en mode contact pour remédier à cet inconvénient (Binnig et al., 1986, Binnig et al., 1987, Albrecht and Quate, 1987, Rugar and Hansma, 1990). L'échantillon peut être conducteur ou isolant et l'image est obtenue par détection des forces d'interactions inter-atomiques entre une pointe et la surface.

A.1 Principe

Le principe de l'AFM est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe pour en avoir une image en trois dimensions avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de microns au dixième de nanomètre (Figure A.1). La troisième dimension est égale au déplacement vertical (z) de la cale piézoélectrique, si la hauteur (h) entre le support fixe du levier et le point de contact M est constante. Or h dépend de la déflexion (f) mesurée par le système {photodiodes + laser}. La coopération de tous ces éléments permet de balayer la surface à h constant en asservissant z.

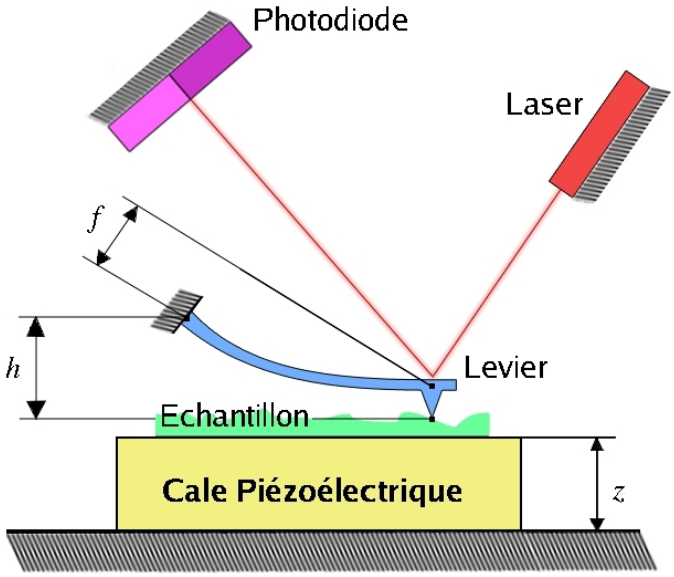


Fig. A.1 – Schéma de structure d'un microscope à force atomique

A.2 Analyse structurale

Le microscope utilisé lors de cette étude est un Dimension 3100 (Digital Instrument). Contrairement au schéma de principe (Figure A.1), le levier est déplacé par la cale piézoélectrique située au-dessus de l'échantillon (Figure A.2). Cela permet d'observer des échantillons plus volumineux. En contre partie, le déplacement du porte-pointe engendre des perturbations sur la mesure de la déflexion f. La cale piézoélectrique permet de balayer au maximum une zone de 85×85 μm en (X, Y) sur 6.2 μm en z.

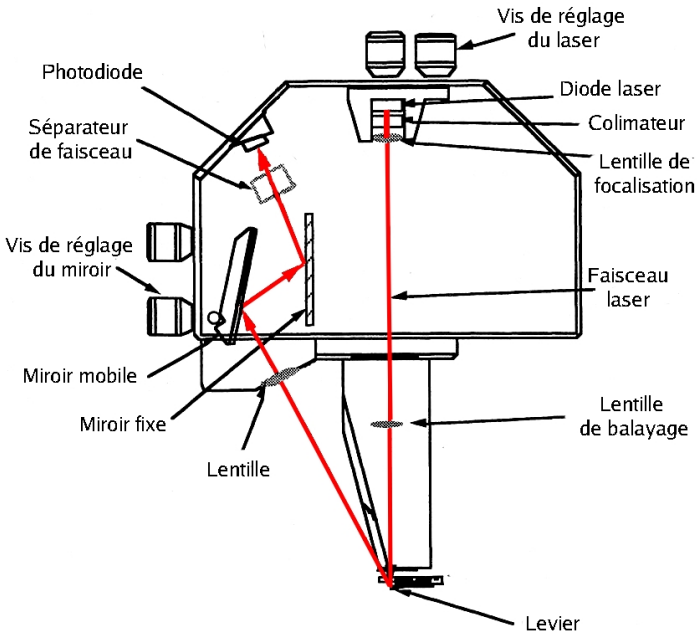


Fig. A.2 – Schéma de la tête de l'AFM dimension 3100

Système de micro-levier + pointe

Les micro-leviers de nitrure de silicium utilisés sont fabriqués par lithographie (type nanosensors). Ils sont rectangulaires, de dimensions de $225 \times 38 \times 7$ μm^3. De par leur géométrie et leur mode de fabrication, ces micro-leviers possèdent des caractéristiques propres :

- fréquence de résonance F_r est de l'ordre de 160 KHz en fonction de la forme du levier.
- facteur de qualité Q est de l'ordre de 400. Il dépend du bon positionnement du micro-levier dans le système porte-levier. Plus le facteur de qualité sera élevé, plus le système se rapprochera d'un oscillateur harmonique.
- constante de raideur k est 48 N.m^{-1} (donnée constructeur).
- forme pyramidale avec un rayon de courbure de 10 nm en tête de pointe (Figure A.3).

Lorsque l'on travaille sur des matériaux mous comme les polymères, la pointe se contamine ce qui diminue la résolution spatiale (Figure A.3).

Système de mesure de la déflexion

La lecture de la déflexion f du levier se fait à partir de la mesure de la déviation du faisceau laser, émis par une diode laser, et réfléchi par l'extrémité du levier puis par un miroir. La position de la tache laser est déterminée par une photodiode segmentée, en calculant l'intensité dans chacun des quatre cadrans.

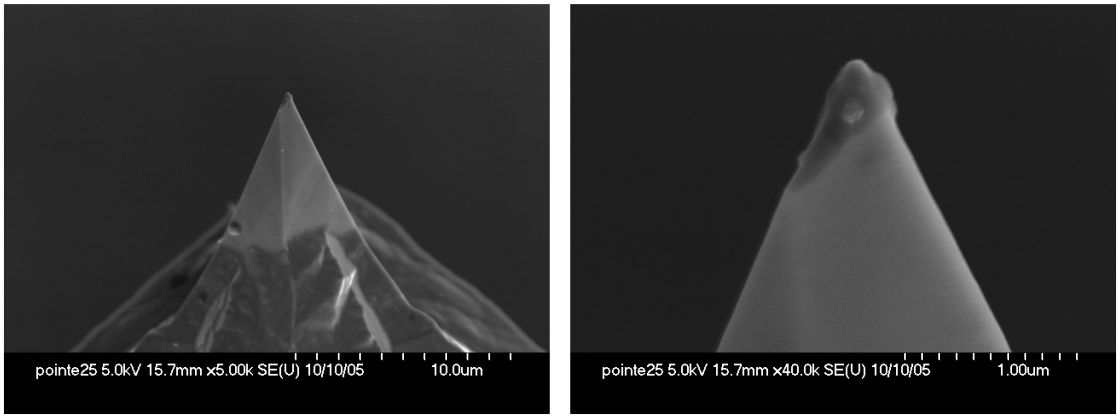


Fig. A.3 – Images en microscopie électronique à balayage d'une pointe AFM usagée (Remerciements à Hugues Leroux pour la réalisation des images)

Les deux vis au-dessus de la tête de l'AFM permettent le réglage du laser sur la pointe (Figure A.2). Les deux vis sur la gauche permettent de déplacer les photodiodes pour centrer la tache laser au milieu des quatre cadrans.

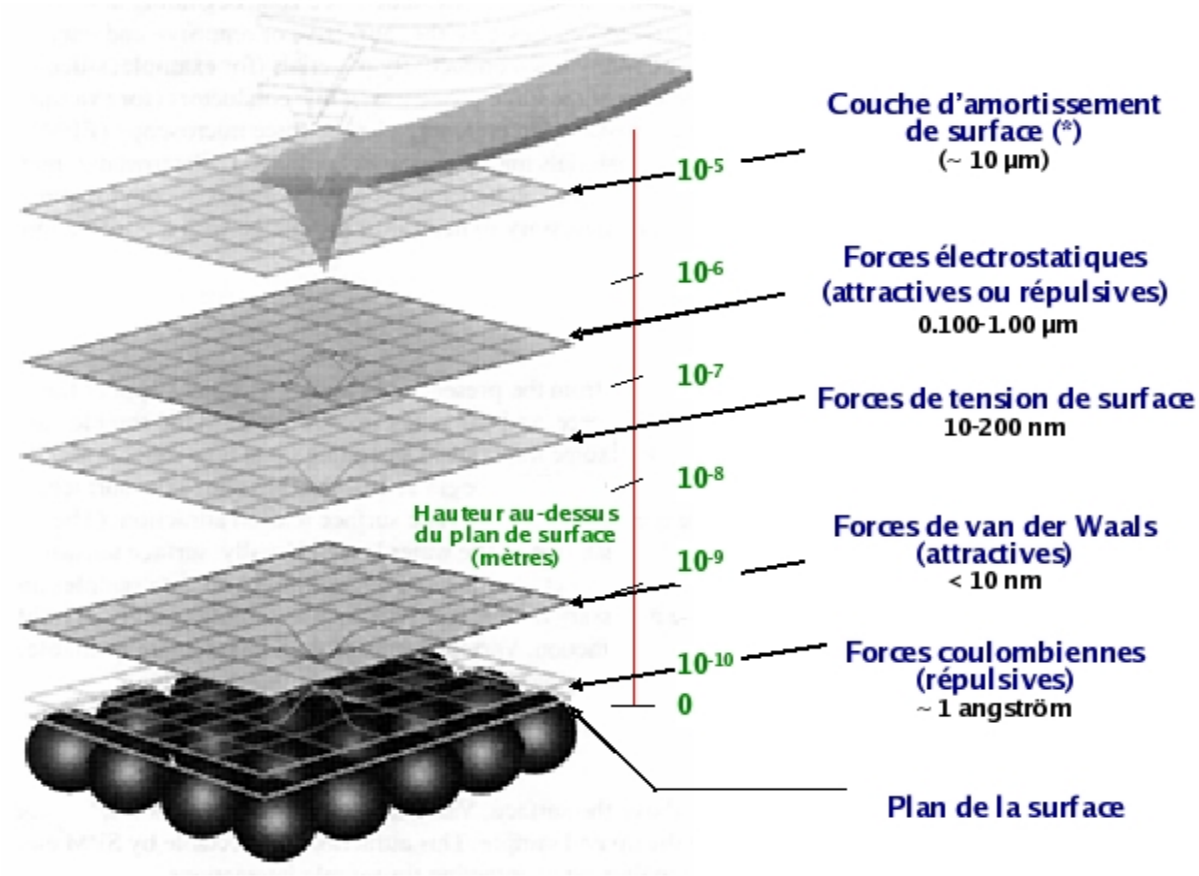


Fig. A.4 – Différentes forces rencontrées par la pointe lors de l'engagement à l'air ambiant

A.3 Interactions pointes surfaces

L'ensemble des forces rencontrées lors de l'engagement (Figure A.4) sont principalement :

la tension de surface (10^{-7} N) : conséquence de la présence d'une couche fluide, contaminant la surface de l'échantillon (couche de vapeur d'eau condensée). En fonction de la quantité de vapeur d'eau présente sur l'échantillon, l'effet de tension de surface commence entre 10 et 200 nm au-dessus de la surface.

les forces de Van Der Waals (10^{-9} N) : forces attractives qui opèrent à quelques Angströms de la surface.

les forces coulombiennes (10^{-9} à 10^{-12} N) : forces répulsives qui sont actives lorsque la pointe est en contact avec la surface.

Il convient d'ajouter aux forces décrites sur le schéma (Figure A.4), les forces de capillarité et d'adhésion qui peuvent exister lors du retrait pointe surface (Michel, 1997).

A.4 Boucle d'asservissement et contrastes

En AFM la consigne $C(t)$ peut être, la déflexion f_c en mode Contact, ou une amplitude de déflexion A_c en mode Tapping. En faisant varier la hauteur z de la cale, la force entre la pointe et la surface $F(h)$ est maintenue constante. Le contrôle se fait par l'intermédiaire du capteur photodiode segmenté. Le correcteur à action Proportionnelle, Intégrale et Dérivée (PID) permet d'optimiser le temps de réponse et la bande passante de la boucle d'asservissement, afin de limiter le temps d'acquisition des images et l'influence du bruit. Il est possible par l'intermédiaire d'un courant électrique d'exercer, une force extérieur F_{ext} sur la pointe pour imposer un mouvement d'oscillation à la pointe en mode Tapping.

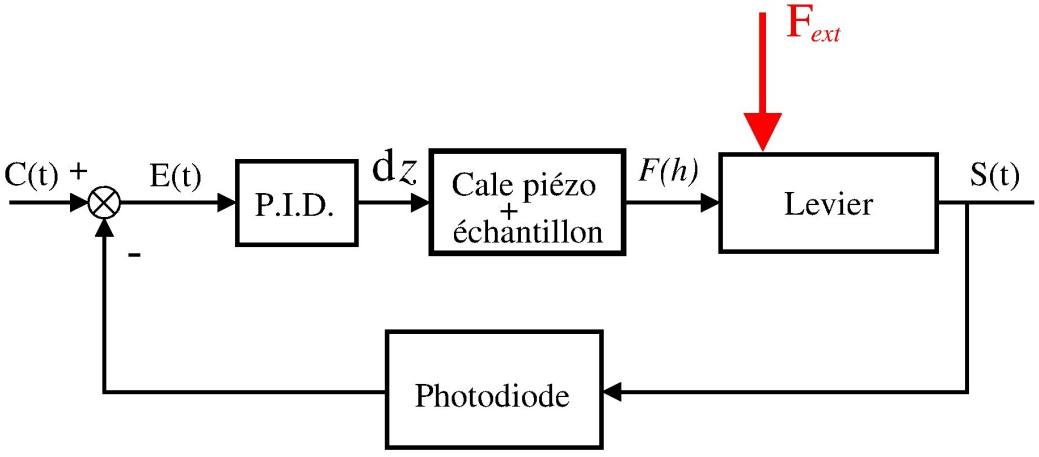


Fig. A.5 – Boucle d'asservissement de la déflexion du levier

L'AFM permet de mesurer l'interaction F entre la pointe et la surface, par l'intermédiaire de la déflexion f. En imposant une consigne de déflexion constante en tout point (X, Y) $(C(t) = f_c)$, par l'intermédiaire de la boucle d'asservissement, le déplacement de la cale piézoélectrique z (Figure A.5), nous donne une image trois dimensions d'une surface $M(X, Y, z)$ à F constant. En faisant l'hypothèse que la force F est constante en tout point

(X, Y) donc qu'elle ne dépend que de la distance z, la surface $M(X, Y, z)$ est une image topographique que l'on appelle image hauteur.

Lorsqu'on impose une déflexion constante ($C(t) = f_c$) et que la pointe ne subit pas d'excitation extérieur F_{ext}, on travaille en mode contact. Dans le cadre des polymères, ce mode n'est pas envisageable car il détériore la surface c'est pour cela qu'on utilise le mode Tapping, où la pointe vient toucher la surface par intermittence. Dans ce mode, la pointe est excitée par un signal électrique sinusoïdal de pulsation ω, de telle sorte que la déflexion de la pointe hors de tout champ de force (loin de la surface $F(\infty)$) soit :

$$f = A_l \cos(\omega t + \phi_l) \tag{A.1}$$

A_l est l'amplitude libre et ϕ_l est le déphasage libre. La pulsation de travail ω est légèrement inférieure à la pulsation propre du micro-levier ω_0, pour garantir un fonctionnement proche d'un oscillateur harmonique.

En mode Tapping, la consigne de la boucle d'asservissement est l'amplitude des oscillations A_c (*amplitude setpoint*). Elle est pilotée par le déplacement de la cale piézoélectrique suivant z. Le coefficient $r_{sp} = A_c/A_l$ est choisi inférieur à 1 pour avoir un comportement stable de l'oscillateur, et venir toucher la surface. Plus le r_{sp} est faible plus la force lors du contact pointe surface est élevée. Lorsque l'on travaille à amplitude constante, la variation de z est essentiellement due à la variation topographique, et la variation de phase ϕ est liée aux interactions dissipatives entre la pointe et la surface (viscoélasticité, adhésion, contaminant, ...) (Aigouy et al., 2006).

Les images que l'on peut obtenir en mode Tapping sont liées au trois grandeurs mesurées dans la boucle : z le déplacement de la cale, E l'erreur d'amplitude, ϕ le déphasage. Les trois types d'images sont :

Image hauteur (z) : le contraste est topographique. Les zones blanches de l'image correspondent aux points d'altitudes les plus élevées, si la variation des interactions pointe/surface dissipatives n'est pas trop grande. Il convient de prendre un $r_{sp} > 0.95$ pour limiter les effets dissipatifs, et éviter de trop indenter la surface.

Image amplitude (E) : le contraste amplitude est aussi topographique si les variations des interactions dissipatives sont faibles ($r_{sp} > 0.95$). Ce contraste est plus visuel, car il dépend de la variation de l'altitude $\frac{\partial z}{\partial X}$ suivant la direction de balayage X. Cela donne un côté ombragé à l'image. Il permet de révéler des variations abruptes de faible amplitude, comme l'émergence d'une boucle de dislocation en surface d'un matériau cristallin.

Image phase (ϕ) : l'origine exacte des interactions dissipatives à l'origine du contraste phase reste le plus souvent inconnue. Pour un polymère semi-cristallin, le contraste est essentiellement lié à la variation des propriétés visco-élastiques entre la phase cristalline en blanc et l'amorphe en noir. Il convient donc de prendre un $r_{sp} < 0.9$ pour indenter la surface.

Le lecteur intéressé trouvera des explications plus détaillées sur la nature des contrastes en mode Tapping dans l'ouvrage de référence (Aigouy et al., 2006)

A.5 Traitement des Images

Les signaux enregistrés sont non traités. Il existe plusieurs filtres pour améliorer la qualité des images à *posteriori*. Nous n'utiliserons que deux types de filtres (Figure A.6) :

Le Plan fit est un traitement d'image permettant de soustraire les défauts de forme d'ordre n, en calculant l'écart d'altitude entre la surface réelle et la surface des moindres carrés

d'ordre n. En pratique l'ordre n du *Plan fit* varie entre 0 et 3. L'ordre 0 correspond juste à un décalage de l'origine. L'ordre 1 permet de soustraire le défaut d'inclinaison. Les ordres 2 et 3 permettent de soustraire les défauts d'ondulation d'ordre 2 et 3.

Le Flatten est un traitement d'image permettant de soustraire les défauts de forme d'ordre 0 à 3 indépendamment sur chaque. En effet, l'existence d'impuretés en surface peut provoquer un saut de la pointe ou un décalage suivant z de la ligne scanner par rapport à ses voisines. Le *Flatten* élimine ces discontinuités en soustrayant la courbe des moindres carré d'ordres 0 à 3 au signal enregistré sur la ligne.

Sauf mention contraire, les images présentées n'auront subi qu'un *Plan fit* d'ordre 1. L'emploi d'un *Flatten* d'ordre 1 fût utilisé uniquement lorsqu'on avait une discontinuité entre les lignes car il supprime le défaut de torsion de la surface suivant la direction perpendiculaire à la direction de balayage.

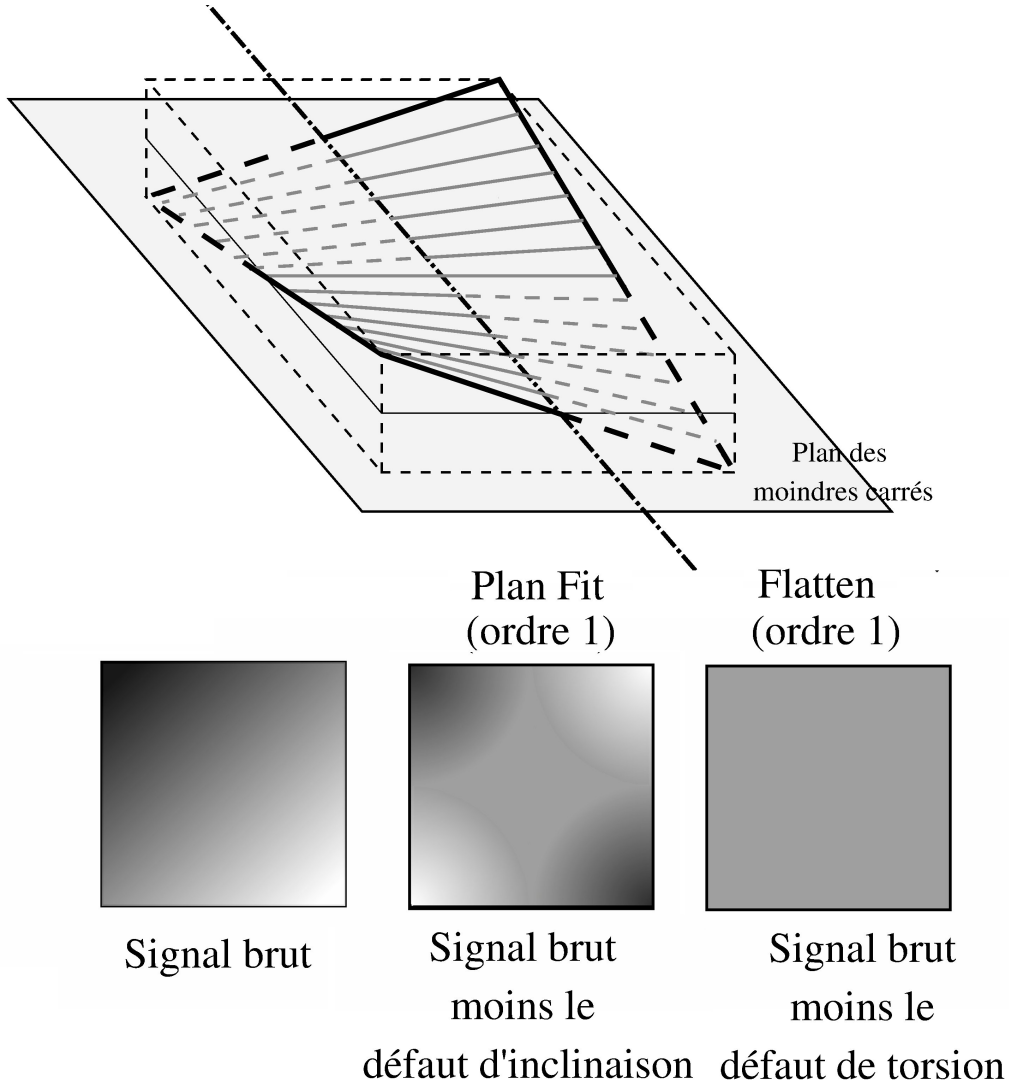


Fig. A.6 – Influence des traitements d'images sur le contraste hauteur sur une surface twistée.

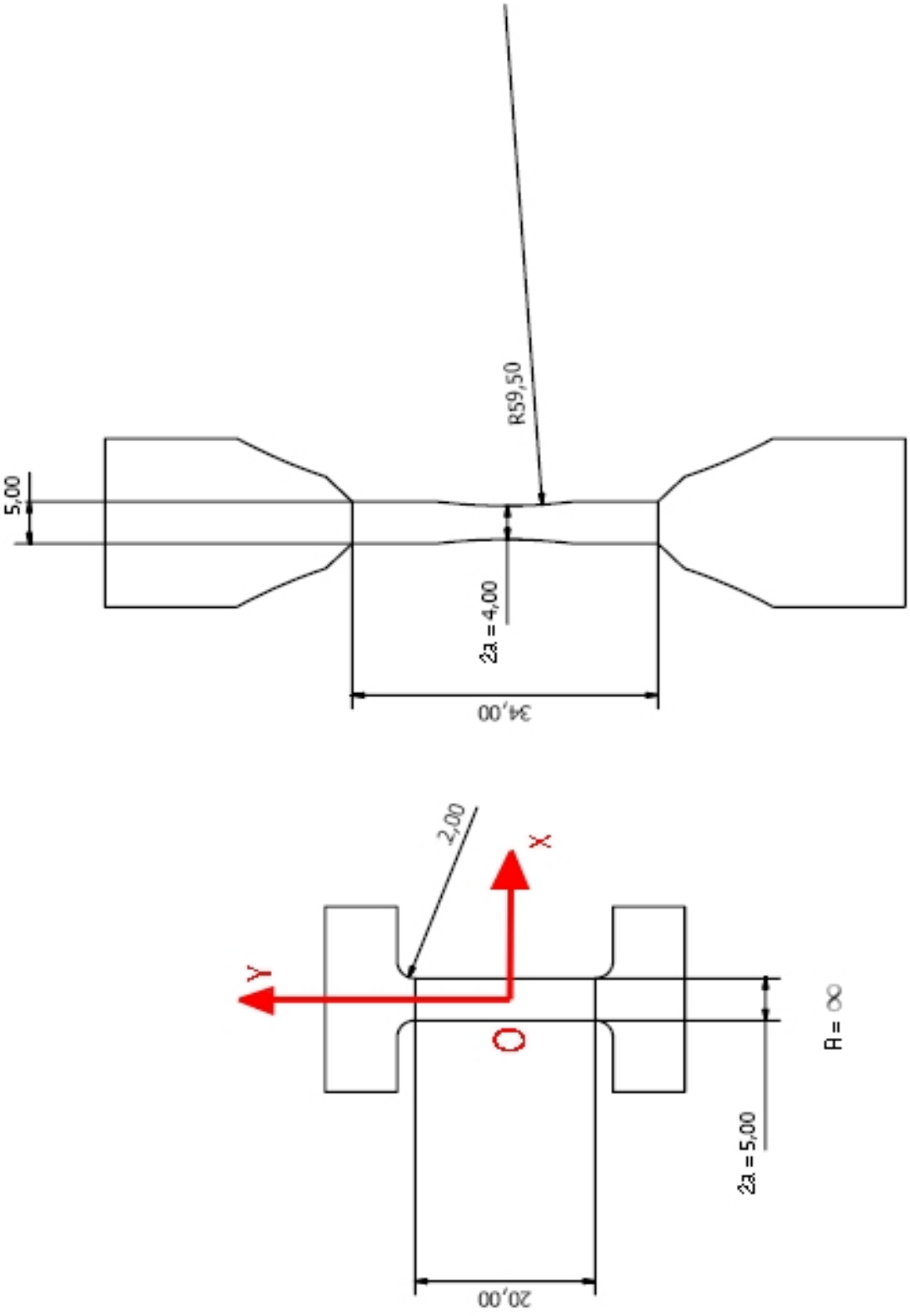
Annexe -B-

Géométrie des éprouvettes de tractions

Table des Matières

B.1 Plan des éprouvettes 146
B.2 Taux de triaxialité 147

B.1 Plan des éprouvettes



B.2 Taux de triaxialité

Le taux de triaxialité des contraintes ζ est défini comme le rapport de la contrainte hydrostatique σ_h et de la contrainte équivalente de Tresca σ_{eq}

$$\zeta = \frac{\sigma_h}{\sigma_{eq}} \tag{B.1}$$

En utilisant l'hypothèse de Bridgman et en supposant que la contrainte des films est plane, on obtient le taux de triaxialité des contraintes dans la plus faible section en fonction de la distance x entre le point considéré et le plan de symétrie (Oyz)

$$\zeta = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\ln\left(1 + \frac{a^2 - x^2}{2aR}\right) \tag{B.2}$$

Cette formule diffère d'un facteur $\frac{2}{3}$ devant le logarithme avec celle obtenue pour les éprouvettes axisymétriques entaillées, à cause de l'hypothèse de contrainte plane. La démonstration de ce résultat est donnée dans le cas axisymétrique dans l'ouvrage de référence (François et al., 1995).

Sa valeur est maximale dans le plan de symétrie (Oyz) vaut

$$\zeta_{max} = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\ln\left(1 + \frac{a}{2R}\right) \tag{B.3}$$

Dans l'éprouvette plate, $\zeta = \frac{1}{3}$ en tout point ce qui correspond à la valeur minimale qu'il peut atteindre, quelle que soit la géométrie considérée. On retrouve également cette valeur de ζ dans les éprouvettes lisses axisymétriques.

Dans l'éprouvette à section affaiblie $\zeta_{max} \approx 0.033336$ ce qui signifie que la triaxialité est la même dans les deux géométries.

Annexe -C-

Système d'extensométrie optique

Table des Matières

C.1 Dispositif 150
C.2 Mesure de la déformation 151

L'utilisation d'une jauge de déformation n'est pas envisageable lorsque l'on travaille sur des films polymères peu rigides qui se déforment énormément. Pour cette raison, nous avons opté pour un système d'extensométrie optique pour piloter la machine de traction à vitesse de déformation vraie constante.

C.1 Dispositif

Le dispositif d'extensométrie optique Video Traction de chez Appolor (G'Sell et al., 2002) a pour objectif de mesurer les déformations locales et la contrainte dans un Volume Elémentaire Représentatif (VER) d'une éprouvette de traction. Il est constitué de deux éléments qui viennent se greffer à la machine de traction : une caméra CCD sur un pied motorisé et un ordinateur muni du logiciel de pilotage (Figure C.1).

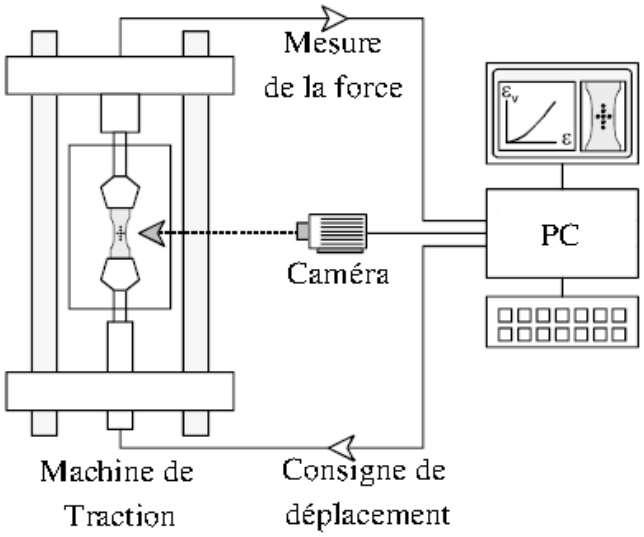


Fig. C.1 – Schéma de structure du dispositif de traction (G'Sell et al., 2002)

La caméra permet de calculer la position du barycentre de chaque tâche. La précision sur des mesures de position a été estimée à 0.005 mm. Le pied motorisé permet à la camera de garder un cadrage optimal sur les taches.

Le logiciel de pilotage Le logiciel de pilotage a deux fonctions. La première est de caculer les déformations longitudinale et transverse et la contrainte vraie $\sigma = \frac{F}{S}$ à partir des signaux provenant de la caméra et de la cellule de force. La seconde est de piloter la traverse de la machine de traction pour garantir une vitesse de déformation vraie constante.

La figure C.2a présente un schéma du VER où l'on mesure les déformations transverse ε_{11} et longitudinale ε_{33} ainsi que la contrainte σ_{33}. Le VER est constitué d'une tranche de l'éprouvette contenant le centre des taches latérales F et G.

Le système de 7 taches est imprimé sur l'éprouvette à l'aide d'un tampon fabriqué chez Bisman (Figure C.2b). Le tampon garantit la qualité et la constance du marquage ainsi que la facilité d'exécution. Les taches circulaires ont un diamètre de 0.8 mm et leurs centres sont espacés de 1.4 mm.

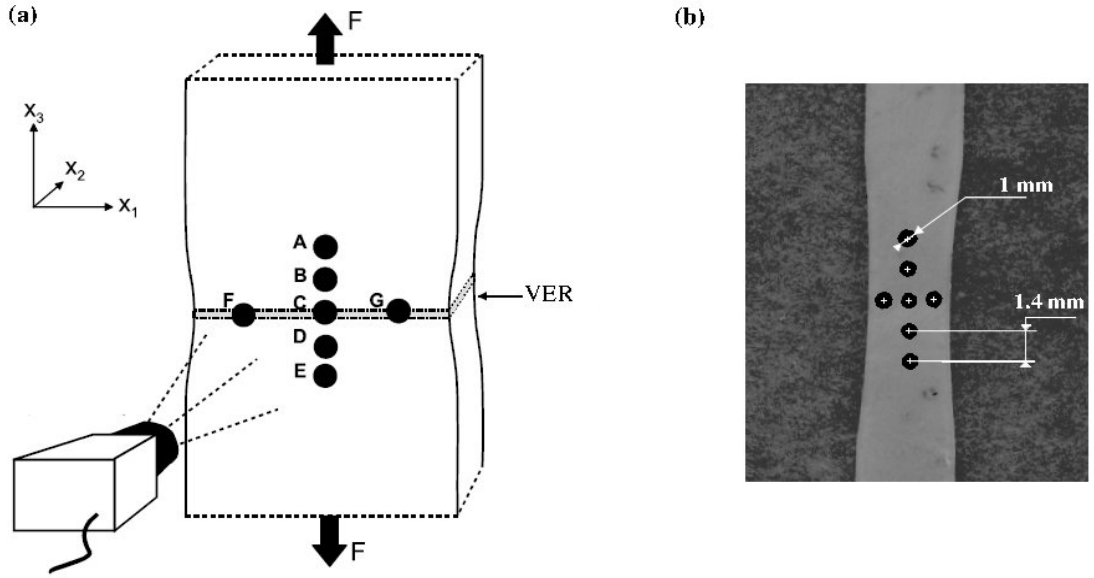


Fig. C.2 – (a) Schéma du VER (G'Sell et al., 2002). (b) Marquage sur une éprouvette de PCL

C.2 Mesure de la déformation

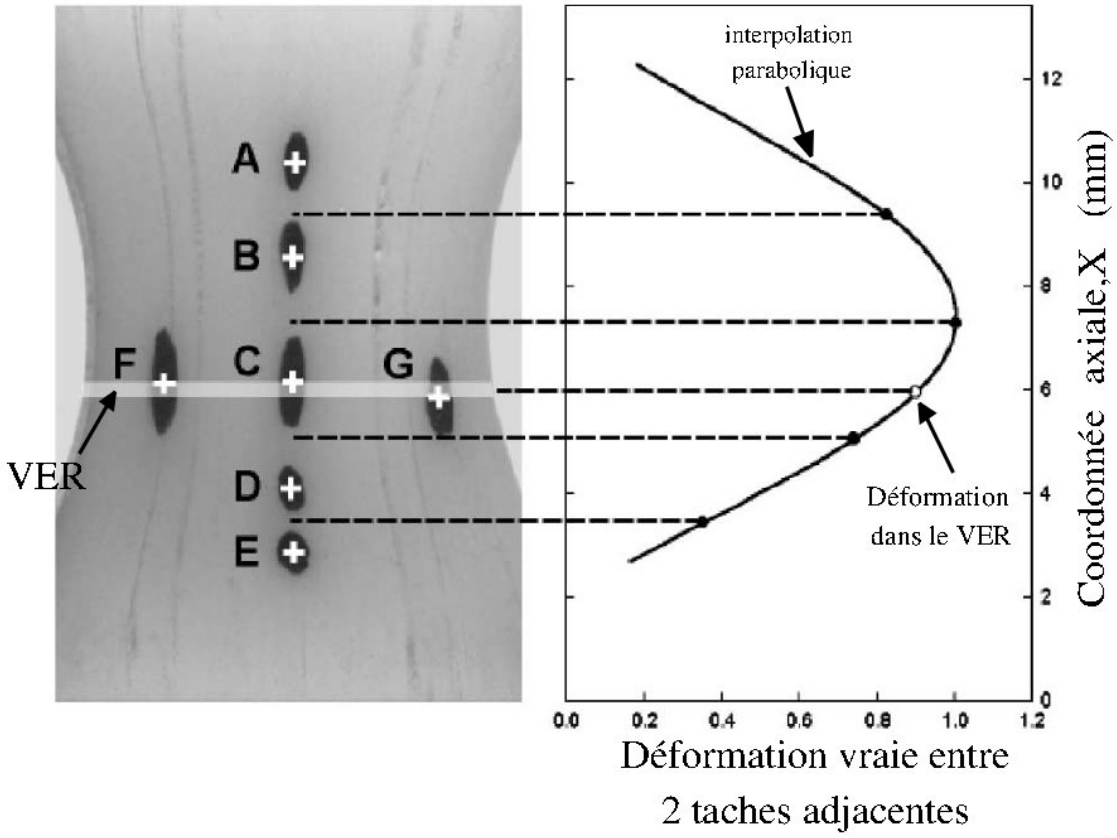


Fig. C.3 – Schéma de principe de la mesure de déformation locale (G'Sell et al., 2002)

Le système à sept taches a été développé pour obtenir la déformation longitudinale dans le VER grâce à une interpolation parabolique (Figure C.3). Le principe de la mesure consiste à mesurer les quatres déformations vraies $\left[\varepsilon_{AB} = \ln\left(\frac{AB}{A_0B_0}\right), \varepsilon_{BC} = \dots\right]$ entre les cinq taches A, B, C, D et E. Ensuite, on trace ces quatre déformations en fonction de la position (X_3) intermédiaire à deux tâches adjacentes (graphique de droite de la figure C.3). En supposant que la déformation ε_{33} suit une évolution parabolique le long des taches, on construit la fonction

$$\varepsilon\left(X_3\right) = \alpha X_3^2 + \beta X_3 + \gamma \tag{C.1}$$

Les paramètres α, β et γ sont modifiés en temps réel pour ajuster au mieux le polynôme ($\varepsilon\left(X_3\right)$) sur les mesures de déformation. La valeur de déformation longitudinale ε_{33} dans le VER est interpolée en prenant $\varepsilon\left(X_3^{VER}\right)$ avec X_3^{VER} la coordonnée verticale du VER. Cette mesure reste valable tant qu'il n'y a pas de localisation forte de la déformation entre deux taches. L'erreur sur la mesure de déformation est

$$\Delta\varepsilon_{33} = \frac{\Delta\left(AB\right)}{AB} + \frac{\Delta\left(A_0B_0\right)}{A_0B_0} \tag{C.2}$$

Elle diminue avec l'allongement, lorsque celui-ci est faible elle peut être majorée par

$$\Delta\varepsilon_{33} < 2\frac{(\Delta A_0B_0)}{A_0B_0} = \frac{2\times 0.005}{1.4} \approx 0.7\% \tag{C.3}$$

La déformation transverse ε_{11} est mesurée en supposant que la déformation suivant la direction X_1 est homogène.

$$\varepsilon_{11} = \ln\left(\frac{FG}{F_0G_0}\right) \tag{C.4}$$

Dans le cas des faibles allongements, l'erreur sur la déformation transverse est majorée par

$$\Delta\varepsilon_{11} < 2\frac{\Delta\left(F_0G_0\right)}{F_0G_0} = \frac{2\times 0.005}{2.8} \approx 0.35\% \tag{C.5}$$

La contrainte σ_{33} et la variation volumique J sont obtenues en faisant l'hypothèse d'isotropie transverse ($\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$).

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S_0}\exp\left(-2\varepsilon_{11}\right) \tag{C.6}$$

$$J = \exp\left(\varepsilon_{33} + 2\varepsilon 11\right) \tag{C.7}$$

L'erreur sur la variation de volume J est

$$\Delta J = J\left(\Delta\varepsilon_{11} + \Delta\varepsilon_{33}\right) \tag{C.8}$$

$$\approx 2\Delta\varepsilon_{11} + \Delta\varepsilon_{33} \approx 1.4\% \tag{C.9}$$

L'erreur relative sur la contrainte est

$$\frac{\Delta\sigma_{33}}{\sigma_{33}} = \frac{\Delta F}{F} + 2\Delta\varepsilon_{11} \tag{C.10}$$

La précision de la cellule de force de 100N que nous utilisons est de 0.1N. Les niveaux de force atteints lors des essais sont de 10N environ ce qui nous permet d'estimer l'erreur relative en contrainte

$$\frac{\Delta\sigma_{33}}{\sigma_{33}} \approx 1.7\% \tag{C.11}$$

Annexe -D-

Approximation de la matrice tangente cohérente

Nous exprimerons l'opérateur tangent dans la configuration eulérienne $\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}_{c_e}$, l'opérateur tangent $\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}_{c}$ s'obtient par transport

$$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}_{c} = \frac{\partial \Delta \underset{\sim}{\boldsymbol{\Pi}}}{\partial \Delta \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}} = J \left(\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{I}}} \underline{\otimes} \underset{\sim}{\boldsymbol{F}} \right) : \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}_{c_e} : \left(\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{I}}} \underline{\otimes} \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^T \right) \tag{D.1}$$

L'opérateur tangent cohérent $\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}_{c_e}$ est la somme des opérateurs tangents cohérents de chaque branche du modèle

$$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}_{c_e} = \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}_{sc} + \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}^0_{rm} + \sum_{i=1}^{n} \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}^i_{rm} \tag{D.2}$$

Pour chaque opérateur, nous avons négligé les contributions plastiques et viqueuses.

$$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}_{sc} \approx \frac{1-D}{J^e} \left(\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e \underline{\otimes} \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^e \right) : \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Lambda}}} : \left(\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{eT} \underline{\otimes} \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{eT} \right) \tag{D.3}$$

$$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}^0_{rm} \approx \frac{1}{J} \left(\underset{\sim}{\boldsymbol{F}} \underline{\otimes} \underset{\sim}{\boldsymbol{F}} \right) : \frac{\partial^2 \varphi^0}{\partial \underset{\sim}{\boldsymbol{C}} \partial \underset{\sim}{\boldsymbol{C}}} : \left(\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^T \underline{\otimes} \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^T \right) \tag{D.4}$$

$$\underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{L}}}^i_{rm} \approx \frac{1}{J^\infty} \left(\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^\infty \underline{\otimes} \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^\infty \right) : \underset{\sim}{\underset{\sim}{\boldsymbol{\Lambda}}}^i : \left(\underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{\infty T} \underline{\otimes} \underset{\sim}{\boldsymbol{F}}^{\infty T} \right) \tag{D.5}$$

Références

Aigouy, L., De Wilde, Y., and Frétigny, C. (2006). *Les nouvelles microscopies : A la découverte du nanomonde*. Belin.

Albrecht, T. and Quate, C. (1987). Atomic resolution imaging of a nonconductor by atomic force microscopy. *J.Appl.Phys.*, 62 :2599.

Binnig, G., Gerber, C. Stoll, E., Albrecht, T., and Quate, C. (1987). Atomic resolution with atomic force microscope. *Eorphys.Lett.*, 3 :1281–86.

Binnig, G., Quate, C., and Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Phys.Rev.Lett.*, 56 :930–33.

Binnig, G. and Röhrer, H. (1983a). Scanning tunneling microscopy. *Surf.Sci.*, 126 :236–44.

Binnig, G. and Röhrer, H. (1983b). Surface imaging by scanning tunneling microscopy. *Ultramicroscopy*, 11 :157–60.

Binnig, G., Röhrer, H., Gerger, C., and Weibel, E. (1983). 7×7 reconstruction on si(111) resolved in real space. *Phys.Rev.Lett.*, 50 :120–3.

François, D., Pineau, A., and Zaoui, A. (1995). *Comportement mécanique des matériaux : viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact*.

G'Sell, C., Hiver, J., and Dahoun, A. (2002). Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *Int. J.of Sol. and Struc.*, 39 :3857–72.

Michel, D. (1997). *Applications de la microscopie à force atomique en contact et contact intermittent à l'étude des polymères : constraste mécanique à l'échelle du nanomètre*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux.

Rugar, D. and Hansma, P. (1990). Atomic force microscopy. *Physics Today*, 10 :23–30.