



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

MEMOIRE DE MAGISTERE

Option : Endommagement et fiabilité des matériaux

Présenté par :

MR BENAÏSSA MOHAMMED

Thème

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FRAGILISATION DES
POLYMERES SEMI-CRISTALLINS**

Devant le jury :

BENMOUSSAT	Abdelrahim	MCA	Université de Tlemcen	Président
BENGUEDIAB	Mohammed	Professeur	Université de SBA	Examineur
SEBAA	Fethi	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
BENKHENAHOU	Fethi	MCA	Université de Tlemcen	Encadreur

RESUME :

Nous avons étudié le comportement mécanique d'un polyéthylène haute densité (PEHD) soumis à des essais de traction. L'effet de la température et de la vitesse de déformation est mis en évidence. L'approche consiste à étudier et à analyser l'évolution de la géométrie globale des courbes contrainte-déformation. Les différentes zones caractéristiques de ces courbes sont tracées d'abord en fonction de la température puis de la vitesse de déformation. La comparaison avec les résultats bibliographiques s'accorde bien et montre le comportement ductile du PEHD. L'effet de la température et de la vitesse, se faisant en sens inverse, se retrouve aussi dans les matériaux métalliques mais pour les polymères, il est dramatique.

ABSTRACT :

The study of mechanical behaviour of a Polyethylene with high Density (HDPE) was subject to tensile tests. The temperature effect and the deformation speed are put into prominence. The approach consists in studying and analysing the global geometry of the stress-strain curves. The different zones characteristics of these curves are traced initially according to the temperature then to the deformation speed. The comparison with the bibliographical results matches and shows the HDPE ductile behaviour. The effect of the temperature and the speed, being in opposite direction, are also found in metallic materials, but it is dramatic for the polymers.

ملخص

درسنا السلوك الميكانيكي للبولي إيثيلين عالي الكثافة (PEHD) الخاضع لاختبارات الشد. ويتجلى ذلك في تأثير درجة الحرارة وسرعة الشد. الهدف هو دراسة وتحليل تطور الهندسة الشاملة للمنحنيات الإجهاد والانفعال. يتم رسم مختلفة مناطق خصائص هذه المنحنيات بوصفها وظيفة من درجة حرارة أولاً ثم من سرعة الشد. بالمقارنة مع النتائج المرجعية هناك توافق جيد ويظهر سلوك التمدد للبولي إيثيلين PEHD. تم العثور أيضاً تأثير درجة الحرارة والسرعة، وتبدل في الاتجاه المعاكس في المواد المعدنية للبولىميرات، وإنما هو مثير.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
Chapitre I	
1. Introduction	9
2. Les polymères semi-cristallins	10
2.1. Introduction.....	10
2.2. Les lamelles cristallines.....	10
2.3. Les spherolites	11
3. Déformation plastique des polymères	12
3.1. La formation de craquelures.....	12
3.2. Le cisaillement.....	12
3.3. Déformation plastique des polymères semi-cristallins.....	13
3.3.1. Déformation des spherolites.....	13
3.3.2. Déformation plastique des lamelles cristallines.....	16
3.3.2.a Maclage mécanique et transformation de phase.....	18
3.3.2.b Glissement cristallin.....	19
4. Mécanisme de rupture	22
4.1. Rupture fragile.....	22
4.1.1. Aspects phénoménologiques.....	22
4.1.2. Rupture en plasticité confinée.....	23
4.1.3. Modélisation de la craze.....	24
4.1.4. Critère de rupture.....	25
4.1.5. Influence de la masse molaire.....	26
4.2. Rupture ductile.....	30

4.2.1. Introduction.....	30
4.2.2. Déformation de la phase cristalline.....	31
4.2.3. Déformation de la phase amorphe.....	33
5. Transition ductile fragile du polypropylène.....	35
5.1. Sources de fragilisation.....	35
5.1.1. Conditions de sollicitation.....	35
5.1.2. Condition de cristallisation	35
5.1.3. Influence de la masse molaire.....	36
5.1.4. Discussion.....	38
5.2. Topologie de la phase amorphe interlamellaire.....	38
5.2.1. Etat fondu.....	38
5.2.2. Cristallisation depuis l'état fondu.....	40
5.2.3. Détermination expérimentale de la connexion interlamellaire.....	42
5.2.4. Approche théorique de la connexion interlamellaire.....	43
5.2.5. Conclusion.....	45
6. Transition ductile fragile induite par oxydation.....	45.
6.1. Mécanisme d'oxydation.....	45
6.1.1. Actes élémentaire.....	46
6.1.2. Cinétique de l'oxydation.....	50
6.2. Hétérogénéité de l'oxydation.....	50
6.2.1. Aspects phénoménologiques de l'hétérogénéité de l'oxydation.....	50
6.2.2. Approches de l'hétérogénéité.....	51
6.3. Fragilisation induite par oxydation.....	53
6.3.1. Introduction.....	53
6.3.2. Fragilisation « globale » Conséquences de la structure peau-cœur.....	54
6.3.3. Fragilisation « locale » Aspects phénoménologiques.....	54

6.3.4. Fragilisation « locale » Rôle des coupures de chaînes.....	55
7. Conclusion.....	56
8. Références bibliographiques.....	57

Chapitre II

1. Introduction.....	64
2. Présentation du matériau.....	64
2.1. Choix du polymère et de la mise en œuvre.....	64
2.2. Mise en œuvre.....	64
2.3. Stabilisation.....	65
3. Vieillessement accéléré	66
3.1. Protocole du photo-vieillessement.....	66
4. Méthodes expérimentales	67
4.1. Echelle moléculaire.....	67
4.1.1. Spectroscopie infra-rouge.....	67
4.1.2. Cartographie par micro-spectrophotométrie infra-rouge.....	68
4.1.3. Spectroscopie ultraviolet.....	69
4.2. Echelle macromoléculaire.....	70
4.2.1. Introduction.....	70
4.2.2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	70
4.2.3. Rhéométrie à l'état fondu.....	71
4.2.4. Analyse Enthalpique Différentielle.....	72
4.3. Echelle microscopique.....	72
4.3.1. Microscopie optique.....	72
4.3.2. Microscopie électronique à balayage.....	72
4.3.3. Microscopie à force atomique.....	72
4.4. Comportement mécanique.....	73
4.4.1. Appareil.....	73
4.4.2. Géométrie d'éprouvette.....	73
4.4.3. Condition d'essai.....	74
5. Caractérisation physico-chimique.....	74
5.1. Masses molaires.....	74
5.2. Transitions.....	75

5.3. Morphologie cristalline.....	75
5.4. Influence du temps de recuit à 70°C.....	76
6. Comportement mécanique en traction uniaxiale.....	76
6.1. Etapes de la déformation macroscopique.....	77
6.2. Influence de la vitesse de sollicitation et de la température sur la rupture.....	80
6.3. Limites.....	81
6.4. Etude du comportement uni-axiale du film en vidéo traction.....	83
6.4.1. Principes et avantages de la méthode.....	83
6.4.2. Eprouvettes de traction utilisées.....	86
6.4.3. Résultats-discussion.....	86
7. Etude de la déformation par microscopie à force atomique.....	89
7.1. Introduction.....	89
7.2. Observation post-mortem.....	89
7.3. Observation in-situ.....	90
8. Résistance à la fissuration.....	93
8.1. Méthode du Travail Essentiel de Rupture (EWF).....	93
8.1.1. Théorie.....	93
8.1.2. Relation avec les courbes J- Δa	94
8.1.3. Interprétation physique des paramètres EWF.....	95
8.2. Application aux films de 100 μm	96
8.2.1. Courbe charge-déplacement.....	96
8.2.2. Domaine de validité.....	98
8.2.3. Variation de la géométrie.....	98
8.3. Sens physique des paramètres EWF.....	100
8.3.1. Influence de l'orientation sur les paramètres EWF.....	100
8.3.2. Influence de la température sur les paramètres EWF.....	100
8.3.3. Discussion.....	102
9. Conclusion.....	102
10. Références bibliographiques.....	103

Chapitre III

1. INTRODUCTION.....	107
2. EVOLUTION STRUCTURALE AU COURS DE L'OXYDATION.....	107
2.1 Evolution des groupes oxygénés.....	108
2.1.1. Nature et quantification des produits d'oxydation.....	108

2.1.2. Influence du temps d'exposition.....	109
2.1.3. Influence de la température.....	110
3. OXYDATION PENDANT LA PERIODE D'INDUCTION.....	112
3.1. Outils analytiques.....	112
3.1.1. Consommation des stabilisants.....	112
3.1.2. Evolution de la concentration en groupe oxygénés.....	113
3.2. Evolution des masses molaires.....	113
3.2.1. Effet de la température sur l'évolution des masses molaires.....	114
3.3. Répartition spatiale de l'oxydation.....	116
3.3.1. Exposition à 70°C.....	116
3.3.2. Exposition à 50°C.....	117
3.3.3. Discussion.....	117
3.4. Conclusion.....	121
4. PROCESSUS DE FRAGILISATION.....	122
4.1. Evolution des propriétés mécaniques.....	122
4.1.1. Traction uniaxiale.....	122
4.1.2. Effet du photo-vieillessement sur les paramètres EWF.....	126
5. ANALYSE PAR L'INTEGRAL J.....	128

5.1. Calibration expérimentale de η	129
5.2. Calibration numérique de η	131
5.2.1. Modèle constitutif	131
5.2.2. Modèle EF des échantillons DENT.....	133
6. DISCUSSION	136
7. CONCLUSION	140
8. Références bibliographiques	139
CONCLUSION GENERALE	141

INTRODUCTION GENERALE

Au sein de la communauté scientifique traitant ce type de problème est apparu un consensus de fait sur le choix du polymère étudié. Le polypropylène en effet apparaît comme le polymère « modèle » ou plus précisément « de référence ». Par ailleurs, le type de vieillissement le plus fréquemment traité est la photo-oxydation : il est alors admis que le phénomène de coupure de chaînes est à la source de la fragilisation du polymère. Cependant c'est la répartition spatiale de ces coupures de chaînes qui fait polémique depuis la fin des années 80 : une répartition homogène conforte la vision d'un processus d'oxydation homogène conciliable avec l'utilisation des outils proposés par la cinétique chimique classique alors qu'une répartition hétérogène nécessite l'introduction de nouveaux concepts descriptifs. Les tenants de la seconde approche, essentiellement représentés par l'équipe de G. George, ont ainsi introduit la notion de « site infectieux ».

La première partie consistera en une revue bibliographique des paramètres pertinents gouvernant la transition ductile-fragile des polymères, particulièrement les semi-cristallins. Par ailleurs, une revue des mécanismes radicalaires à l'œuvre lors de l'oxydation sera présentée.

La deuxième partie sera consacrée à la présentation des outils expérimentaux. On s'attachera ici à préciser les limites de chacun des outils et spécifiquement leur possibilité de suivre les modifications induites par l'oxydation.

Cette partie sera aussi consacrée à une échelle détaillée des caractéristiques du polypropylène (PP) et de l'éthylène-propylène (EP) utilisés. On s'attachera à la détermination des propriétés de résistance à la fissuration par la méthode du travail essentiel de rupture (méthode EWF) suivie par des observations de la déformation plastique du film PP en microscopie à force atomique.

La dernière partie consistera à examiner en détails le comportement spécifique de nos matériaux sous l'effet du photo-vieillessement, ce qui nous conduira à proposer divers interprétations des phénomènes observés.

Chapitre II

1. Introduction	64
2. Présentation du matériau	64
2.1. Choix du polymère et de la mise en œuvre.....	64
2.2. Mise en œuvre.....	64
2.3. Stabilisation.....	65
3. Vieillessement accéléré	66
3.1. Protocole du photo-vieillessement.....	66
4. Méthodes expérimentales	67
4.1. Echelle moléculaire.....	67
4.1.1. Spectroscopie infra-rouge.....	67
4.1.2. Cartographie par micro-spectrophotométrie infra-rouge.....	68
4.1.3. Spectroscopie ultraviolet.....	69
4.2. Echelle macromoléculaire.....	70
4.2.1. Introduction.....	70
4.2.2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	70
4.2.3. Rhéométrie à l'état fondu.....	71
4.2.4. Analyse Enthalpique Différentielle.....	72
4.3. Echelle microscopique.....	72
4.3.1. Microscopie optique.....	72
4.3.2. Microscopie électronique à balayage.....	72
4.3.3. Microscopie à force atomique.....	72
4.4. Comportement mécanique.....	73
4.4.1. Appareil.....	73
4.4.2. Géométrie d'éprouvette.....	73
4.4.3. Condition d'essai.....	74
5. Caractérisation physico-chimique	74
5.1. Masses molaires.....	74
5.2. Transitions.....	75

5.3. Morphologie cristalline.....	75
5.4. Influence du temps de recuit à 70°C.....	76
6. Comportement mécanique en traction uniaxiale.....	76
6.1. Etapes de la déformation macroscopique.....	77
6.2. Influence de la vitesse de sollicitation et de la température sur la rupture.....	80
6.3. Limites.....	81
6.4. Etude du comportement uni-axiale du film en vidéo traction.....	83
6.4.1. Principes et avantages de la méthode.....	83
6.4.2. Eprouvettes de traction utilisées	86
6.4.3. Résultats-discussion.....	86
7. Etude de la déformation par microscopie à force atomique	89
7.1. Introduction.....	89
7.2. Observation post-mortem.....	89
7.3. Observation in-situ.....	90
8. Résistance à la fissuration.....	93
8.1. Méthode du Travail Essentiel de Rupture (EWF).....	93
8.1.1. Théorie.....	93
8.1.2. Relation avec les courbes J- Δa	94
8.1.3. Interprétation physique des paramètres EWF.....	95
8.2. Application aux films de 100 μm	96
8.2.1. Courbe charge-déplacement.....	96
8.2.2. Domaine de validité.....	98
8.2.3. Variation de la géométrie.....	98
8.3. Sens physique des paramètres EWF.....	100
8.3.1. Influence de l'orientation sur les paramètres EWF.....	100
8.3.2. Influence de la température sur les paramètres EWF.....	100
8.3.3. Discussion.....	102
9. Conclusion.....	102
10. Références bibliographiques.....	103

Chapitre II

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux étudiés et les méthodes expérimentales utilisées. Nous caractérisons nos films de polypropylène 3050MN1 et propylène-éthylène 3060MN5 n'ayant subi aucune oxydation.

Outre une caractérisation physico-chimique, nous nous attarderons sur le comportement mécanique des deux polymères. Le comportement mécanique sera tout d'abord étudié par traction uniaxiale. Les limites de cette méthode seront alors précisées. Ces limites nous conduiront à choisir une approche mécanique de la rupture pour étudier d'une manière plus rigoureuse le comportement à la rupture.

La mécanique de la rupture adaptée aux films nécessite des approches particulières : nous avons choisi la méthode récente du travail essentiel de rupture (« EWF method ») qui propose une détermination expérimentale de la résistance à la fissuration dans le cas de la plasticité étendue (Annexe 1). Cependant le sens physique des paramètres obtenus par cette méthode relativement récente ne fait pas l'objet d'un consensus de la part de la communauté scientifique traitant de ce type de problème. A travers une étude spécifique de l'influence de la température sur les paramètres EWF à partir de nos deux polymères d'étude, nous tenterons d'apporter quelques éléments de discussion concernant ce débat.

2. PRESENTATION DU MATERIAU

2.1. Choix du polymère

Les matériaux utilisés pour cette étude sont fournis par la société APPRYL, filiale de ELF ATOCHEM . Les deux polymères sont sous forme de granulés pré-stabilisés thermiquement. Ils ont été polymérisés selon un procédé Ziegler-Natta.

Nous avons à notre disposition deux polymères de base :

-Homopolymère 3050MN1 : c'est un polypropylène (PP) isotactique de grade 5, pré-stabilisé thermiquement. Sa densité est de 0,905 et sa température de fusion est de 166°C.

-Copolymère 3060MN5 : c'est un copolymère séquencé propylène-éthylène de grade 6 pré-stabilisé thermiquement dans les mêmes conditions que l'homopolymère. Sa densité est 0,902 et sa température de fusion est de 168°C. .

2.2. Mise en œuvre

Pour nous libérer autant que possible des problèmes de gradient dans l'épaisseur de caractéristiques morphologiques ou simplement de concentration de produits d'oxydation, nous avons choisi de travailler sur des films d'épaisseur de 100 µm. On verra plus loin que même dans des échantillons aussi minces, les gradients d'oxydation ne sont pas totalement évités. Le choix des films nous a naturellement conduit au choix de l'extrusion pour la mise en œuvre.

On détaille ici les conditions de mise œuvre du PP 3050MN1 servant pour l'étude du vieillissement. Les conditions de mise en œuvre du EP 3060MN5 sont similaires.

La réalisation du film a été effectuée sur une extrudeuse ANDOUART EX 11 équipée d'un banc de calandrage. Le polypropylène se présente sous forme de film extrudé constituant un long ruban d'une largeur de 25cm. Les conditions de mise en œuvre du film sont résumées dans le tableau II-1.

Produit	Corps Entrée (°C)	Corps Centre (°C)	Corps Sortie (°C)	Filière (°C)	Vitesse de Lavis (tr/min)	Vitesse train de tirage (m/min)	Température du cylindre (°C)
3050 MN1	220	240	250	250	32,5	3,7	65/70

Tableau II- 1: Conditions de mise en œuvre des films de PP.

Nous avons vérifié au moyen d'un palpeur mécanique, l'épaisseur du film dans le sens de la largeur. Le profil du film est donné à la figure II.1. L'épaisseur est de $100 \mu\text{m} \pm 1$. La largeur utile du film est de 14 cm (de 6 cm à 20 cm).

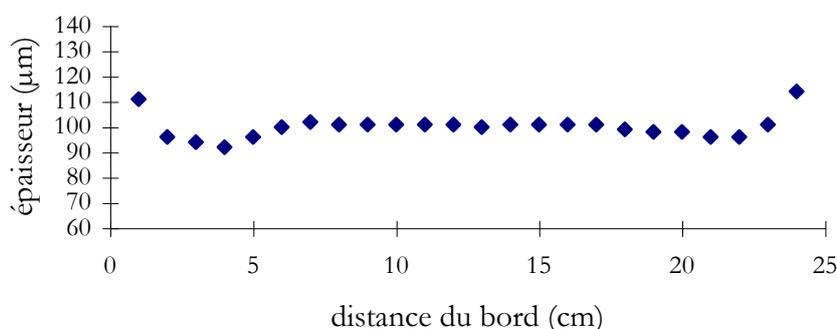


Figure II- 1: Epaisseur du film dans le sens de la largeur

2.3. Stabilisation

Le polypropylène étudié ici comporte 0,5 % en poids d'un système de stabilisation (B225) constitué de :

- Un phénol de type Irganox 1010 (pentaérythrityltétrakis-(3,5-ditert-butylhydroxyphénylpropionate)).
- Un phosphite de type Irgafos 168 (tris-(2,4-ditert-butylphénylphosphite)).

Les résultats d'analyses sont présentés dans le tableau II-2.

Polymère	Irganox 1010	Irgafos 168 Phosphate	Irgafos 168 Phosphite
Homo	520	-	440
Copo	570	130	430

Tableau II-2 : Analyse de la concentration en stabilisant thermique par spectrophotométrie IRTF dans les deux polymères (les valeurs indiquées sont en ppm).

3. VIEILLISSEMENT ACCELERE

Le vieillissement photochimique des films polymères résulte d'une réaction en chaîne d'oxydation dont l'amorçage et les ramifications sont des processus photochimiques, la propagation, la terminaison et un certain nombre de réactions secondaires sont des processus « thermochimiques », c'est-à-dire activées par une élévation de température.

A ce titre, les paramètres climatiques susceptibles d'influencer la cinétique sont :

- la pression partielle de O₂. Dans l'étude envisagée, elle ne varie pas et reste égale à la pression partielle atmosphérique soit 0,21 bar.
- la température
- le spectre de la source lumineuse utilisée
- l'intensité lumineuse

Température et intensité lumineuse varient de façon cyclique plus au moins irrégulière en vieillissement naturel et sont constant en vieillissement artificiel. C'est en forçant sur ces paramètres que l'on va pouvoir réaliser un vieillissement artificiel (accélééré).

3.1 Protocole du photo-vieillissement

Grace à un actinomètre ; l'énergie lumineuse ϕ émise des lampes fluorescentes type Philips (TLK 05 ; émission entre 300 et 450 nm avec un maximum d'intensité à 336nm), est de l'ordre de $8.10^{18}.t$ photons cm^{-2} (avec t : en heures).

Les films minces sont découpés sous forme rectangulaire (10x20) mis entre deux fenêtres à cadre en bois et placés sur un rail mobile à distance égale du tube fluorescent (figure. II-2).

Le vieillissement se fait sous une irradiation continue dans des enceintes identiques thermostatées à 50 et 70°C. L'humidité relative n'est pas contrôlée, mais doit être légèrement inférieure à celle de l'ambiante.

Le suivi de l'évolution structurale de notre matériau est basé par le prélèvement du matériau à différents stades de dégradation.

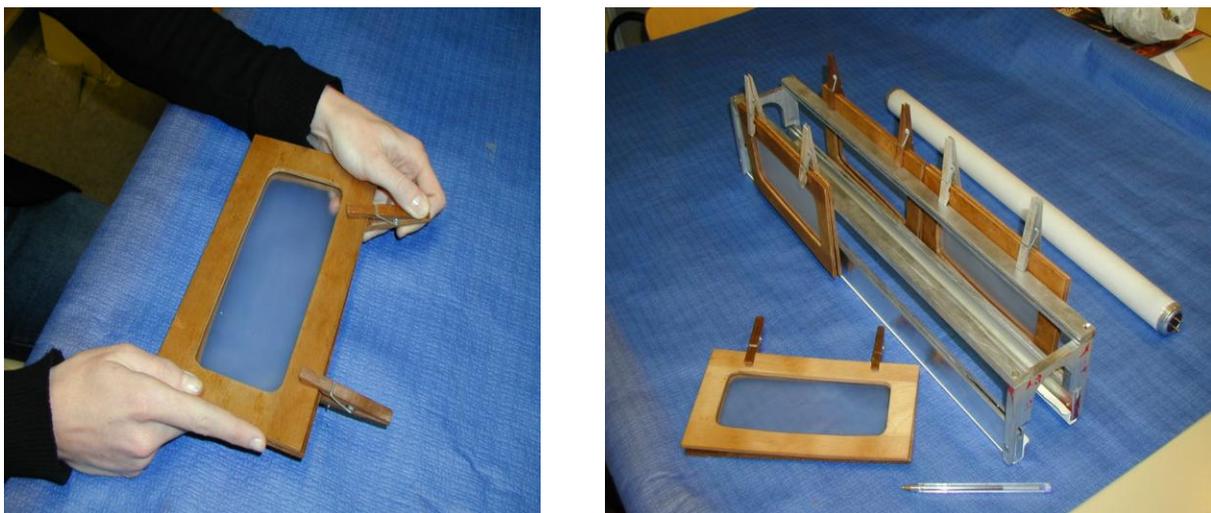


Figure II-2 : Technique de mise en place des films en irradiation UV

4. METHODES EXPERIMENTALES

4.1. Echelle moléculaire

4.1.1. Spectroscopie infrarouge

Pour suivre les modifications chimiques induites par l'oxydation, la spectroscopie infra-rouge apparaît comme l'outil le plus approprié.

Les spectres infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier BRUKER modèle IFS 28 et enregistrés en mode absorbance. Le domaine balayé par le spectre s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . La figure II- 3 présente un spectre de polypropylène stabilisé. Le tableau II- 3 résume les attributions des principales bandes.

Toutes les mesures étant réalisées en transmission, on garde à l'esprit que les résultats correspondront à des valeurs moyennes sur l'épaisseur traversée par le faisceau. La figure II- 3 indique que le massif situé entre 2977 à 2830 cm^{-1} sature et ne permet donc pas une étude quantitative dans cette zone. Nous discuterons dans le chapitre IV des différentes espèces formées lors de l'oxydation de la limite de sensibilité du dosage des espèces par voie spectrophotométrique IR.

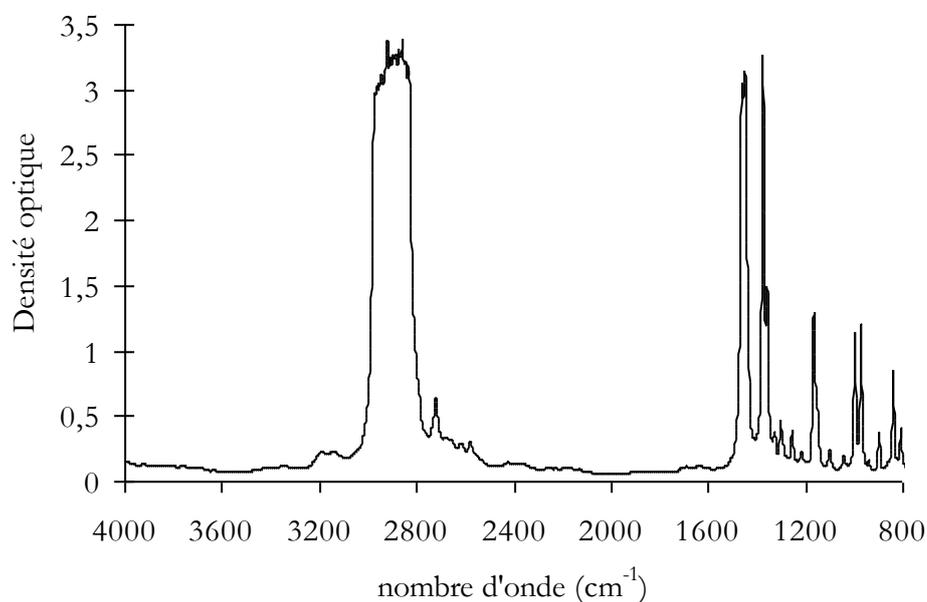


Figure II- 3: Spectre IR du polypropylène stabilisé non oxydé en mode absorbance.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions des fonctions
2977 à 2830 (massif)	ν_{as} C–H et ν_s de –CH ₃ , –CH ₂ –, –CH–
1462 - 1449 (doublet)	δ_{as} C–H de CH ₃ , –CH ₂ – (cisaillement)
1377 – 1360 (doublet)	δ_s C–H de –CH ₃
1304 à 1102	δ C–H de –CH ₂ –
1167	δ C–H de –CH ₃ isolé

Tableau II-3: Attribution des principales bandes d'absorption IR du polypropylène non oxydé dans la région 1100-3000 cm⁻¹ [1].

Au cours du vieillissement, on mesure la densité optique (DO) des fonctions hydroxyles à 3410 cm⁻¹ (OH) et carbonyles à 1710 cm⁻¹ (CO) par la méthode des hauteurs définies dans la littérature. La détermination de la densité optique permet par l'intermédiaire de la loi de Beer-Lambert d'accéder à une estimation de la concentration des deux espèces.

$$C = DO/(\epsilon.l) \quad \text{Eq. II- 1}$$

avec DO : densité optique mesurée

ϵ : coefficient d'extinction molaire d'une valeur de l'ordre de :

300 l. mol⁻¹.cm⁻¹ pour les carbonyles à 1710 cm⁻¹

70 l. mol⁻¹.cm⁻¹ pour les hydroxyles à 3410 cm⁻¹

l : épaisseur de l'échantillon (cm)

La spectrophotométrie IR a pour inconvénient de faire une mesure moyenne sur un volume important de matériau : c'est une mesure globale. Cette méthode n'est donc pas adaptée pour caractériser une répartition de l'oxydation de type hétérogène à petite échelle.

4.1.2. Cartographie par micro-spectrophotométrie infra-rouge

Cette technique permet de réaliser des cartographies reflétant la distribution spatiale des produits d'oxydation. Le faisceau incident est focalisé par l'intermédiaire d'un microscope, une table motorisée permet de translater l'échantillon et ainsi d'effectuer des mesures selon une direction spatiale avec un pas donné.

Pour déterminer le profil de distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur des films, une préparation spécifique des échantillons a été utilisée. Après vieillissement et mesure de la concentration moyenne dans l'épaisseur en transmission, les films sont inclus dans une résine. Après 24 heures à température ambiante correspondant à la réticulation de la résine, de fines lamelles de 35 μm d'épaisseur sont microtomées à partir de ces inclusions permettant des mesures IR dans la section du film. La figure II- 4 schématise le processus de mesure selon la direction de l'épaisseur de l'échantillon : un disque représente la surface soumise au faisceau IR (son diamètre de l'ordre de 20-30 μm) pour chacune des mesures réalisées tous les 10 μm .

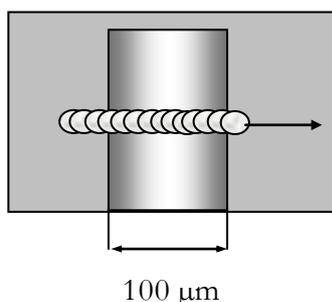


Figure II- 4 : Schématisation du trajet du faisceau IR dans la direction de l'épaisseur

D'après la figure II- 4, il est facile de prévoir que les mesures au bord de l'échantillon ne vont pas être correctes : elles ne seront qu'une moyenne du bord de l'échantillon et de l'enrobage (ou du vide). C'est pourquoi une mesure précise au bord de l'échantillon nécessite un diamètre de faisceau le plus faible possible et donc une résolution spatiale la plus petite possible.

Les mesures par cartographie IR ont été réalisées sur un appareil de marque BRUKER IFS28 piloté par un le logiciel OPUS (figure II-5)



Figure II-5 : Spectrophotomètre I.R. utilisé.

4.1.3. Spectroscopie ultraviolette

Les spectres ultraviolet sont réalisés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle Lambda 5 et enregistrés en mode absorbance. On étudie un domaine de longueur d'onde s'étendant de 200 à 350 nm.

Dans le cas du polypropylène stabilisé, le spectre UV révèle un massif entre les longueurs d'onde 260 et 290 nm. Ce massif n'est plus détectable dans le cas du polypropylène sans stabilisant. Le tableau II-4 donne les attributions les longueurs d'onde caractéristique du mélange B225.

	λ (nm)	Attribution
Irganox 1010	274	Noyau phénolique
	284	
Irgafos 168	274	

Tableau II- 4: Attribution des longueurs d'onde du mélange B225.

Au cours du vieillissement, nous suivrons la consommation de stabilisant à travers la densité optique déterminée pour les longueurs d'onde de 284 et 274 nm. De même que pour les mesures par IR, une estimation de la concentration de la fonction phénol peut être obtenue en utilisant la loi de Beer Lambert avec un coefficient d'extinction molaire proche de $3400 \text{ l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Cependant comme en spectroscopie IR classique, les mesures effectuées n'ont qu'une signification globale.

4.2. Echelle macromoléculaire

4.2.1. Introduction

Ici nous nous intéresserons aux variations de la distribution des masses moléculaires induites par l'oxydation. Du fait que le PP n'est pas soluble à température ambiante, les méthodes expérimentales quelles qu'elles soient (viscosimétrie, chromatographie d'exclusion stérique ou rhéométrie) impliquent nécessairement un séjour du polymère plus ou moins long à température élevée. Il va donc falloir éviter la présence de O_2 pour ne pas oxyder une nouvelle fois le polymère, et ce nécessite un milieu adéquat malgré l'incorporation au polymère des doses relativement importantes d'anti-oxygène.

4.2.2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les masses moléculaires ont été déterminées au Groupement de Recherche de Lacq sur une chromatographe WATERS GPC-V utilisant une interface KEITHLET 99. Les échantillons prélevés sont mis en solution (1 g/l) dans du trichlorobenzène à 145°C pendant 5 heures sous un courant d'azote. Afin d'éviter une oxydation supplémentaire, le trichlorobenzène est stabilisé avec 2 g/l d'un anti-oxygène phénolique, le 2, 6-ditert-butyl-4-méthylphénol (BHT). Après filtrage pendant 45 minutes, 0,2 ml de cette solution sont injectés, l'analyse durant environ 40 minutes.

Le chromatographe est équipé d'un détecteur réfractométrique et viscosimétrique et d'une colonne PL gel mixed B de $10 \mu\text{m}$ de diamètre et de 60 cm de long, dont la phase stationnaire est du polystyrène-divinylbenzène. Une calibration spécifique au polypropylène est utilisée. On supposera ici qu'une faible oxydation du polypropylène n'aura pas d'influence significative sur la validité de la calibration.

4.2.3. Rhéométrie à l'état fondu

Cette technique vient en complément des mesures effectuées par GPC. Elle permet, à une constante près, de déterminer les masses molaires en poids (M_W). On sait en effet que la viscosité newtonienne est directement reliée à M_W via la loi d'échelle :

$$\eta_0 = KM_W^\alpha \quad \text{Eq. II-2}$$

Où η_0 est la viscosité au plateau newtonien (Pa.s)

K une constante dépendant uniquement de la température

M_W la masse molaire en poids (g/mol)

α une constante égale à 3,4 pour $M_W > M_C$, bien que celle-ci puisse être légèrement supérieure (de l'ordre de 3,7) pour des polypropylènes présentant une large distribution des masses molaires [2]

Le rhéomètre est de type ARES et de marque Rheometrics. Les mesures de couple s'effectuent par l'intermédiaire d'un capteur 2STDK. Des plateaux de 25 mm de diamètre ont été utilisés et la distance entre plateaux a été choisie à 0,5 mm. Après balayage en déformation, la déformation maximale a été fixée à 10% pour maximiser les valeurs de couple lors les essais dynamiques (figure II-6).



Figure II-6 : Rhéomètre type ARES utilisé

Toutes les mesures de viscosité ont été réalisées à 210°C sous azote pour des vitesses de sollicitation variant de 0,1 rad/s à 512 rad/s, la limite inférieure étant déterminée par la limite de détection du capteur de couple. Sachant que notre polypropylène présentait un indice de polymolécularité important (de l'ordre de 6), l'existence du plateau newtonien n'est décelable que pour les plus faibles fréquences de sollicitation. C'est pourquoi les valeurs de η_0 ont été déterminées à partir de l'extrapolation du modèle de Carreau de la forme suivante :

$$\eta^* = \eta_0 \left(1 + (C_1 \omega)^{C_2} \right)^{\frac{C_3 - 1}{C_2}} \quad \text{Eq. II-3}$$

Le paramètre K a été calculé pour le polypropylène stabilisé pour la température de 210°C, nous le considérerons constant et égal à $1,072 \cdot 10^{-15}$ pour toutes les autres mesures réalisées à partir des polypropylènes oxydés.

4.2.4. Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

Pour déterminer les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) ainsi que les enthalpies de fusion (H_f) et de cristallisation (H_c) de chacun des polymères, nous avons utilisé analyse enthalpique différentielle (AED) type Netzsch DSC 200.



Figure II- 7 Appareil d'analyse enthalpique différentielle utilisé

4.3. Echelle microscopique

4.3.1. Microscopie optique

Les observations ont été effectuées sur un microscope de marque Olympus (grossissement maximal de X500) et couplé à une table motorisée à mouvements croisés. Un polarisateur a été employé pour mettre en évidence la structure spécifique des sphérolites et permettre ainsi la détermination de leur diamètre.

4.3.2. Microscopie électronique à balayage

Les observations ont été réalisées en utilisant un microscope électronique à balayage de marque JEOL JSM 61000 avec une tension de 5 kV. Les films ont été déposés sur du scotch carbone et leur surface a été métallisée à l'or.

4.3.3. Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique fait partie des microscopes à champ proche. Cette technique permet d'obtenir une image tridimensionnelle de la surface dans l'espace direct, avec une résolution allant de quelques dizaines de microns au dixième de nanomètre .

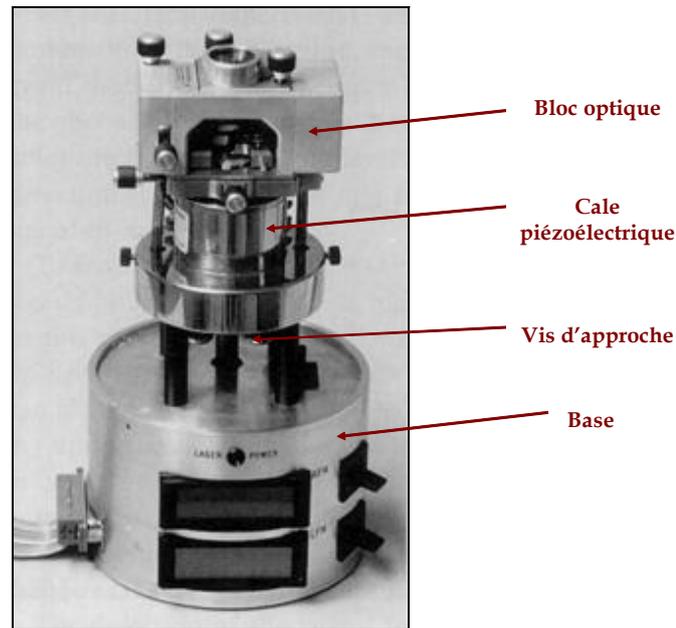


Figure II-7 : Microscope à force atomique type Nanoscope II

4.4. Comportement mécanique

4.4.1. Appareil

Les essais mécaniques à température ambiante ont été réalisés sur une machine de traction de marque INSTRON modèle 4301 équipée d'une cellule d'effort 1kN (5% d'erreur sur la valeur lue) et de mors pneumatiques de 50mm de large.

4.4.2. Géométrie d'éprouvette

Pour les essais de traction uni-axiale, les éprouvettes étaient de forme haltère avec une longueur utile de 25mm et une largeur de 4mm. Ces éprouvettes sont obtenues par poinçonnage (poinçon MTS H3 et presse manuelle). On notera que la qualité de découpe des éprouvettes est, pour notre étude, cruciale car elle détermine la valeur de la déformation à la rupture (plus particulièrement lors de la transition ductile fragile).

Pour les essais EWF, nous invitons le lecteur à se référer ultérieurement dans ce chapitre II pour la spécification de la géométrie des éprouvettes employées. L'entaillage est réalisé par cutter (lame neuve), le contrôle de la géométrie est réalisé grâce au microscope optique couplé à une table motorisée à mouvements croisés.

Concernant les essais de VidéoTraction[®], des éprouvettes haltères présentant un rayon de courbure de 120mm, une longueur utile de 70mm et une largeur au centre de 8mm ont été utilisées.

4.4.3. Conditions d'essai

On détaille ici les conditions des essais mécaniques qui ont permis de suivre la fragilisation du matériau prélevé pour différentes durées d'exposition.

Pour les essais de traction uni-axiale, la vitesse de déplacement de la traverse a été choisie à 50 mm/min (vitesse de déformation nominale de $33 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Pour les essais EWF, la vitesse de déplacement de la traverse était de 5 mm/min. En complément, des essais de VidéoTraction[®] à vitesses de déformation vraies locales ($\dots \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) contrôlées ont été réalisés afin de suivre l'évolution des mécanismes de déformation. La température d'essai était de l'ordre de 23°C.

5. CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE

Ce paragraphe présente les caractérisations initiales des deux polymères de référence 3050MN1 et 3060MN5. Ces résultats nous permettront de discuter de l'influence de la structure du polymère sur les propriétés mécaniques.

5.1. Masses molaires

L'action mécanique à haute température peut avoir comme effet de dégrader le matériau [3].

Un moyen rapide et efficace de mesurer l'avancement de cette dégradation est d'effectuer une analyse par chromatographie à exclusion stérique (CES) et déterminer les masses molaires moyennes en poids et en nombre pour les deux polymères.

Ainsi, au laboratoire d'analyse au GRL (Groupement de Recherche de Lacq), une CES réalisée des échantillons homopolymère et copolymère avant et après extrusion. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II-5.

Echantillons	M _w (kg/mol)	M _n (kg/mol)	Polymolécularité
Homo avant transformation	279,2	44,31	6,3
Copo avant transformation	278,3	44,73	6,22
Homo Après transformation	269,4	44,75	6,0
Copo Après transformation	267,8	45,38	5,9

Tableau II-5: Mesure de l'action dégradante de la transformation par extrusion des échantillons par chromatographie d'exclusion stérique.

5.2. Transitions

A partir d'une analyse thermique par analyse enthalpique différentielle (AED) (Netzsch DSC 200), nous avons déterminé les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) ainsi que les enthalpies de fusion (H_f) et de cristallisation (H_c) de chacun des polymères.

Les conditions expérimentales étaient :

- une montée en température de -20°C à 190°C , à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous azote.
- une descente en température de 190°C à 25°C , à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous azote.

	T_f	T_c	H_f	X_C (%)	H_c
3050 MN1	167°C	$113,3^\circ\text{C}$	$90,2 \text{ J/g}$	43%	95 J/g
3060MN5	168°C	125°C	$92,3 \text{ J/g}$	44%	97 J/g

Tableau II-6: Caractéristiques thermiques par AED. Le taux de cristallinité X_C est calculé à partir de l'enthalpie de fusion du PP 100% cristallin (209 J/g) [4].

Les mesures obtenues en AED ne permettent pas de conclure sur une différence de cristallinité significative entre les deux polymères.

5.3. Morphologie cristalline

On s'intéresse ici plus spécifiquement à la morphologie cristalline du 3050MN1.

- Taux de cristallinité :

Le taux de cristallinité (X_C) a été évalué par trois méthodes : par AED (voir tableau II-6), par l'analyse d'un spectre infra-rouge et par mesure de densité.

Par infra-rouge, le taux de cristallinité peut être déterminé à partir de deux pics spécifiques (997 et 972 cm^{-1}) et un pic de référence (917 cm^{-1}) [5] :

$$X_C(\%) = \left[109 \left(\frac{A_{997} - A_{917}}{A_{972} - A_{917}} \right) - 31,4 \right] * 100 \quad \text{Eq. II-4}$$

avec A représentant la densité optique de la bande

Le taux de cristallinité obtenu est alors de **66,5%**.

Par densité, la connaissance théorique de la densité de la phase amorphe ($0,854$) et de la phase cristalline ($0,946$) nous permet d'évaluer le taux de cristallinité [4]. La densité du PP ($0,91$) a été obtenue par la méthode de flottation dans un mélange d'heptane ($d=0,683$) et de tétrachlorure de carbone ($d=1,594$) à 19°C :

$$X_C(\%) = (d_{\text{échan}} - d_a) / (d_c - d_a) * (d_c / d_{\text{échan}}) * 100 \quad \text{Eq. II-5}$$

avec d_a correspondant à la densité de la phase amorphe et égale à $0,854$

d_c correspondant à la densité de la phase cristalline et égale à $0,946$

Le taux de cristallinité est déterminé alors à **65,4%**.

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont très proches. Cette proximité est explicable par le fait que la méthode IR a été étalonnée à partir de mesures de densité. On remarquera enfin le taux de cristallinité obtenu par AED ($X_C \sim 43\%$) est classiquement inférieur à ceux obtenus par ces deux dernières méthodes et on optera pour $X_C = 66 \%$.

- Epaisseur des cristallites

Il est connu que la détermination de l'épaisseur des lamelles cristalline peut s'effectuer par mesure des masses molaires après attaque chimique [6]. On propose ici d'utiliser l'oxydation comme mode d'attaque chimique. En effet nous avons vu que l'oxydation a pour conséquence de couper les chaînes dans la phase amorphe.

Dans le α -iPP, l'épaisseur des lamelles varie entre 5 et 15 nm, la distance centre à centre entre les lamelles de 10 à 30 nm et le diamètre des sphérolites entre 10 à 150 μm suivant les conditions de cristallisation.

La figure II-8 présente la distribution des masses molaires déterminées par CES du polypropylène 3050MN1 oxydés à 70°C. A titre de comparaison, on a aussi inclus dans la figure II- 8 la distribution du polypropylène non oxydé.

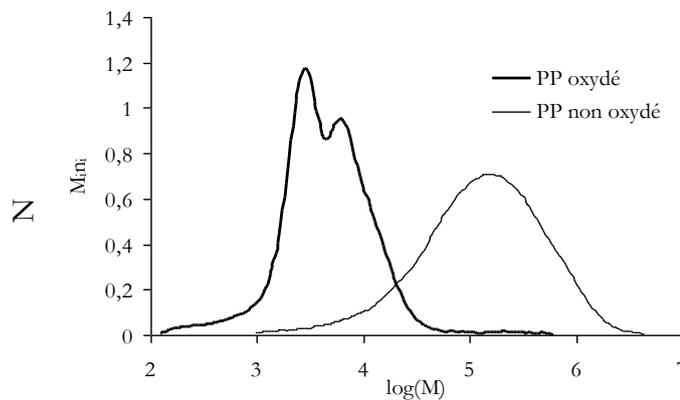


Figure II-8: Distribution des masses molaires du polypropylène oxydé et du polypropylène non oxydé (3050 MN1)

5.4. Influence du temps de recuit à 70°C

Pour l'étude de la photo-oxydation de nos films, des essais accélérés c'est-à-dire l'utilisation de températures d'exposition supérieures à la température ambiante sont nécessaires. La température maximale d'exposition sera pour nous de 70°C. Pendant l'exposition à cette température, il est connu que ces films subissent un recuit.

Les conséquences d'un recuit résultent de deux processus : Une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines si $T > T_{\alpha C}$ et/ou l'apparition d'une nouvelle population de cristallites dans l'espace interlamellaire [7].

Il apparaît donc que pour les températures étudiées, nos polymères sont « morphologiquement vivant » : sa structure tend à s'ordonner sans que, cependant, la taux de cristallinité n'augmente de façon importante. Il nous appartiendra de voir si ces modifications morphologiques liés à un recuit sont susceptibles ou non d'influencer le processus de vieillissement.

6. COMPORTEMENT MECANIQUE EN TRACTION UNIAXIALE

L'évaluation des conséquences de l'oxydation sur les propriétés mécaniques est habituellement basée sur le comportement en traction uniaxiale. C'est pourquoi nous détaillerons les propriétés en traction uniaxiale de nos deux matériaux et les limites liées à leur mode de détermination.

6.1 Etapes de la déformation macroscopique

Le polypropylène 3050MN1 présente un comportement ductile à température ambiante. Sa ductilité se traduit par une déformation à la rupture de plus de 800% (figure II-9). On définit à cette occasion la déformation nominale ϵ_h correspondant au fait que la striction a totalement envahi la longueur utile.

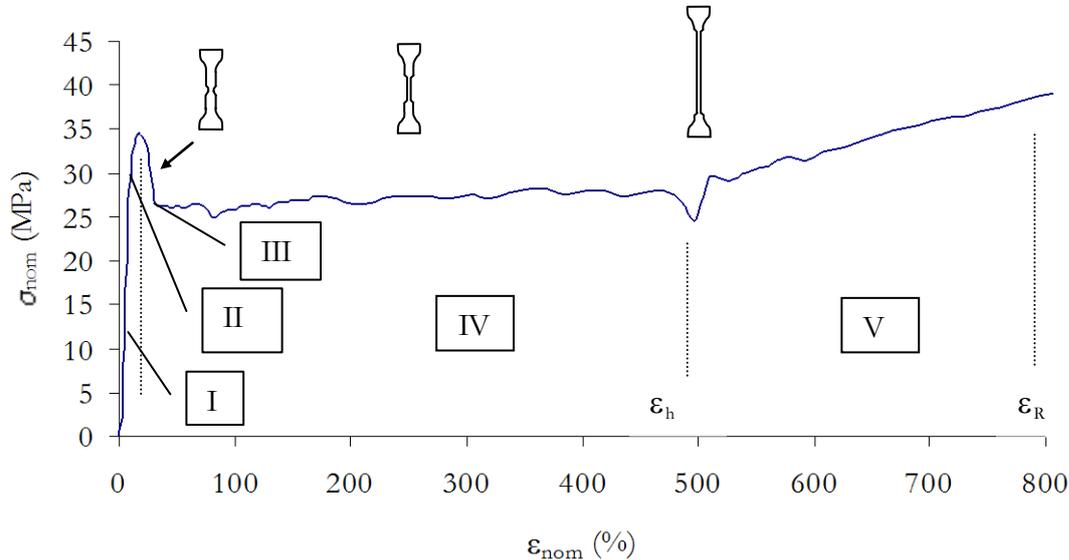


Figure II-9 : Paramètres et domaines déterminés à partir de la courbe contrainte-déformation en valeur nominale ($v = 50$ mm/min).

A partir de la figure II-9, cinq domaines peuvent être identifiés :

Domaine I : Pour une déformation comprise entre 0 et 8% (zone I sur la figure II-9) correspondant à la partie quasi linéaire de la courbe, la phase amorphe est mise sous tension, ce qui explique le caractère réversible du comportement à ce stade de déformation [8].

Domaine II : Pour une déformation comprise entre 8 et 13% (zone II sur la figure II-9), les mécanismes de plasticité d'origine cristalline sont activés. Macroscopiquement, des bandes de cisaillement orientées à 45° par rapport à l'axe de sollicitation principale apparaissent. Elles prennent naissance à partir de défauts de bord le long de la partie utile de l'éprouvette de traction. En effet quelle que soit la méthode de découpe, de tels défauts existent toujours et induisent donc une concentration de contrainte permettant d'activer les bandes de cisaillement. Ces bandes de cisaillement localisent les glissements cristallins. La diminution de l'intensité des bandes de cisaillement avec la température (au-dessus de 60°C plus particulièrement) indique que le processus de cisaillement s'effectue de manière plus homogène. Ce phénomène peut être interprété ainsi : au-dessus de 60°C , le passage de la transition α_c correspondant à l'activation des mouvements moléculaires de la phase cristalline du iPP facilite les glissements cristallins [9] : la plasticité devient plus diffuse et donc l'intensité des bandes de cisaillement décroît.

Domaine III : Pour une déformation comprise entre 13 et 16 %, la plasticité envahit toute la section de l'éprouvette conduisant à l'apparition de la striction. Cette striction ou diminution de section provoque alors la décroissance de la charge induite par le déplacement imposé. L'apparition de la striction est donc directement liée au maximum de la charge enregistrée

par la cellule d'effort : c'est ce maximum qui nous permet de définir arbitrairement la contrainte au seuil d'écoulement σ_y . Sachant que la plasticité s'est développée localement, une augmentation de la déformation conduit à une réorganisation de la structure par rotation des lamelles et cisaillement inter ou intralamellaire. Dans le cas du PE basse densité, la succession au cours de la déformation d'un processus de glissement isolé suivi de glissements collectifs peut être reliée au phénomène de double seuil [10]. Dans le cas de notre iPP, il est probable que ces deux processus soient très rapprochés l'un de l'autre pour deux raisons : d'une part le polymère est fortement cristallin et d'autre part la présence des lamelles tangentielles limite la propagation des glissements et diminue donc le taux de déformation nécessaire pour propager la plasticité [11].

Domaine IV : Pour une déformation supérieure à 16%, le polymère présente une structure fibrillée orientée dans la direction de la sollicitation. On notera cependant que cette zone correspond expérimentalement parlant à la propagation de la striction le long de la zone calibrée. La transition entre la structure lamellaire initiale et la structure fibrillée est souvent interprétée par le modèle de Peterlin [12]. Il introduit le concept de microfibrilles qui sont constituées de lamelles fragmentées formant des blocs cristallins alignés suivant la contrainte principale et reliés par des molécules liens (« tie molecules »). La déformation avant rupture s'effectuerait par glissements longitudinaux des microfibrilles. Ce modèle a été largement adopté pour expliquer la striction macroscopique (auparavant attribuée à une fusion locale du polymère). Malgré sa popularité, de nombreuses critiques lui ont été faites : la plus importante est que l'épaisseur des blocs constituant les microfibrilles diffère sensiblement de l'épaisseur des cristallites initiales (il n'y a pas d'effet de mémoire des cristallites initiales), l'épaisseur de ces blocs étant dépendante essentiellement de la température de déformation. Ce qui a conduit certains auteurs à faire appel à un processus d'amorphisation par dépliements des chaînes constituant les cristallites puis à un processus de recristallisation induite par l'orientation [13].

Domaine V : Les grandes déformations se caractérisent par une cristallisation induite par l'orientation maximale des macromolécules dans la direction de l'étirage ce qui explique la valeur très élevée des contraintes obtenues avant rupture. D'une façon générale, on peut affirmer que si les déformations à partir du seuil sont gouvernées par la phase cristalline alors les grandes déformations sont associées aux propriétés de la région amorphe [14]. En effet, c'est le comportement caoutchoutique de la phase amorphe qui piloterait les capacités d'étirage du réseau : le taux d'étirage augmente fortement avec la diminution de la masse molaire (M_w étant toujours supérieure à 100 kg/mol) pour une structure cristalline identique [14]. Ces derniers auteurs proposent que ce phénomène est lié à la diminution de la densité d'enchevêtrement sachant que $\lambda_{\max} \propto v_e^{-1/2}$, λ_{\max} étant le taux d'étirage et v_e la densité d'enchevêtrement croissant avec la masse molaire (Eq. I-16). En considérant le polyéthylène uniquement comme un réseau de chaînes enchevêtrées, des modèles ont été proposés notamment par Termonia et Smith, pour rendre compte du comportement sous traction uniaxiale [15,16,17].

Les mécanismes de rupture de la structure hyperorientée reste cependant flous. On a longtemps privilégié un mécanisme mécano-chimique tel que celui proposé par Zurkov [18], impliquant la formation de « submicrodéfauts » par propagation radicalaire à partir d'une coupure d'origine mécano-chimique.

Le mécanisme le plus probable ferait intervenir un macroradical latéral (II) résultant de l'arrachement d'hydrogène par le radical primaire (I). Le macroradical (II) se stabiliserait ensuite par coupure β en régénérant un radical (I), ce qui permettrait au processus de se propager. Notons que ce mécanisme serait mieux adapté au PP, pour lequel la coupure β est facile, qu'au PE pour lequel, par contre, on s'attend plutôt à un couplage par réticulation. Cette interprétation ne satisfait pourtant pas certains résultats expérimentaux obtenus à partir de fibres de PE très haute masse molaire [19]: l'énergie d'activation du processus (108 kJ/mol) correspondrait seulement au tiers de celle du processus de coupure de chaîne.

Notons que dans cette théorie, la rupture intervient lorsqu'il y a coalescence des « submicrodéfauts ». On pourrait dire qu'ici le défaut décisif est « intrinsèque » c'est-à-dire inhérent au mécanisme de déformation. Cependant, nous pouvons facilement imaginer un mécanisme de rupture faisant appel à des défauts extrinsèques (défauts de bord liés à la fabrication des éprouvettes). Le comportement pourrait être décrit par les étapes suivantes : pendant l'étirage, la ténacité, liée justement à la capacité résiduelle d'étirage des chaînes, diminue. La taille du défaut critique d'amorçage de fissure augmente donc avec l'étirage. La rupture macroscopique intervient lorsque cette taille de défaut critique devient égale à celle d'un défaut de bord préexistant. Comme la taille de ce dernier obéit à une statistique, la rupture présente une certaine dispersion (dans notre cas $\epsilon_R = 830 \pm 76\%$)

6.2. Influence de la vitesse de sollicitation et de la température sur la rupture

Les zones cristallines sont reliées par des molécules liens passant à travers les zones amorphes. Le rôle de ces molécules est prédominant pour la compréhension des mécanismes de déformation et de rupture. La figure II-11 présente les variations de la déformation à la rupture avec différentes vitesses de sollicitation.

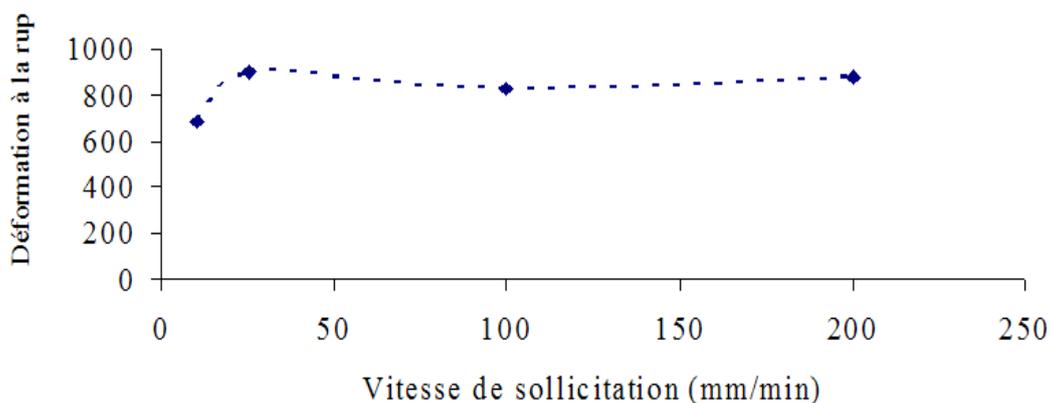


Figure II-11 : Influence de la vitesse sur la déformation à la rupture pour le 3050MN1 (T=23°C)

Pour les vitesses supérieures à 30 mm/min, l'allongement à la rupture apparaît pratiquement indépendant de la vitesse de déformation. On peut raisonnablement supposer qu'il correspond à l'extension maximale de chaînes entre les enchevêtrements. On s'attend à ce qu'il existe une vitesse critique, supérieure à 200 mm/min, pour laquelle l'étirage des chaînes ne pourra plus se faire, la mobilité moléculaire étant trop faible pour l'échelle de temps fixée par la vitesse de déformation. Alors, le comportement devrait devenir fragile. Cette vitesse était cependant hors de notre portée. Pour étudier l'influence de la vitesse de sollicitation, une large gamme

de vitesse est nécessaire [20,21]. Cette gamme nécessitant un équipement spécifique, nous n'étudierons pas ici ce paramètre.

La figure II-12 suggère qu'il existe une autre transition ductile-fragile aux faibles vitesses de sollicitation car l'allongement diminue de façon significative entre 30 et 10 mm/min. On peut supposer qu'il s'agit là de la transition liée à reptation des chaînes.

Regardant maintenant l'influence de la température sur la contrainte et la déformation à la rupture, les essais étant réalisés avec une vitesse de sollicitation de 25 mm/min (figure II-12).

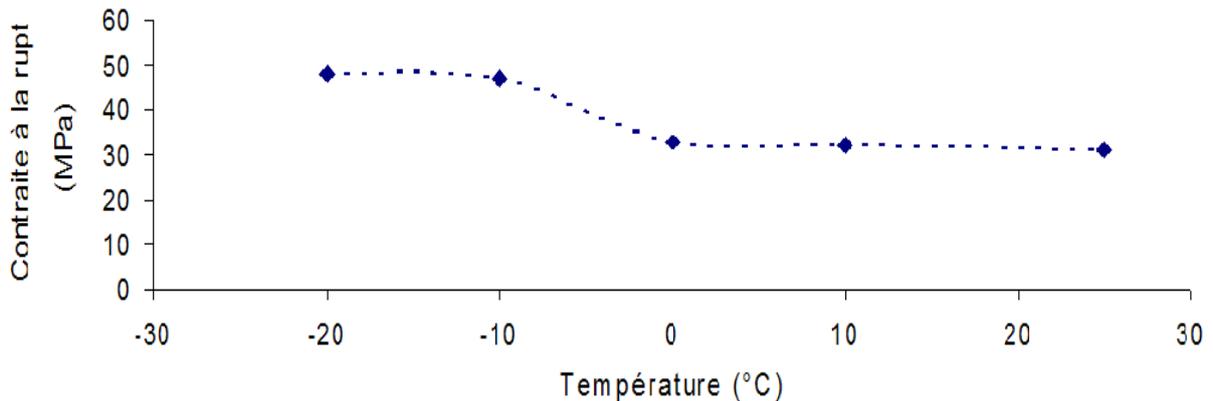


Figure II-12 : Influence de la température sur la contrainte à la rupture pour le 3050MN1 (v=25mm /min).

Nous notons une forte dépendance des propriétés à la rupture avec la température. La distinction entre un domaine de rupture fragile et un domaine de rupture ductile permet de déterminer une température de transition ductile-fragile de l'ordre de -7°C . Remarquons que cette température est très proche de la température de transition vitreuse.

Pour des températures inférieures à la température de transition ductile-fragile, les macromolécules sont figées. Les molécules liens ne peuvent plus jouer leur rôle dans la déformation, ce qui explique la faible déformation à la rupture pour des basses températures.

En conclusion nous avons noté une forte influence de la vitesse et de la température sur le comportement du PP et l'apparition d'une température de transition entre un domaine de rupture ductile et un domaine de rupture fragile.

Le tableau II-7 résume qualitativement le comportement à la rupture des deux polymères en fonction de la température.

	$-30^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$	$0^{\circ}\text{C} < T < 60^{\circ}\text{C}$	$60^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$
3050 MN1	Fragile	Ductile	Ductile
3060 MN5	Fragile	Ductile	Ductile

Tableau II-7: Influence la température de sollicitation sur le comportement à la rupture en traction uniaxiale ($v = 5 \text{ mm/min}$)

6.3. Limites

Suivre le comportement mécanique au cours de l'oxydation suppose que les paramètres déterminés par la méthode choisie conservent un sens physique tout au long du processus de fragilisation. Nous avons vu que le paramètre mécanique permettant de suivre ce processus est la déformation à la rupture (plus précisément l'élongation maximale).

Deux types de critique peuvent apparaître dans la détermination de la déformation à la rupture en valeur nominale:

1) L'apparition de la striction après le seuil à l'écoulement (Domaine III à la figure II-9). La déformation est localisée dans la striction alors que la déformation nominale moyenne cette valeur sur toute la longueur utile de l'éprouvette : l'hétérogénéité de la déformation due à l'apparition d'une striction ne permet pas d'accéder directement à la déformation locale. Sachant que la striction modifie localement la section de l'éprouvette, il est évident que les valeurs de contrainte nominale (et donc de contrainte nominale à la rupture) doivent être utilisées avec précaution. Ce problème peut être en partie résolu par des mesures à l'aide de micro-grilles [22,23]. Une méthode par extensométrie vidéo donnant accès à la contrainte vraie par correction en temps réel de la section en maintenant la vitesse de déformation constante a été proposée par G'Sell et al. [24].

La figure II-14 représente la variation de la déformation nominale en fonction de la déformation locale.

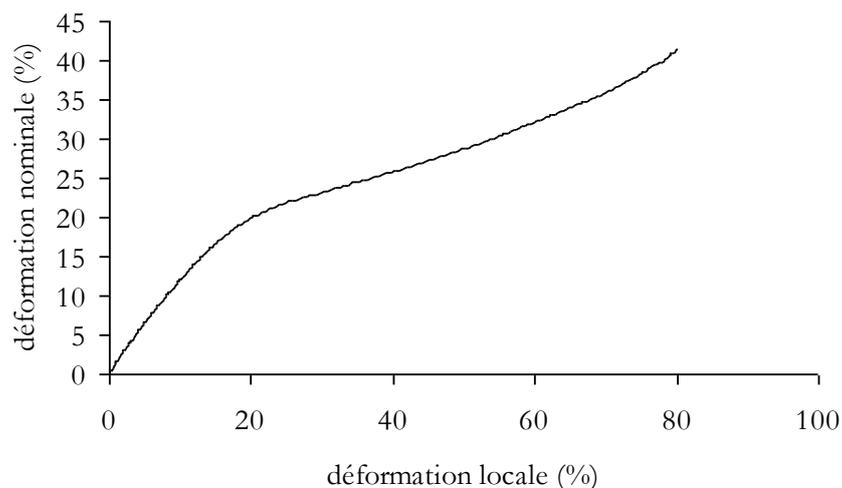


Figure II-14 : Variation de la déformation nominale en fonction de la déformation locale du PP ($v = 5 \text{ mm/min}$)

Suivant la figure ci-dessus, il est clair que les deux types de déformation sont équivalents pour des valeurs inférieures à 16% correspondant au fait que la striction n'est pas nettement apparue. Au-dessus de cette valeur, la déformation locale augmente beaucoup plus rapidement que la déformation nominale.

2) La deuxième critique consiste à penser que la rupture de l'éprouvette en traction est nécessairement amorcée par un défaut de bord. Bien que nous nous soyons efforcés de soigner la qualité de la découpe, la valeur de la déformation à la rupture est déterminée par celle-ci. Pour notre part, nous retiendrons que l'essai de traction uniaxiale est plutôt une mesure du taux d'étirage macroscopique : la rupture du polymère fortement orienté, présentant donc un comportement fragile, est amorcée par un défaut de bord. Les valeurs de déformation à la rupture ne sont donc que des indicateurs grossiers des capacités que le polymère a de se plastifier. La prise en compte de ces deux critiques nous a conduit à adopter une approche basée sur la mécanique de la rupture. Il s'agit alors d'introduire un défaut et de mesurer la résistance du polymère à la propagation de ce défaut.

6.4. Etude du comportement uni-axial du film en vidéo traction

Dans ce chapitre, nous proposons d'examiner le processus d'endommagement des films de polypropylène lors d'essais de traction. La quantification de la variation de volume au cours du processus de plasticité permet de connaître l'endommagement macroscopique moyen au sein du matériau. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un équipement Vidéo-Traction[®].

6.4.1. Principes et avantages de la méthode

Classiquement, les variations de volume peuvent être réalisées à l'aide de jauge d'extensométrie ou encore de lasers. Si ces méthodes classiques peuvent être considérées comme précises lorsque la déformation est homogène, leur pertinence doit être remise en question lorsque la déformation se localise dans une striction.

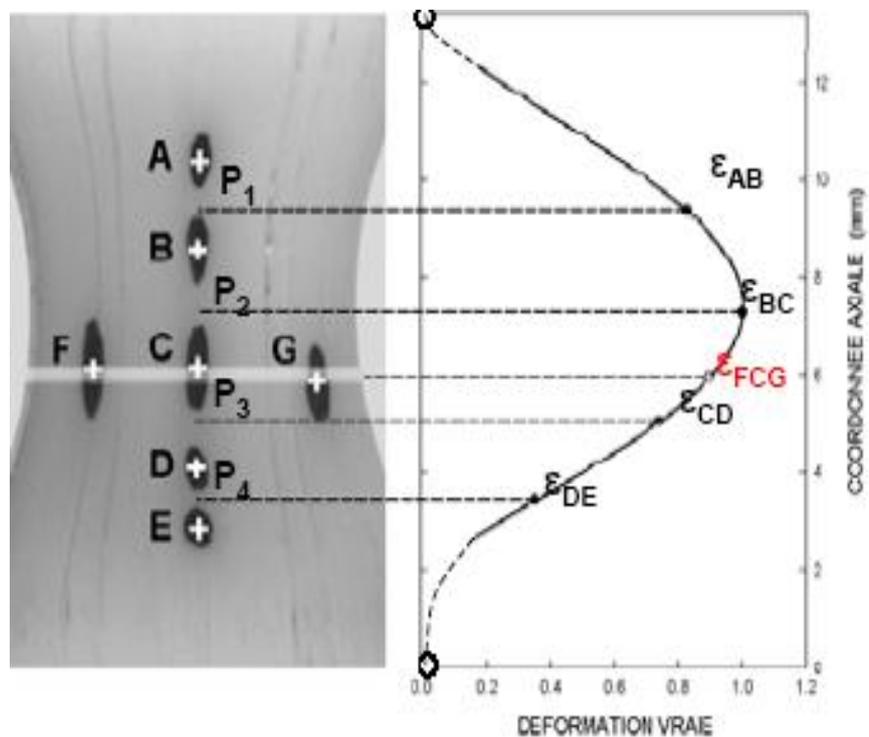
L'équipement, présenté à la figure II-15, est constitué d'une machine électromécanique Instron[®] et d'une caméra vidéo interfacée à un équipement informatique assurant le traitement (Vidéo-Traction[®]). L'équipement informatique est composé d'un PC, d'une carte d'acquisition d'images Genesis de Matrox et d'une carte de conversion analogique digital National Instruments. Le système Vidéo-Traction[®], qui outre de mesurer l'histoire des déformations dans la zone de striction, permet de conserver une vitesse de déformation vraie constante pendant toute la durée de l'essai.



Figure II-15. Système Vidéo-Traction[®]

La méthode est basée sur le suivi en temps réel par la caméra vidéo du barycentre de sept marqueurs préalablement disposés sur l'éprouvette. Cinq marqueurs sont disposés dans l'axe de traction et deux autres sont alignés avec le marqueur central dans le minimum de section (figure II-16). Les barycentres des marqueurs sont repérés par les lettres A, B, C, D, E, F, G à la figure II-16.

Figure II-16.
Principe de la méthode
Vidéo-Traction[®]



Les déformations axiale et transverse sont déterminées à partir des déformations partielles induites par le déplacement des marqueurs. Les déformations longitudinales partielles sont données par :

$$\varepsilon_{AB} = \ln \left(\frac{AB}{A_0B_0} \right) \text{ au point } P_1, \quad \text{Eq. II-6}$$

$$\varepsilon_{BC} = \ln \left(\frac{BC}{B_0C_0} \right) \text{ au point } P_2, \quad \text{Eq. II-7}$$

$$\varepsilon_{CD} = \ln \left(\frac{CD}{C_0D_0} \right) \text{ au point } P_3, \quad \text{Eq. II-8}$$

$$\varepsilon_{DE} = \ln \left(\frac{DE}{D_0E_0} \right) \text{ au point } P_4 \quad \text{Eq. II-9}$$

La déformation longitudinale au niveau de la zone FCG est ensuite obtenue par interpolation polynomiale :

$$\varepsilon = [\text{interpolation de } 0, \varepsilon_{AB}, \varepsilon_{BC}, \varepsilon_{CD}, \varepsilon_{CD}, 0]_{(FCG)} \quad \text{Eq. II-10}$$

où deux points supplémentaires de déformation nulle supposés à l'infini sont ajoutés de part et d'autre des quatre points mesurés.

Les déformations transversales partielles sont données par :

$$\varepsilon_{FC} = \ln \left(\frac{FC}{F_0C_0} \right) \quad \text{Eq. II-11}$$

$$\varepsilon_{CG} = \ln \left(\frac{CG}{C_0G_0} \right) \quad \text{Eq. II-12}$$

La déformation transversale est alors obtenue par :

$$\varepsilon_t = \frac{\varepsilon_{FC} + \varepsilon_{CG}}{2} \quad \text{Eq. II-13}$$

La contrainte vraie est donnée par :

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0 \exp(2\varepsilon_t)} \quad \text{Eq. II-14}$$

où F est la charge, S et S_0 sont respectivement la section courante et initiale de l'échantillon.

Le logiciel de traitement de données enregistre le temps, la charge axiale appliquée à l'éprouvette, les déformations axiale et transversale, le déplacement de la traverse.

Les coordonnées des barycentres des marqueurs sont fournies 50 fois par seconde avec une précision d'environ 0.05 pixel ce qui donne une précision sur la déformation de l'ordre de 0.02%. La technique suppose que la déformation dans le volume élémentaire constitué de FCG est homogène. Par ailleurs, on suppose qu'il n'y a pas de rotation de l'éprouvette soumise à la traction.

6.4.2. Eprouvettes de traction utilisées

Les éprouvettes ont été usinées à partir des films de 0.1 mm d'épaisseur par poinçonnage. Afin de localiser la striction au centre de l'éprouvette, une géométrie spécifique a été utilisée (figure II-17). En effet, un rayon de courbure (120 mm) a été introduit tout en réduisant au maximum l'effet de la triaxialité.

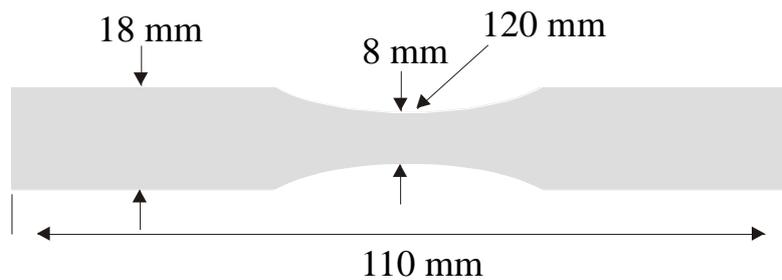


Figure II-17. Géométrie des éprouvettes de traction

6.4.3. Résultats-Discussion

Tous les essais ont été effectués à température ambiante (environ 23°C) et à différentes vitesses de déformation comprises entre 10^{-5} et 10^{-2}s^{-1} .

Nous présentons à la figure II-18 la courbe d'évolution de la déformation locale en fonction du temps ainsi que le déplacement de la traverse pour une vitesse de déformation locale souhaitée à 10^{-3}s^{-1} . La régulation de la vitesse en vitesse de déformation vraie constante est clairement montrée. En effet, dès le début de la striction (150 s) la vitesse de la traverse est contrôlée (rupture de pente) afin que localement la vitesse de déformation reste constante tout au long de l'essai.

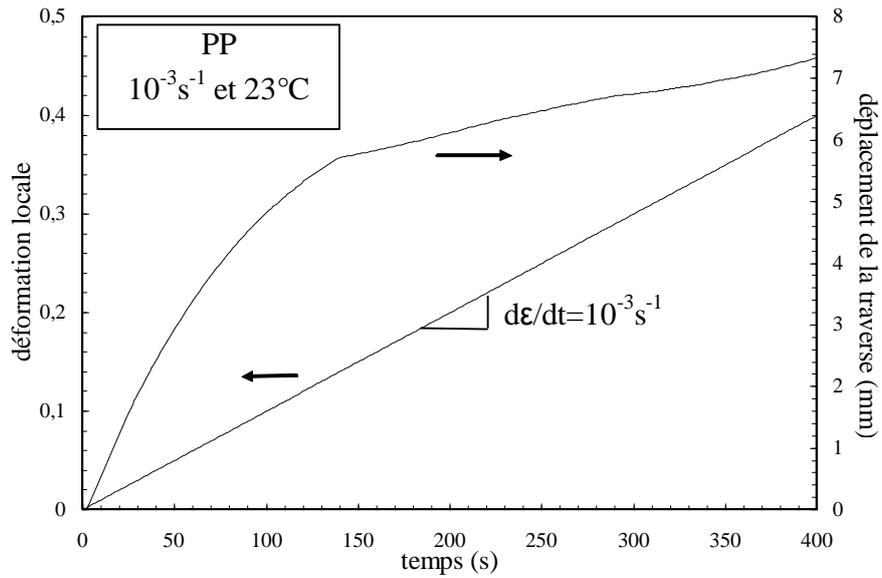
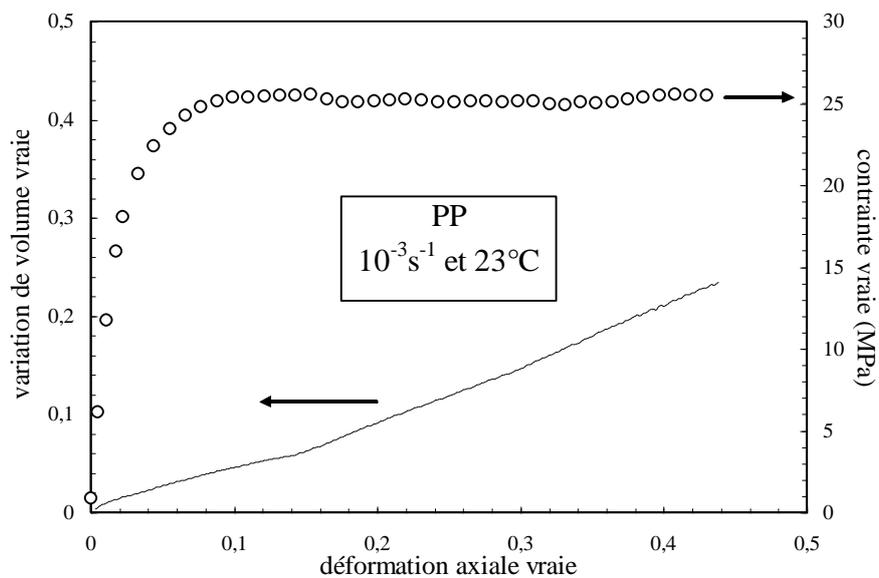


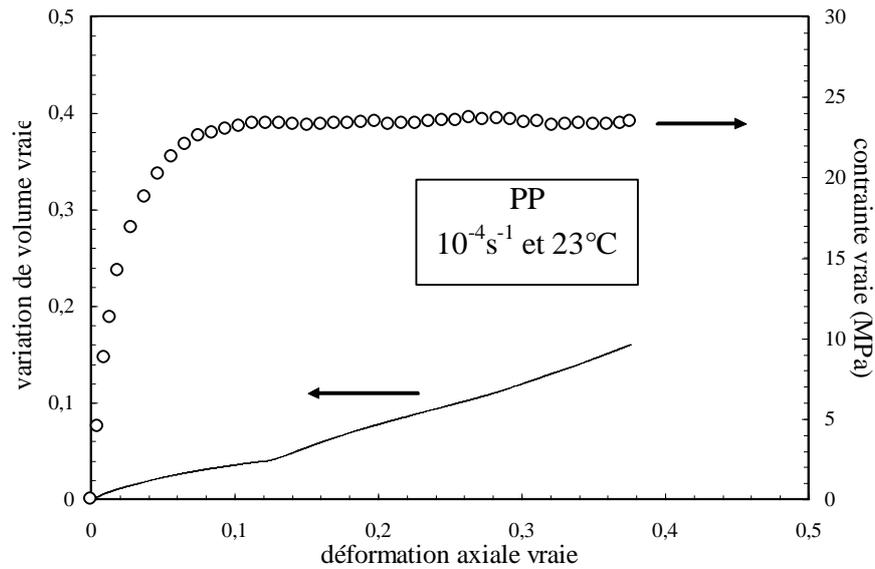
Figure II-18. Evolution de la déformation locale et du déplacement de la traverse

La figure II-19 présente des exemples représentatifs de courbes contrainte-déformation et d'évolutions de la déformation volumique à deux vitesses de déformation vraies constantes et à température ambiante.

Au début de la déformation, la contrainte croît linéairement en fonction de la déformation jusqu'au maximum. Puis, la contrainte reste approximativement constante tout au long de l'essai. La déformation volumique augmente de manière monotone et constitue une part non négligeable de la déformation totale.



(a)



(b)

Figure II-19. Courbes contrainte vraie-déformation vraie et variation de volume du PP à température ambiante : (a) 10^{-3}s^{-1} et (b) 10^{-4}s^{-1}

L'influence de la vitesse de déformation sur le paramètre D défini comme étant la pente de la variation de volume est donnée à la figure II-20.

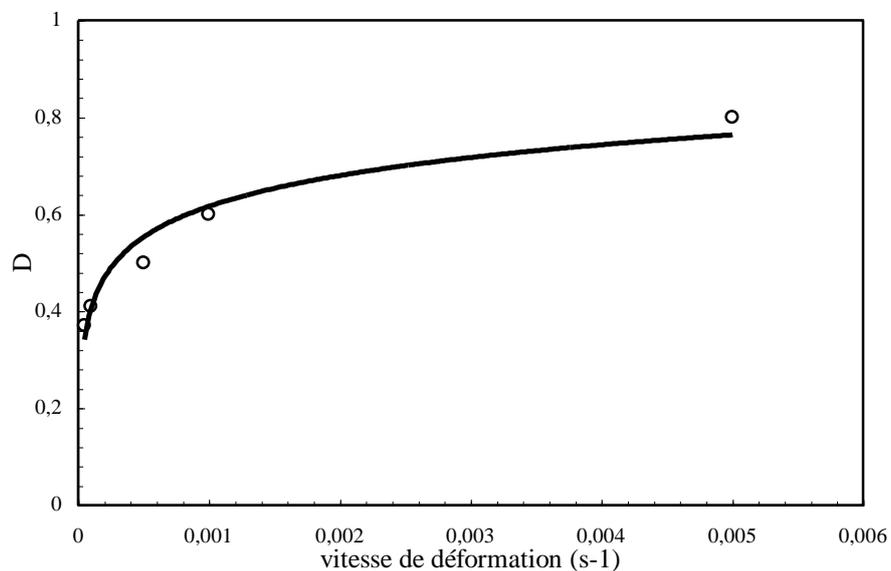


Figure II-20. Effet de la vitesse de déformation sur le paramètre D

7. Etude de la déformation du polypropylène par AFM

7.1. INTRODUCTION

L'observation et l'interprétation à toutes les échelles des évolutions de morphologies induites par des processus de déformation plastique.

Notre étude s'est essentiellement concentrée sur la visualisation et caractérisation des mécanismes de plasticité responsables du seuil de plasticité dans les polymères semi-cristallins. Dans le cas des polymères amorphes, des mécanismes de plasticité comme la formation de craquelures ou de bandes de cisaillement ont souvent été observés dans le cas de la traction uniaxiale. Afin de vérifier si ces mécanismes de plasticité sont aussi présents dans le cas des polymères semi-cristallins, nous avons suivi à l'aide du microscope à force atomique les changements morphologiques et structuraux du polypropylène en cours d'essai en traction uniaxiale.

Dans l'hypothèse d'un glissement cristallin, nous nous sommes demandés si la structure cristalline du polymère était susceptible d'influencer la nature des mécanismes de plasticité, ce qui se traduit par une modification des plans et/ou directions de glissement.

Afin de mieux comprendre ces comportements macroscopiques du polypropylène en traction uniaxiale, nous allons à travers des observations faites aux différentes échelles de l'organisation structurale du polymère caractériser les mécanismes de plasticité qui en sont responsables.

7.2. OBSERVATION POST-MORTEM

On déforme les éprouvettes à un taux de déformation imposé, puis on observe la surface de l'éprouvette en microscopie à force atomique.

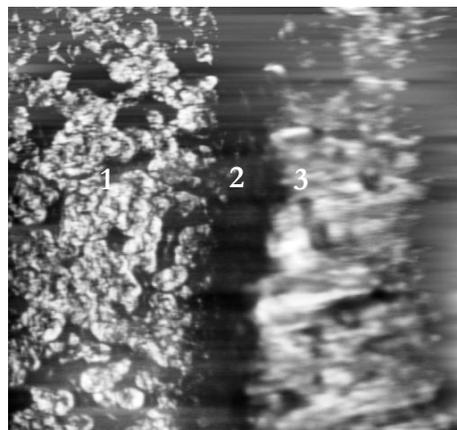


Figure II-21: Striction imagée en microscopie optique 400 µm x 400µm

La zone 1 est située en avant du front d'avancée de la striction, la zone 2 correspond à l'épaule de la striction (présence de sphérolites partiellement déformés), et la zone 3 correspond à la striction dans laquelle est localisée dans la déformation (présence de déformations sphérolitiques) (figure II-21).

7.3. OBSERVATION IN-SITU

Une machine de déformation in-situ (figure II-22) a été utilisée afin de réaliser des essais de déformation in-situ directement sous le microscope à force atomique.

Elle permet de déformer un film de polymère en traction uni-axiale dans une gamme de vitesse imposée allant de $0.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 10^{-6} s^{-1} à l'ambiante et de suivre l'évolution d'une zone choisie en fonction des conditions de sollicitation.

Elle permet également d'étudier ou d'éviter les phénomènes de relaxation du polymère, mais aussi d'observer localement les nucléations des mécanismes de plasticité

Nous avons suivi la déformation d'un sphérolite du PP à une vitesse de déformation de 3.10^{-3} s^{-1} et à température ambiante.

Le taux de déformation indiqué sur les images de la figure II-23 correspond à la déformation locale du cœur.

On note un changement de forme des sphérolites. A l'état non déformé, les sphérolites ont une forme isotrope (figures II-23). Lorsque le polymère est déformé, les sphérolites s'étirent et prennent une forme ellipsoïdale. On observe la formation de fibrilles au niveau des lamelles et du cœur (déformation locale = 36 %). Ce mécanisme contribue à la déformation du matériau.

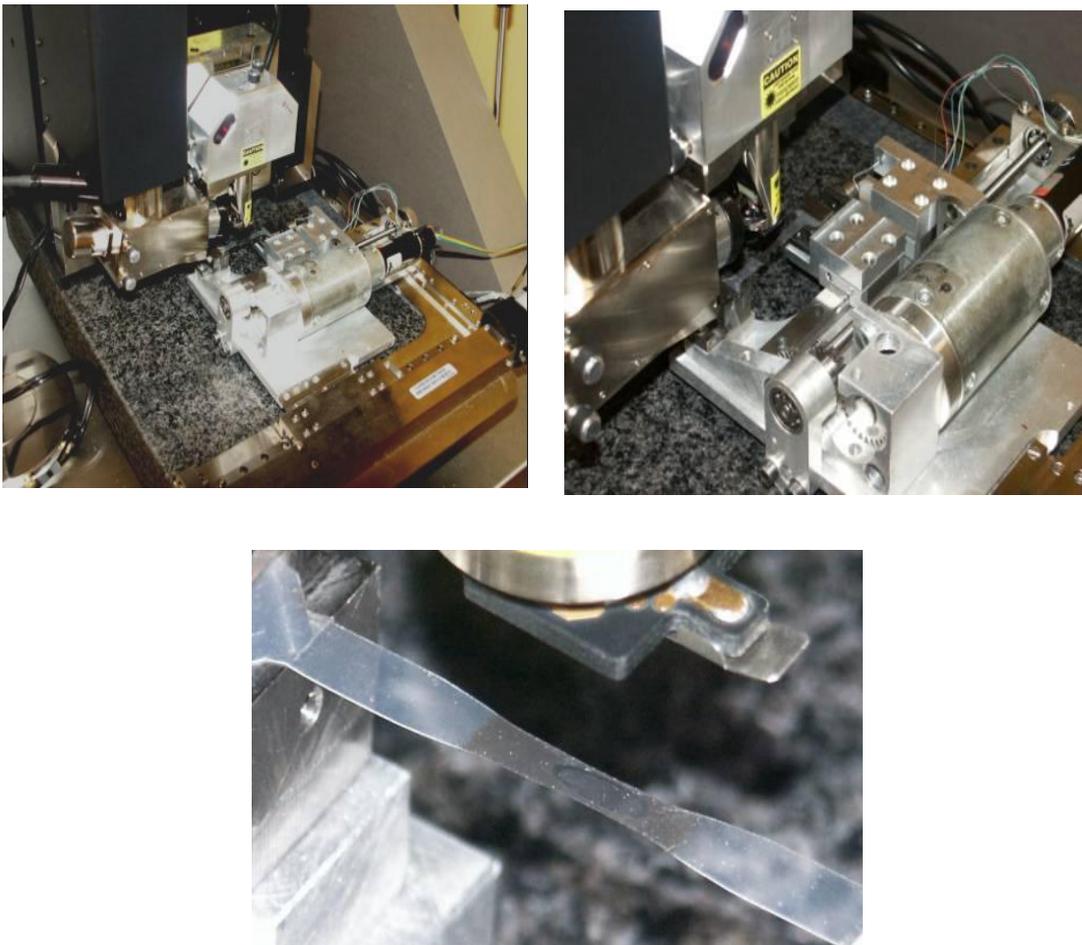


Figure II-22: Machine de déformation in-situ

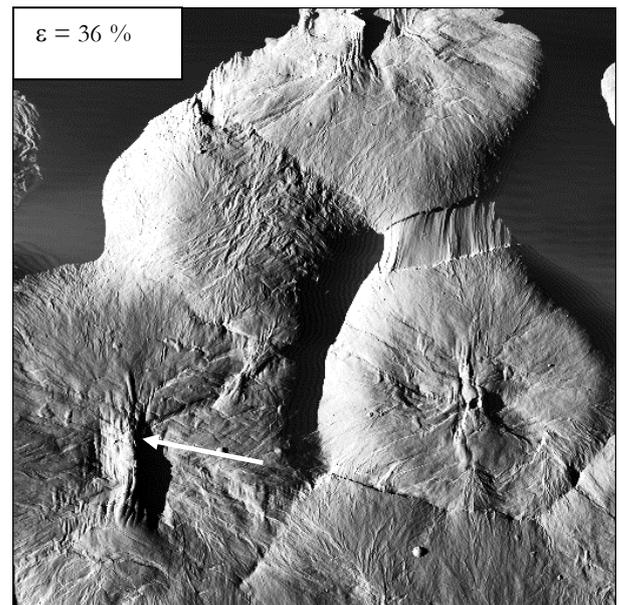


Figure II-23 : Observation in-situ de la déformation d'un sphérolite à 23°C et $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 80 $\mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$

Un second mécanisme a pu être mis en évidence (figure II-24) grâce aux observations réalisées en in-situ : la fibrillation inter-sphérolitique.

Les figures II-23 illustre les observations en microscopie à force atomique montrant que la polypropylène ($\chi_c=66\%$) se déforme grâce à l'activation de plusieurs mécanismes de déformation qui sont la propagation de bandes de cisaillement, la formation de fibrilles et la fragmentation des lamelles cristallines.

8. RESISTANCE A LA FISSURATION

La mécanique linéaire de la rupture (MLR) ne prenant pas en compte l'énergie dissipée durant la plastification étendue du matériau au niveau du ligament, différents auteurs ont adopté une approche énergétique basée sur une idée de Broberg [25].

Pour un matériau présentant un comportement fortement ductile, le travail total de rupture n'est pas un paramètre intrinsèque au matériau. On détaille en annexe 1 les raisons pour lesquelles les paramètres classiques comme K_{IC} et G_{IC} sont exclus. Selon Broberg, le domaine plastique (ou non élastique) peut être divisé en deux domaines : un domaine proche de la pointe de fissure et un domaine éloigné de celle-ci où se produit la plasticité étendue. Cette approche globale et énergétique a le mérite de découpler le travail nécessaire pour que la fissure avance et le travail nécessaire à la plastification du matériau. En effet la plasticité se développant autour de la singularité n'est pas directement reliée au processus de rupture et est dépendante de la géométrie de la structure et du mode de chargement.

8.1. Méthode du Travail Essentiel de Rupture (EWF)

8.1.1. Théorie

Historiquement, Cotterell et Reddel [26] ont proposé le concept de travail essentiel de rupture pour caractériser la rupture ductile en contrainte plane de plaques de métal. Cette approche a été ensuite adoptée pour les polymères fortement ductiles [27,28].

Le travail total de rupture (W_f) est considéré comme la somme de deux termes attribués respectivement au travail nécessaire pour faire avancer la fissure (W_e) et au travail nécessaire pour le création de la zone plastique autour de la fissure (Eq. II-15). On a alors :

$$W_f = W_e + W_p$$

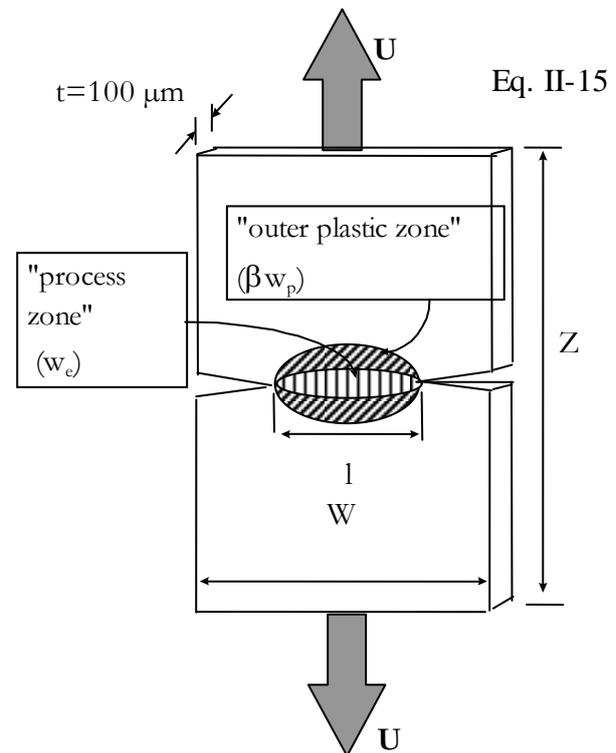


Figure II-25: Schématisation de la plasticité pour une éprouvette de géométrie DENT

Schématiquement, on distingue deux domaines : le premier domaine (appelé « process zone ») est caractéristique du processus de rupture en pointe de fissure alors que le deuxième représente la zone plastifiée envahissant la structure (appelé « outer plastic zone ») (figure II-25).

Selon Mai et Cotterel [27], pour une épaisseur donnée, le travail total (W_f) est fonction de la longueur du ligament. Expérimentalement, W_f est déterminé à partir du travail total de rupture correspondant à l'aire sous la courbe charge (P) – déplacement (U) (eq. II-16). Rapportée à la section initiale (l longueur du ligament et t l'épaisseur du ligament) une relation linéaire peut être trouvée entre ce travail spécifique et la longueur du ligament l (eq. II-17). Le travail essentiel de rupture (w_e) correspond au travail spécifique extrapolé pour une longueur de ligament nulle et le travail non essentiel (βw_p) correspond au travail plastique autour de la fissure, β étant un facteur lié à la taille de la zone plastique (figure II-26).

$$W_f = \int PdU = w_e l t + \beta w_p l^2 t \quad \text{Eq. III-16}$$

$$\text{d'où} \quad w_f = W_f / l t = w_e + \beta w_p l \quad \text{Eq. II-17}$$

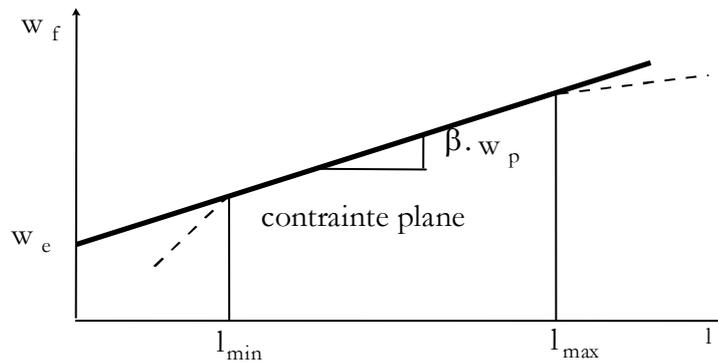


Figure II-26: Variation linéaire de w_f en fonction du ligament en contrainte plane.

Le domaine linéaire où la méthode EWF est applicable est lié au fait que l'état de contrainte est plan. Pour une géométrie d'éprouvette donnée, il faut donc définir la plage de longueur des ligaments pour que la relation linéaire (Eq. II-17) soit vérifiée.

8.1.2. Relation avec les courbes $J-\Delta a$

L'identification, d'un point de vue expérimental, du travail essentiel de rupture (w_e) en terme de J_C a été proposée par Paton et al. [29], J_C étant déterminé par extrapolation de J_R ($J-\Delta a$) pour une fissure nulle (voir l'Annexe 1 pour une introduction aux courbes $J-\Delta a$) :

$$J_R = J_C + \frac{dJ}{da} \Delta a \tag{Eq. II-18}$$

En première approximation, w_e peut être théoriquement associé à une énergie de création de surface alors que w_p peut être associé à une énergie de plastification (dans le volume). Cependant on peut penser que le travail essentiel de rupture comporte une composante liée à la plastification de la zone très proche de la pointe de la fissure. Théoriquement, Wu et Mai [30] proposent que le travail essentiel de rupture en mode I puisse être défini comme :

$$w_e = d \int_0^{\bar{\varepsilon}_n} \bar{\sigma} d\bar{\varepsilon} + \int_{\varepsilon_n d}^{\delta_{IC}} \sigma(\Delta_1) d\Delta_1 \tag{Eq. II-19}$$

avec d la largeur de la « process zone » multipliée par l'épaisseur de l'éprouvette, $(\bar{\sigma}, \bar{\varepsilon})$ les contraintes et les déformations en valeurs vraies, $\bar{\varepsilon}_n$ et ε_n les valeurs vraies et nominales de la déformation au seuil d'écoulement, σ et Δ_1 la contrainte et l'ouverture de fissure dans la « process zone » (Figure II-27). Le premier terme de l'équation II-19 correspond au travail plastique et le second terme au travail de rupture dans la zone plastifiée.

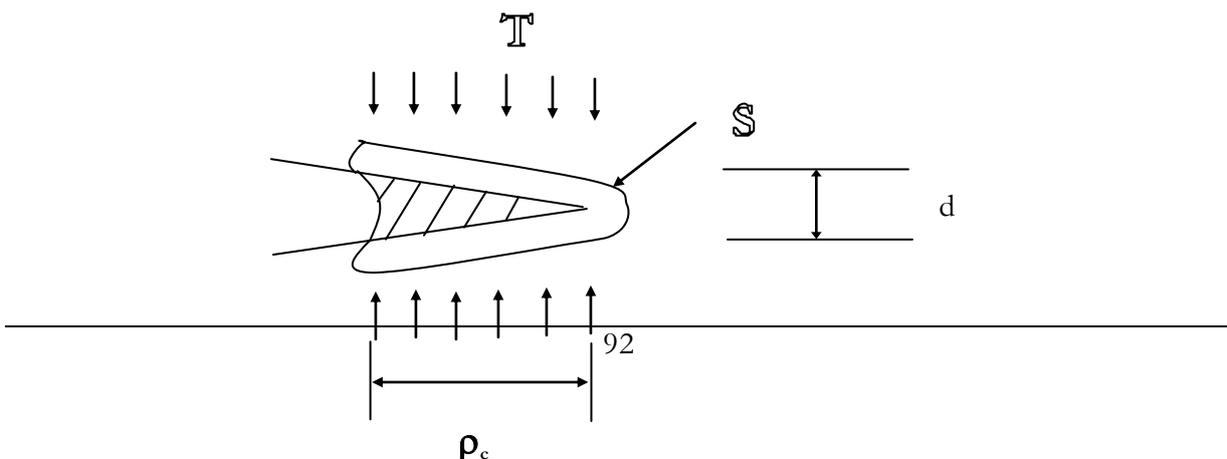


Figure II-27: Schématisation de l'intégrale de contour et des paramètres de l'équation II-19, ρ_c correspondant à la longueur de la « process zone »

Paton et al. proposent alors [29]:

$$w_f = J_c + \frac{1}{2} \frac{dJ}{da} = w_e + \beta w_p l \quad \text{Eq. II-20}$$

Ces équations montrent donc que dans le cas d'une propagation stable une relation linéaire entre w_f et l doit s'établir. Une extension de la méthode EWF pour un état de déformation plan (DP) a été présentée par Saleemi [30], il trouve une bonne concordance entre le travail essentiel de rupture et J_{IC} . Si la relation entre J_{IC} et w_e a été confirmée, la relation directe entre dJ/da et βw_p est sans doute à prendre avec précaution [31].

Pour conclure, l'avantage de la méthode EWF est que le paramètre géométrique n'est pas l'avancement de la fissure (courbes $J-\Delta a$) mais la longueur du ligament initial et l'énergie totale de rupture. De plus les paramètres EWF, indépendants de la longueur du ligament par construction, sont accessibles expérimentalement de façon reproductible.

8.1.3. Interprétation physique des paramètres EWF

Le succès de la méthode EWF depuis le début des années 90 s'explique par sa relative simplicité expérimentale et théorique bien que le sens physique des deux paramètres ne soit pas parfaitement clair.

Le fait de disposer de deux paramètres complique en effet l'analyse en particulier le statut réel de w_e et de βw_p : sont ils des paramètres strictement intrinsèques au polymère ou sont-ils des simples descripteurs semi-quantitatifs ? Actuellement deux écoles existent :

- La première considère que le paramètre fondamental est w_e .
- La deuxième école représentée par Vu-Khanh [32] considère plutôt que le paramètre intéressant est le terme βw_p qu'il nomme module de déchirement T_a . Selon cet auteur, l'énergie de rupture G_r peut se décomposer en deux termes :

$$G_r = G_i + T_a A \quad \text{Eq. II-21}$$

avec A l'aire de rupture ($A = lXt$).

L'expression correspondante à l'équation II-21 est en fait identique à l'équation II-17 avec $G_i = w_e$ et $T_a = 2\beta w_p/t$. D'après Vu-Khanh, G_i correspondant à l'énergie de rupture à l'amorçage ne serait pas une grandeur utilisable.

Un consensus semble malgré tout exister pour affirmer que βw_p (ou T_a) est une mesure des capacités dissipatives du matériau. Une question reste cependant ouverte : Comment évolue ce terme en fonction des conditions de sollicitations ? Nous tenterons d'apporter des éléments

de réponse au paragraphe 8.3. Auparavant appliquons la méthode EWF à nos films de 100 μm .

8.2. Application aux films de 100 μm

8.2.1. Courbe charge-déplacement

Les éprouvettes servant pour la caractérisation de la résistance à la fissuration sont de forme rectangulaire, 40 mm de large (cette largeur est déterminée par les mors pneumatiques à notre disposition) et 90 mm de longueur (la distance entre mors étant de 45 mm). Les entailles latérales sont situées perpendiculairement à l'axe de la machine de traction. Cette dernière condition est sans doute la plus déterminante et en même temps la plus difficile à réaliser.

Une des conditions de l'application du concept EWF est que le ligament doit être entièrement plastifié et que cette zone plastifiée ne doit pas atteindre les frontières délimitant l'éprouvette selon le protocole ESIS [33]. Ces conditions sont largement vérifiées dans le cas de nos films (figure II-28).

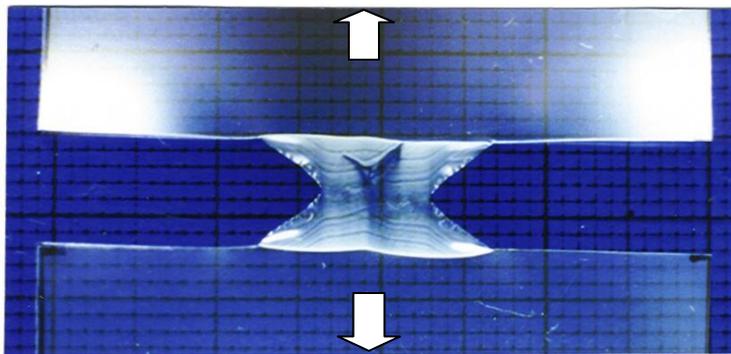


Figure II-28: Eprouvette DENT en déplacement imposé lors de la fissuration. Les flèches indiquent la direction de sollicitation

Les entailles sont préparées à l'aide d'une lame de rasoir guidée en transparence par du papier millimétré, la longueur du ligament variant de 5 à 20mm. Cette longueur, que l'on peut qualifier d'active, est contrôlée après essai par un microscope (via une caméra CCD) couplé à une table motorisée à mouvements croisés. Les différentes longueurs du ligament nous permettent d'accéder à la variation linéaire du travail spécifique de rupture (pour un état de contrainte plan).

Les éprouvettes entaillées subissent un déplacement imposé avec une vitesse constante de traverse de 5 mm/min. Le travail dissipé lors de l'essai est déterminé par intégration de la courbe charge-déplacement.

La figure II-29 présente les courbes charge-déplacement pour des éprouvettes DENT ayant une longueur de ligament allant de 6 à 18mm. La partie I correspond à la plastification totale du ligament et la partie II est caractéristique de la propagation stable de la fissure conduisant à la rupture complète de l'éprouvette.

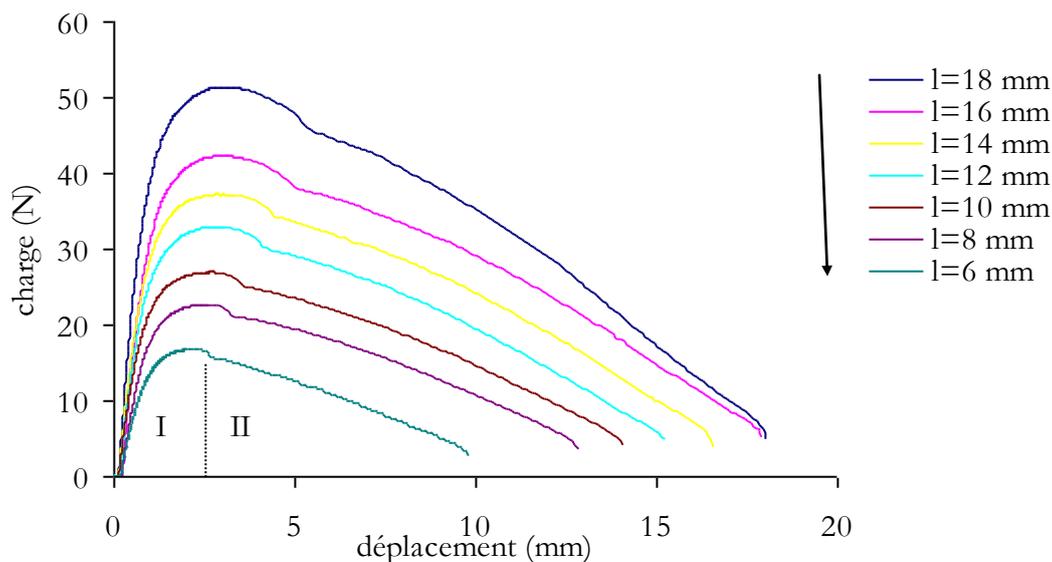


Figure II-29: Courbes charge-déplacement pour différentes longueurs de ligaments pour une géométrie DENT et vitesse de déplacement de 5 mm/min.

On remarquera que la charge maximum ne coïncide pas avec le début de propagation de la fissure et que cette dernière ne se propage donc que dans une zone où le polymère est fortement étiré. Dans le cas d'une éprouvette DENT, la charge maximum est atteinte lorsque les deux zones plastiques amorcées par les deux entailles se rejoignent. On définit à cette occasion la contrainte maximale (σ_n) à partir de cette charge divisée par la section initiale (IXt). L'essai n'est valable (au sens où le travail dissipé pour la fissuration de l'éprouvette est indépendant de la longueur de ligament) que si ces deux zones plastiques s'interconnectent suivant l'axe horizontal défini par les deux entailles initiales et donc perpendiculairement à l'axe de sollicitation.

Enfin, le fait que la charge diminue linéairement au cours du déplacement indique que la fissure se propage avec une vitesse constante. A partir de la figure II-29, cette dernière est estimée à 6 mm/min sachant que la vitesse de déplacement est de 5 mm/min. Cependant, pour le ligament de 18mm, une légère accélération de la propagation de fissure est décelable aux forts déplacements, c'est à dire lorsque l'éprouvette est sur le point d'être entièrement fissurée. C'est pourquoi nous nous limiterons à des longueurs de ligament de 18mm pour conserver la linéarité et donc pouvoir déterminer les paramètres EWF avec une bonne précision.

8.2.2. Domaine de validité

La limite inférieure de longueur de ligament est habituellement prise à partir de la transition contrainte plane/déformation plane (CP/DP) [33]. Cependant dans le cas des épaisseurs très faibles (100 μm), l'état de contrainte est toujours plan pour de très faibles longueurs de ligament. La non linéarité est confirmée par Levita et al. pour des ligaments compris entre 0 et 5 mm [34,35]. Nous prendrons pour notre part des ligaments supérieurs à 5 mm pour vérifier la linéarité.

On présente à la figure II-30 la variation du travail spécifique de rupture (w_f) et de la contrainte maximale (σ_n) en fonction de la longueur du ligament du PP.

La longueur minimale de ligament doit respecter la condition $\sigma_n < 1,15\sigma_y$ [33], cette condition est respectée dans notre cas pour une longueur supérieure à 6mm. Pour la longueur maximale de ligament, les conditions sont un ligament totalement plastifié (ce qui est dans notre cas toujours vrai) et un ligament inférieur à la largeur de l'éprouvette divisée par trois (i.e. $l < 40/3$) [33]. Cette dernière condition est totalement empirique : la linéarité est en effet observable pour des ligaments allant jusqu'à 18mm. Dans notre cas, la longueur maximale du ligament est limitée par des considérations concernant la vitesse de propagation de fissure comme nous l'avons signalé au paragraphe précédent. En conclusion, nous utiliserons pour la suite de l'étude une gamme de longueur de ligament s'étendant de 6mm à 18mm.

8.2.3. Variation de la géométrie

w_e et βw_p sont par construction des paramètres indépendants de la longueur du ligament. Cependant, ces paramètres sont obtenus pour une épaisseur et une géométrie donnée. Dans la littérature, les géométries des éprouvettes normalisées utilisées peuvent être de 3 types : DENT, DCNT et DSEN (figure II-31). Le protocole ESIS préconise l'utilisation de la géométrie DENT [33]. Les paramètres EWF sont présentés comme caractéristiques du matériau, il convient donc de vérifier l'influence de la géométrie sur ceux-ci. Outre les géométries classiques (DENT, DCNT et DSEN), une géométrie plus exotique a été testée (Specific) (Figure II-TT).

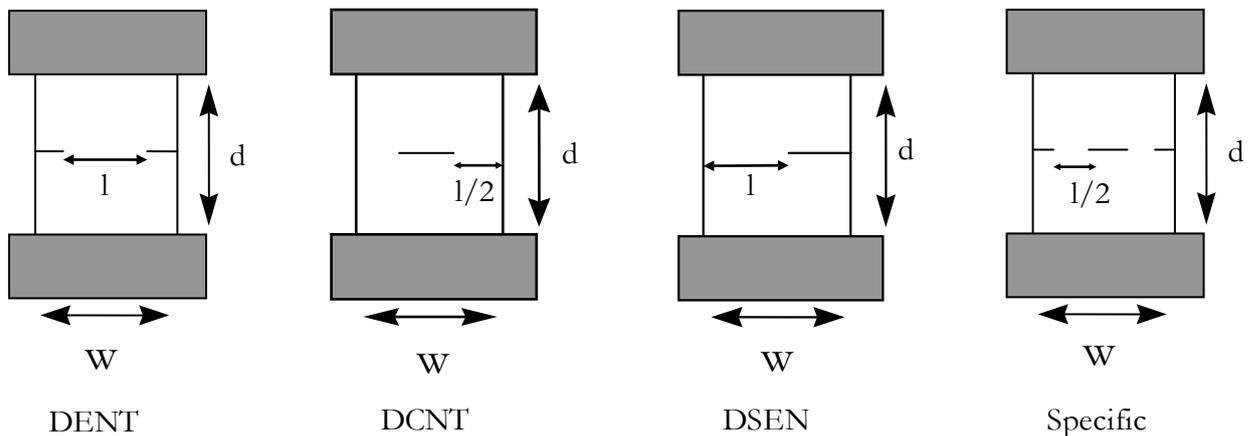


Figure II-SS: Types de géométrie d'éprouvette testés.

On constate pour toutes les géométries une relation linéaire entre le travail spécifique de rupture et la longueur de ligament. Cette linéarité nous permet d'appliquer le formalisme EWF et donc d'extrapoler une valeur du travail essentiel de rupture. Les résultats sont récapitulés dans le tableau II-8.

La première remarque est que la géométrie DSEN donne une valeur de w_e très importante, ceci est sans doute explicable par le fait que la géométrie n'est pas symétrique et donc ne génère pas un état de déformation uniforme dans le ligament plastifié.

Les trois autres géométries permettent d'extrapoler une valeur du travail essentiel de rupture proche de 55 kJ/m^2 . Cette valeur est de l'ordre de grandeur des valeurs obtenues par Haschemi [36] pour des films de $125 \mu\text{m}$ en PET, PEN, PI et PEEK (Géométrie DENT).

Geometrie	$w_e \text{ (kJ.m}^{-2}\text{)}$	$\beta w_p \text{ (MJ.m}^{-3}\text{)}$
DENT	62 ± 4	$8,2 \pm 0,8$
DCNT	56 ± 5	$9 \pm 1,2$
DSEN	152 ± 8	$8,5 \pm 1,3$
Specific	55 ± 6	5 ± 2

Tableau II-8: Récapitulatif de la variation des paramètres EWF avec une géométrie donnée ($v = 5 \text{ mm/min}$).

Cependant, dans le cas d'une géométrie DCNT, la zone plastique se répand jusqu'au bord de l'éprouvette et n'est donc pas théoriquement valable. La géométrie DENT apparaît donc comme la plus judicieuse pour la détermination des paramètres EWF. Par ailleurs la géométrie que nous avons nommée Specific donne des valeurs correctes mais augmente la dispersion sur l'obtention de w_e et divise par 2 le terme βw_p à cause du confinement de la plasticité (attribuable à la diminution du terme β correspondant au facteur géométrique de zone plastifiée). Enfin, il est remarquable que la multiplication des entailles n'entraîne pas de diminution de w_e .

En conclusion, on peut dire qu'une géométrie symétrique présentant un même état de concentration de contrainte initiale donnera des paramètres EWF équivalents. Augmenter le nombre de points de concentration de contrainte initiale reviendra à diminuer le terme βw_p et donc à confiner la plasticité se développant au niveau du ligament. Pour la suite nous n'utiliserons que la géométrie DENT conformément à la norme ESIS [33].

8.3. Sens physiques des paramètres EWF

Le sens physique des paramètres EWF n'est cependant pas très clair, en particulier pour les polymères semi-cristallins. Il convient donc d'essayer de faire varier un par un les paramètres structuraux et les conditions de sollicitation. C'est ce que nous nous proposons de faire aux paragraphes suivants.

8.3.1. Influence de l'orientation sur les paramètres EWF

Dans ce paragraphe, on regarde brièvement l'influence d'une présumée orientation induite par la mise en œuvre en utilisant la méthode EWF. On compare au tableau II-9 les paramètres EWF et en traction uniaxiale suivant la direction de l'extrusion.

Orientation	σ_y (Mpa)*	ϵ_r (%)*	w_e (kJm ⁻²)	βw_p (MJm ⁻³)
DENT	32 ± 0,65	830 ± 76	62 ± 4	8,2 ± 0,8
DENT perpendiculaire	30 ± 0,48	851 ± 64	71 ± 5	6,5 ± 1

Tableau II-9: Résistance à la fissuration selon l'orientation suivant la direction d'extrusion $v = 25$ mm/min. (* déterminée à partir d'essai de traction uniaxiale avec une vitesse de déplacement de traverse de 25 mm/min).

Il est remarquable que les paramètres en traction uniaxiale (σ_y et ϵ_r) ne permettent pas de détecter une orientation induite par la mise en œuvre alors que les paramètres EWF mettent en évidence une différence notable selon qu'on est parallèle ou perpendiculaire à la direction d'extrusion. Ce résultat confirme que les propriétés de résistance à la fissuration déterminées par la méthode EWF sont très sensibles aux variations structurales.

8.3.2. Influence de la température sur les paramètres EWF

L'influence de la température a été étudiée récemment par Ferrer-Balas et al. [37] pour des films de PP de 90 μm d'épaisseur. Ces auteurs obtiennent une décroissance du terme βw_p entre 50°C et 70°C.

La figure II-32 illustre la variation de w_e avec la température pour une vitesse de sollicitation de 5 mm/min. L'incertitude importante sur les valeurs de w_e ne nous permet de déceler une diminution de ce terme que pour une température supérieure à 60°C.

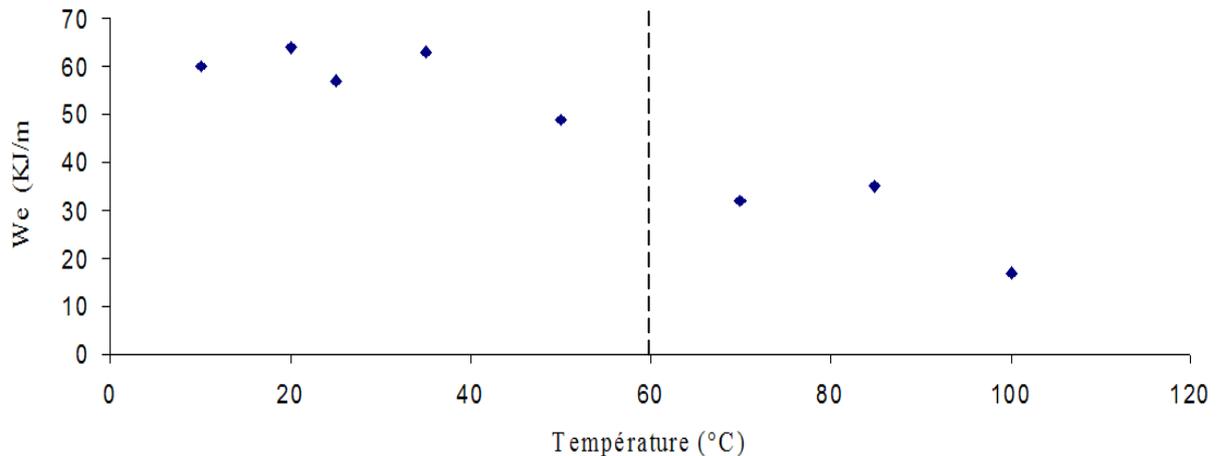


Figure II-32 : Variation de w_e en fonction de la température pour le 3050MN1 (◆)

La variation de βw_p en fonction la température est reportée à la figure III-33 (vitesse de sollicitation de 5 mm/min).

Entre la température de 0°C et 60°C, βw_p atteint une valeur maximale pour le 3050MN1. Cependant au-dessus de 60°C, βw_p décroît pour atteindre une valeur constante de l'ordre de 8 MJ/m³.

Nos mesures de w_e ne permet de conclure que sur une éventuelle variation de ce paramètre avec la température au voisinage d'une transition à 60°C. Conformément aux résultats de

Ferrer-Balas et al. , il apparaît très nettement que le terme βw_p est largement dépendant de la température. Ces résultats indiqueraient que le terme βw_p donne plus de renseignement que w_e sur le processus de rupture et conforte donc l'approche proposée par Vu-Khan.

Au dessus de 60°C , température à partir de laquelle les deux polymères présentent un comportement ductile.

On notera enfin les résultats proposés par Haschemi et Williams qui ont examiné l'influence de la température sur les paramètres EWF pour des films de polycarbonate : alors que w_e reste constant avec la température (de 25 à 125°C), βw_p est croissant avec la température [38]. Ces résultats semblent confirmer que la décroissance de βw_p que nous avons observé après 60°C est liée à la présence d'une phase cristalline.

8.3.3. Discussion

Il apparaît tout d'abord, au vu de nos résultats que seul le paramètre βw_p permet de détecter des évolutions dans le processus de rupture. Ce paramètre est en effet beaucoup plus sensible que le paramètre w_e , le fait que la détermination de ce dernier provienne d'une extrapolation peut en partie expliquer ce constat.

L'interprétation des variations de βw_p demande cependant d'isoler les deux composantes qui constituent ce paramètre. L'influence de la température sur le terme de dissipation plastique βw_p résulterait en effet de la combinaison entre le facteur de forme de la zone plastique (β) et la densité d'énergie de plastification (w_p). La figure II-34 schématise les paramètres pilotant la zone plastique :

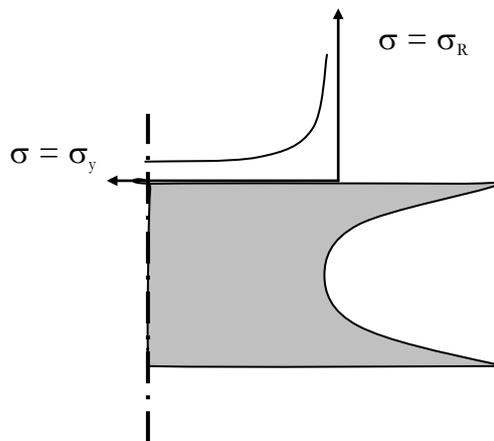


Figure II-34: Schématisation de la zone plastique lors de la propagation d'une fissure.

D'une manière plus générale, dans le cas du polypropylène, la décroissance de βw_p correspondant à une fragilisation du matériau.

9. CONCLUSION

Le polypropylène et l'éthylène-propylène sous forme de films de $100\ \mu\text{m}$ et de masse molaire similaire ont été caractérisés : sachant qu'ils ont subi la même histoire thermomécanique, leur taux de cristallinité est similaire. A température ambiante, ils présentent un comportement ductile ($M_w=270\ \text{kg/mol}$). Ce résultat est conforme aux données obtenues par la littérature et nous laisse à penser que la masse molaire critique liée à la transition ductile-fragile doit être de l'ordre de $200\ \text{kg/mol}$.

Par ailleurs une détermination précise des propriétés à la rupture lorsque celle-ci est ductile nécessite une approche de type « mécanique de la rupture » : la méthode EWF apparaît alors comme une méthode expérimentale pertinente permettant d'obtenir des paramètres intrinsèques (w_e et β_{w_p}) lors d'une rupture en plasticité étendue. Cependant nos investigations sur le sens physique des paramètres EWF ont montré que seul le paramètre β_{w_p} est intéressant pour caractériser finement la rupture de nos films de polypropylène.

La figure II-35 résume l'influence de la masse molaire et de la température de sollicitation sur le paramètre β_{w_p} , sachant que lorsque ce paramètre est égal à 0 le comportement est fragile. Il est apparu que seul le paramètre β_{w_p} présentait une variation significative sur une gamme de température variant de 0°C à 100°C. A partir de 60°C ce terme reste constant.

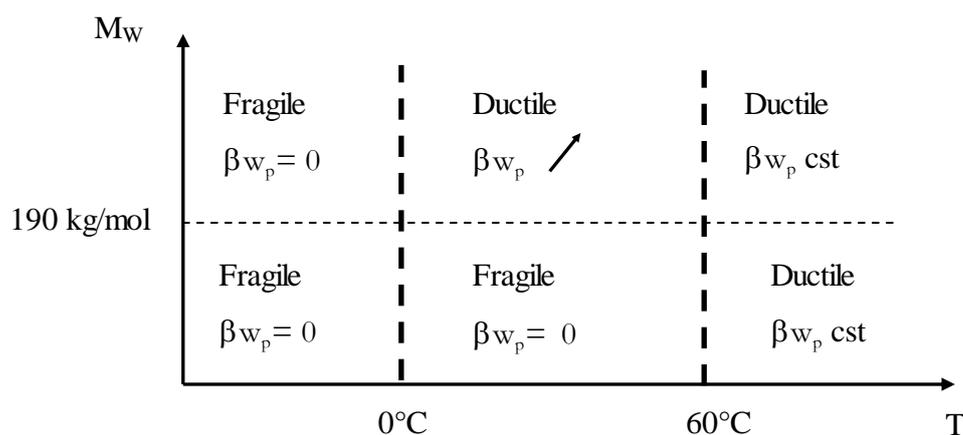


Figure II-35 : Influence de la masse molaire et de la température sur le paramètre β_{w_p} .

L'une des principales questions que pose le schéma ci-dessus est relative à la valeur de la masse molaire critique correspondant à la transition ductile-fragile (à température ambiante) et dont nos résultats (et quelques résultats disponibles dans la littérature) montrent qu'elle est de l'ordre de 200 kg/mol. Nous avons vu au chapitre I que cette valeur dépendait de la morphologie [39]. Pour dégager clairement l'influence de la longueur des chaînes sur le comportement mécanique, il faut essayer d'effectuer des comparaisons à morphologie constante.

10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Nakanishi K., Solomon P.H., Infrared Absorption Spectroscopy-second edition, Ed. Holden-Day, INC Oakland (1977).
- [2] Carrot C., Revenu P., Guillet J., Journal of Applied Polymer Science, **61**, 1887-1897 (1996).
- [3] Lamantia F.P., Polym. Deg. Sta., **15**, 283-290 (1986).
- [4] Van Krevelen D.W., Properties of Polymers, Elsevier, New-York, chap. 5 (1976).
- [5] Samuels R.J., Structured Polymers Properties, Ed. Wiley & Sons, New-York, (1974).
- [6] Ballard D.G.H., Longman G.W., Crowley T.L., Cunningham A., Polymer, **20**, 399-405 (1979).
- [7] Schultz J.M., Polym. Eng. Sci., **24**, 770-785 (1984).

-
- [8] Lin L., Argon A.S., *J. Mater. Sci.*, **29**, 294-323 (1994).
- [9] Séguéla R., Staniek E., Escaig B., Fillon B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1873-1885 (1999).
- [10] Hiss R., Hobeika S., Lynn C., Strobl G., *Macromolecules*, **32**, 4390-4403 (1999).
- [11] Aboulfaraj M., G'Sell C., Ulrich B., Dahoun A., *Polymer*, **36**, 731-742 (1995).
- [12] Peterlin A., *J. Mater. Sci.*, **6**, 490-508 (1971).
- [13] Kestenbach H.-J., Petermann J., *Polymer*, **35**, 5217-5224 (1994).
- [14] Kennedy M.A., Peacock A. J., Mandelkern L., *Macromolecules*, **27**, 5297-5310 (1994).
- [15] Termonia Y, Smith P., *Macromolecules*, **20**, 835-838 (1987).
- [16] Termonia Y, Smith P., *Macromolecules*, **21**, 2184-2189 (1988).
- [17] Termonia Y, Allen R.S., Smith P., *Macromolecules*, **21**, 3485-3489 (1988)
- [18] Zhurkov S., *Int. J. Fract Mech.*, **1**, 311 (1965).
- [19] Wang J., Smith Jr. K.J., *Polymer*, **40**, 7261-7274 (1999).
- [20] Karger-Kocsis J., Czigany T., Moskala E.J., *Polymer*, **39**, 3939-3944 (1998).
- [21] Béguélin Ph., Grein C., Ferrez P., Plummer C.J.G., Kausch H.H., Tézé L., Germain Y., 5th International Conference Deformation, yield and fracture of polymers, Cambridge (2002).
- [22] Baltà-Calleja F.J., Peterlin A., *J. Macromol. Sci. Pyhs.*, **B4(3)**, 519-540 (1970).
- [23] De Candia F., Romano G., Russo R., Vittoria V., *Colloid & Polymer Sci.*, **265**, 696-703 (1987).
- [24] G'Sell C., Hiver J.M., Dahoun, Souahi A., *J. Mater. Sci.*, **27**, 5031-5039 (1992).
- [25] Broberg K.B., *Int. J. Fract.*, **4**, 11-17 (1968).
- [26] Cotterell B., Reddel J.K., *Int. J. Fract*, **13**, 267-277 (1977).
- [27] Mai Y.M., Cotterell B., *Int. J. Fract.*, **32**, 105-125 (1986).
- [28] Mai Y.M., Cotterell B., Horlyck R., Vigna G., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 804-809 (1987).
- [29] Paton C.A., Hashemi S., *J. Mater. Sci.*, **27**, 2279-2290 (1992).
- [30] Wu J., Mai Y.W., *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2275-2288 (1996).
- [31] Mai Y.-W., Powell P., *J. Polym. Sci., Part B Polymer Physics*, **29**, 785-793 (1991).
- [32] Vu-Khan T., *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **21**, 83-90 (1994).
- [33] ESIS, Test Protocol for Essential Work of Fracture Version 5 (1997).
- [34] Levita G., Parisi L., Marchetti A., *J. Mater. Sci.*, **29**, 4545-4553 (1994).
- [35] Levita G., Parisi L., McLoughlin S., *J. Mater. Sci.*, **31**, 1545-1553 (1996).
- [36] Haschemi S., *J. Mater. Sci.*, **32**, 1563-1573 (1997).
- [37] Ferrer-Balas D., MasPOCH M.LL., Martinez A.B., Ching E., Li R.K.Y., Mai Y.W., *Polymer*, **42**, 2665-2674 (2001).
- [38] Haschemi S., Williams J.G., *Plastics, Rubb. & Comp.*, **29**, 294-300 (2000).
- [39] Mandelkern L., *Acc. Chem. Res.*, **23**, 380-386 (1990).
-

Chapitre III

1. INTRODUCTION	107
2. EVOLUTION STRUCTURALE AU COURS DE L'OXYDATION	107
2.1 Evolution des groupes oxygénés.....	108
2.1.1. Nature et quantification des produits d'oxydation.....	108
2.1.2. Influence du temps d'exposition.....	109
2.1.3. Influence de la température.....	110
3. OXYDATION PENDANT LA PERIODE D'INDUCTION	112
3.1. Outils analytiques.....	112
3.1.1. Consommation des stabilisants.....	112
3.1.2. Evolution de la concentration en groupe oxygénés.....	113
3.2. Evolution des masses molaires.....	113
3.2.1. Effet de la température sur l'évolution des masses molaires.....	114
3.3. Répartition spatiale de l'oxydation.....	116
3.3.1. Exposition à 70°C.....	116
3.3.2. Exposition à 50°C.....	117
3.3.3. Discussion.....	117
3.4. Conclusion.....	121
4. PROCESSUS DE FRAGILISATION	122
4.1. Evolution des propriétés mécaniques.....	122
4.1.1. Traction uniaxiale.....	122
4.1.2. Effet du photo-vieillessement sur les paramètres EWF.....	126
5. ANALYSE PAR L'INTEGRAL J	128
5.1. Calibration expérimentale de η	129
5.2. Calibration numérique de η	131

5.2.1. Modèle constitutif	131
5.2.2. Modèle EF des échantillons DENT.....	133
6. DISCUSSION	136
7. CONCLUSION	139
8. Références bibliographiques.....	140
CONCLUSION GENERALE	141
ANNEXE.....	143

Chapitre III

Oxydation et fragilisation du matériau

1. INTRODUCTION

Ce chapitre sera consacré au processus d'oxydation et de la fragilisation qui en découle. Conformément à la stratégie définie à la fin du chapitre I, nous étudierons ce processus à différentes échelles (de l'échelle moléculaire jusqu'aux propriétés mécaniques). L'originalité de cette étude consistera à se focaliser sur les corrélations pouvant exister entre ces différentes échelles.

Dans la pratique, le PP et le EP sont stabilisés par ajout d'anti-oxygènes dont l'effet principal est d'augmenter, parfois considérablement, la durée de la période d'induction et par conséquent la durée de vie.

Selon la vision la plus répandue du vieillissement de tels systèmes, la durée de vie coïnciderait avec la durée de la période d'induction laquelle correspondrait au temps de consommation quasi totale du stabilisant, au terme duquel le polymère se comporterait comme s'il n'était pas stabilisé. Autrement dit, l'évolution de l'oxydation d'une éprouvette stabilisé se déduirait de celle d'une éprouvette non stabilisé par une simple translation selon l'axe des temps dont l'amplitude serait fonction de l'efficacité du système de stabilisation (pour des conditions d'exposition fixées). Le problème de la prédiction de la durée de vie se réduirait donc à une recherche des relations entre la durée du « palier de stabilisation » et les caractéristiques du système de stabilisation. Cependant nous avons vu au chapitre précédent que la fragilisation intervenait avant la fin de la période d'induction. On peut donc légitimement se poser les questions suivantes : en est-il toujours ainsi pour les échantillons stabilisés ? L'écart entre durée de vie et durée de la période d'induction n'est-il pas augmenté ? Est-il toujours licite de considérer que l'oxydation est homogène ?

Les résultats expérimentaux obtenus sur nos échantillons montrent clairement que cette dernière question est un vrai problème.

En effet, dans l'optique de la durée de vie de nos matériaux, le problème qui se pose avant tout est le suivant : la fragilisation est-elle la conséquence ou non d'une oxydation homogène ?

Il apparaît très important de déterminer dans quel cas nous nous trouvons car cela va déterminer le choix de la stratégie pour la prédiction de durée de vie :

Dans le cas (a) : le phénomène étant hétérogène à tout instant, il va falloir abandonner l'utilisation de la cinétique chimique à une échelle macroscopique

Dans le cas (b) : le phénomène est quasi homogène pendant toute la durée de vie (le processus de fragilisation étant le critère de fin de vie). On pourra utiliser directement les concepts de la cinétique chimique classique.

2. EVOLUTION STRUCTURALE AU COURS DE L'OXYDATION

On entend par évolution structurale les modifications détectées à l'échelle moléculaire et à l'échelle macromoléculaire. Les outils d'investigation les plus appropriés sont la

spectrophotométrie infrarouge (échelle moléculaire), la chromatographie d'exclusion stérique (CES) et la rhéométrie à l'état fondu (échelle macromoléculaire).

2.1. Evolution des groupements oxygénés

2.1.1. Nature et quantification des produits d'oxydation

La figure IV-1 illustre les modifications des spectres IR au cours d'un vieillissement à 70°C. On distingue principalement deux zones :

- Une première bande assez large située entre 3700 et 3000 cm^{-1} . Cette bande est attribuée aux vibrations de valence de la liaison hydroxyle OH (alcools, acides carboxyliques, hydroperoxydes, eau...).
- La deuxième bande située entre 1850 et 1650 cm^{-1} est liée aux vibrations des fonctions carbonyles CO (aldéhydes, cétones, acides, ester, lactones...).

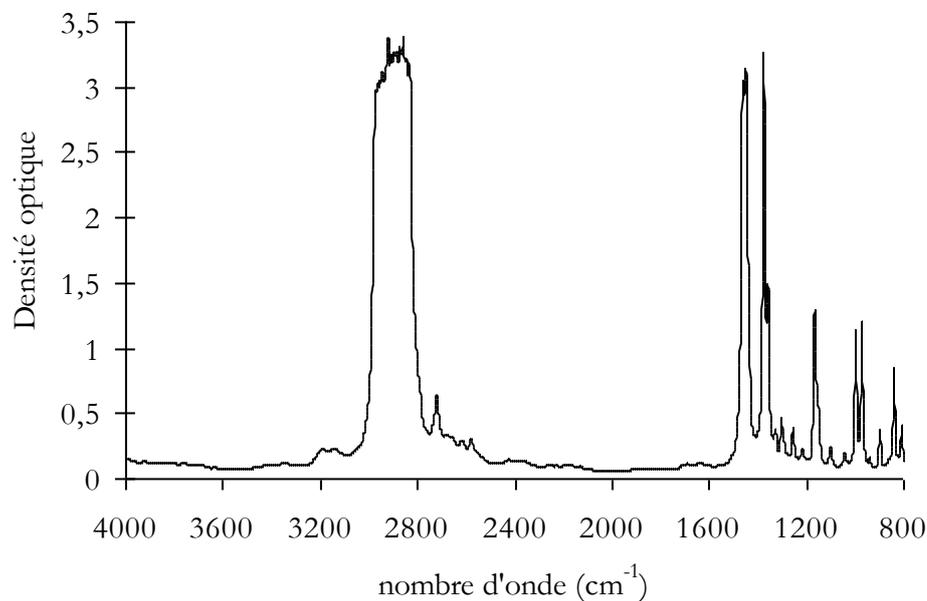


Figure III- 1 : Spectre IR d'un polypropylène vierge.

La figure IV- 2 propose un agrandissement des deux zones. Pour la zone de 3000 à 3700 cm^{-1} associés aux groupements OH, on peut discerner un maximum vers 3410 cm^{-1} . Pour la zone de 1850 et 1650 cm^{-1} associée aux groupements CO, un pic d'absorption émerge vers 1710-1714 cm^{-1} .

Nous avons traduit les spectres en termes semi-quantitatifs pour pouvoir disposer d'un ordre de grandeur des concentrations des espèces en question. On a procédé alors de la manière suivante :

L'absorbance est déterminée au maximum de la bande OH liés à 3410 cm^{-1} et de la bande carbonyle à 1710 cm^{-1} . A chacune de ces bandes on assigne une absorptivité molaire moyenne, ϵ , pour l'espèce considérée :

$$\epsilon_{\text{OH}} (3410 \text{ cm}^{-1}) \approx 70 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \epsilon_{\text{CO}} (1710 \text{ cm}^{-1}) \approx 300 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

2.1.2. Influence du temps d'exposition

Les évolutions de la concentration des groupements OH et CO pour une température d'exposition de 70°C sont reportées à la figure IV-3.

L'évolutions de groupements oxygénés est qu'elles présentent une première partie où l'oxydation n'a apparemment pas commencé, c'est ce que nous nommerons la période d'induction IR. Cette première partie est suivie d'une brusque augmentation jusqu'à une valeur asymptotique proche de 0,6 mol/kg. Cette phase sigmoïdale peut être interprétée comme la succession rapide d'un comportement auto-accélééré puis auto-ralenti.

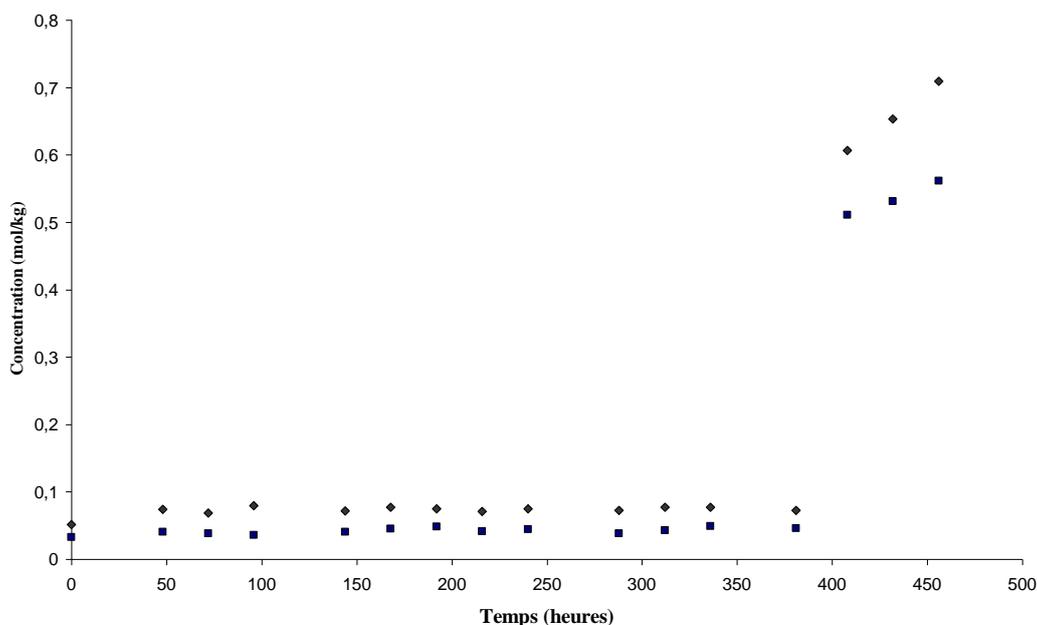


Figure III- 2 : Evolution des concentrations [OH] (3410 cm^{-1}) (◆) et [CO] (1710 cm^{-1}) (■) du PP, pour une température d'exposition de 70°C.

Les valeurs de la période d'induction sont déterminées arbitrairement comme l'intersection entre la tangente au point d'inflexion de la partie auto accélérée et l'horizontale passant par l'ordonnée initiale. A partir de la figure IV-3, il est raisonnable d'estimer la période d'induction à environ 380 h pour le PP et de 450h pour le EP car l'allure de l'évolution des groupes oxygénés de ce dernier à 70 °C, est semblable à celui du PP.

2.1.3. Influence de la température

Les figures III-3 et III-4 résument les évolutions de concentration des groupements OH et CO pour des températures d'exposition de 50°C et 70°C.

Toutes les courbes présentent des allures similaires mais la durée de la période d'induction passe d'environ 380h à 70°C à 600h à 50°C pour le PP, tandis que pour le EP, elle passe de 450h à 700h dans les mêmes conditions, ce qui révèle le caractère fortement thermo-activé de la photo-oxydation.

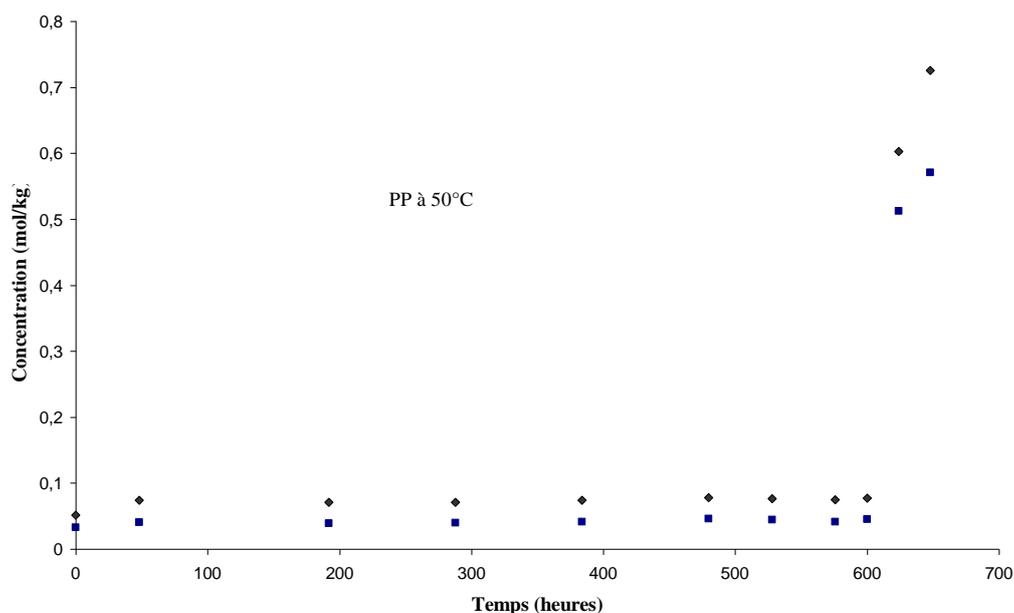
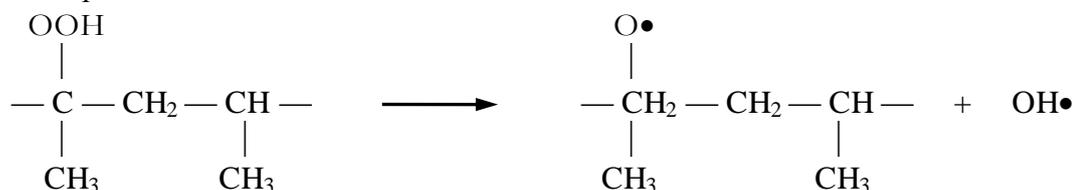
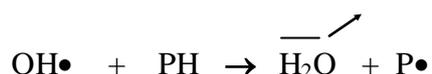


Figure III- 3 : Evolution des concentrations $[\text{OH}]$ (3410 cm^{-1}) (◆) et $[\text{CO}]$ (1710 cm^{-1}) (■) du PP pour une température d'exposition de 50°C .

Sur le plan mécanistique, les résultats montrent que la décomposition des POOH n'est pas un acte rare. On peut l'écrire :

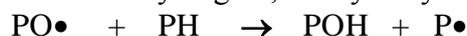


et

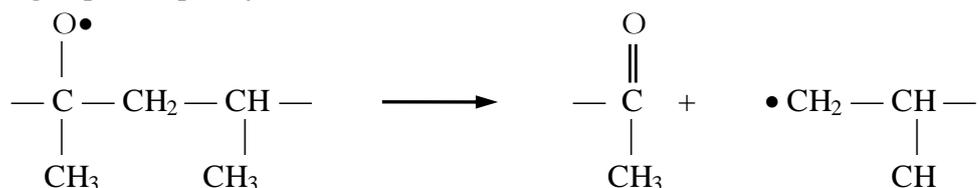


Chaque acte d'amorçage donne lieu à la formation d'une molécule d'eau qui va s'éliminer par évaporation.

C'est alors du comportement alkoxyde ($\text{PO}\bullet$), très réactif, que tout dépend. S'il donne lieu qu'à des arrachements d'hydrogène, un hydroxyle est formé par chaque acte d'amorçage :



Alors les carbonyles ne seraient formés, éventuellement, qu'au cours des terminaisons, il serait alors difficile d'imaginer que leur rendement est élevé. Mais les $\text{PO}\bullet$ peuvent également se réarranger par coupure β :



Cette réaction est d'une importance cruciale, parce qu'elle donne lieu à une coupure de chaîne, modifiant la structure du matériau qui se répercutera sur ses propriétés physiques et mécaniques.

3. OXYDATION PENDANT LA PERIODE D'INDUCTION

Bien qu'aucune tache n'apparaisse pendant la période d'induction, l'oxydation s'amorce dès le début de l'exposition. Sachant que le taux de conversion de cette oxydation doit être très faible, des outils analytiques performants sont nécessaires.

Nous reprenons les outils précédemment utilisés en y ajoutant une analyse par spectrophotométrie UV. Cette dernière technique nous permet de suivre la consommation des stabilisants pendant la période d'induction. Du point de vue de la fragilisation, une étude des propriétés à la rupture par la méthode du travail essentiel de rupture (EWF) en plus des essais classiques de la traction uniaxiale nous permettra de rendre compte des modifications de comportement mécanique induites par l'oxydation.

3.1. Outils analytiques

Dans ce paragraphe, les modifications structurales à l'échelle moléculaire sont suivies par spectroscopie IR et UV en mode transmission. Les masses molaires sont déterminées par CES et par rhéométrie à l'état fondu.

3.1.1. Consommation des stabilisants

Dans notre cas le polypropylène est stabilisé par 0,5 % d'un mélange 1 :1 d'Irganox 1010 et Irgafos 168. La figure III-5 illustre la décroissance des densités optiques lues à 274 et à 284 nm à partir des spectres obtenus par spectroscopie UV, la densité optique déterminée à 274 nm peut être reliée à la concentration en phosphite (Irgafos 168) alors que celle à 284 nm peut être reliée à la concentration en phénol (Irganox 1010).

Les deux stabilisants paraissent consommés à une vitesse quasi constante jusqu'à ce que leur concentration résiduelle soit inférieure à 20% de la concentration initiale. Au delà, leur vitesse de consommation paraît diminuer mais les incertitudes diverses (interférences avec une bande propre au polymère, avec les produits de réaction des stabilisants, problèmes liés au choix de la ligne de base...) sont telles que nous ne pouvons pas nous prononcer. En fait, on obtient un temps de l'ordre du temps d'induction précédemment défini (380 heures), ce qui nous semble difficile à considérer comme une coïncidence.

3.1.2. Evolution de la concentration en groupements oxygéné

La spectroscopie IR n'apporte pas d'indicateurs fiables. En effet, comme on le voit à la figure III-3, aucune évolution du spectre n'est décelable à 1710 cm^{-1} et à 3410 cm^{-1} pendant la période d'induction.

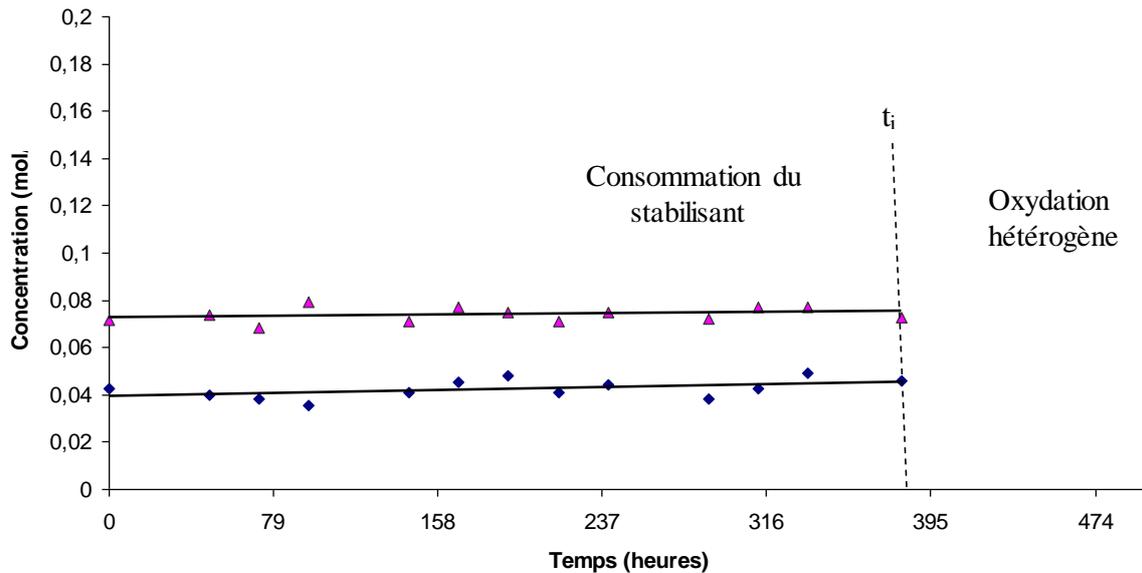


Figure III- : Evolution de la concentration en groupements OH (Δ) et CO (◆) en fonction du temps d'exposition du PP (T=70°C).

Cependant, le fait qu'aucune modification n'ait pu être détectée n'exclut pas la possibilité de présence de zones fortement oxydées pendant la période d'induction sachant que nos mesures sont globales (autrement dit à une échelle macroscopique). Cependant la fraction volumique de ces zones doit être nécessairement très faible.

3.2. Evolution des masses molaires

Les mesures de masses molaires ont été réalisées selon deux méthodes expérimentales : la chromatographie d'exclusion stérique (CES) et la rhéométrie à l'état fondu (Rhéo), la dernière méthode donne accès uniquement à la masse molaire en poids M_w . Après un bilan qualitatif sur l'évolution de la distribution des masses molaires au cours de l'oxydation, nous suivrons M_w pour chacune des températures d'exposition.

3.2.1. Effet de la température sur l'évolution des masses molaires

On note tout d'abord que les résultats obtenus par rhéométrie et par CES sont similaires. Ceci confirme que la rhéologie à l'état fondu est un excellent outil pour suivre une dégradation par coupures de chaîne [1]. L'évolution de la distribution des masses molaires est donc conforme, au moins en première approximation, à un processus statistique de coupure et donc à une oxydation homogène. Il est alors logique de suivre la cinétique du processus de coupure de chaînes à travers l'évolution de la masse molaire en poids M_w . Cette évolution est présentée à la figure III-7.

Par ailleurs, pour les deux matériaux, aux deux températures d'exposition, les évolutions de M_w au cours de l'exposition présentent la même allure, ce qui laisse donc penser que le même mécanisme est plus ou moins accéléré selon la température d'exposition. La distribution des masses molaires est modifiée pendant la période d'induction. Cela indique que le processus de

coupure de chaîne, et donc l'oxydation, s'est déjà amorcé pendant cette période contrairement à ce que les résultats par IR pouvaient faire croire: le processus semble débuter peu après le début de l'exposition et s'accélère progressivement.

Une des conséquences de cette nouvelle vision est qu'il apparaît difficile, à partir de ces données expérimentales, de déterminer précisément une période d'induction comme nous l'avons fait au paragraphe précédent.

Sur la figure III-7, Les résultats obtenus en CES et en rhéométrie montre clairement que la décroissance de M_w s'amorce dès le début de l'exposition. A la fin de la période d'induction, M_w est proche de 200 kg/mol.

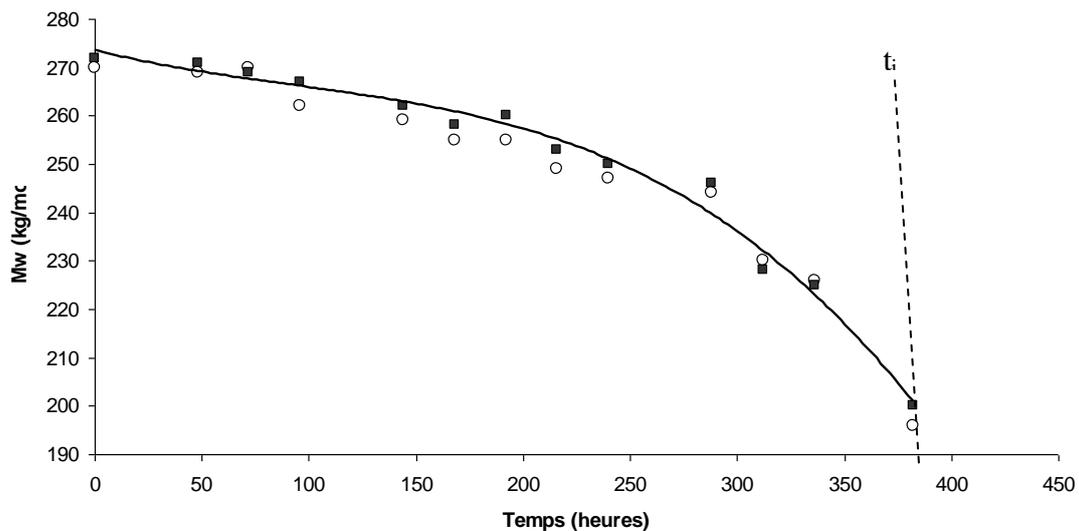


Figure III-7 : Evolution de M_w déterminée par CES (■) et par rhéométrie (○) du PP à 70°C pendant la période d'induction

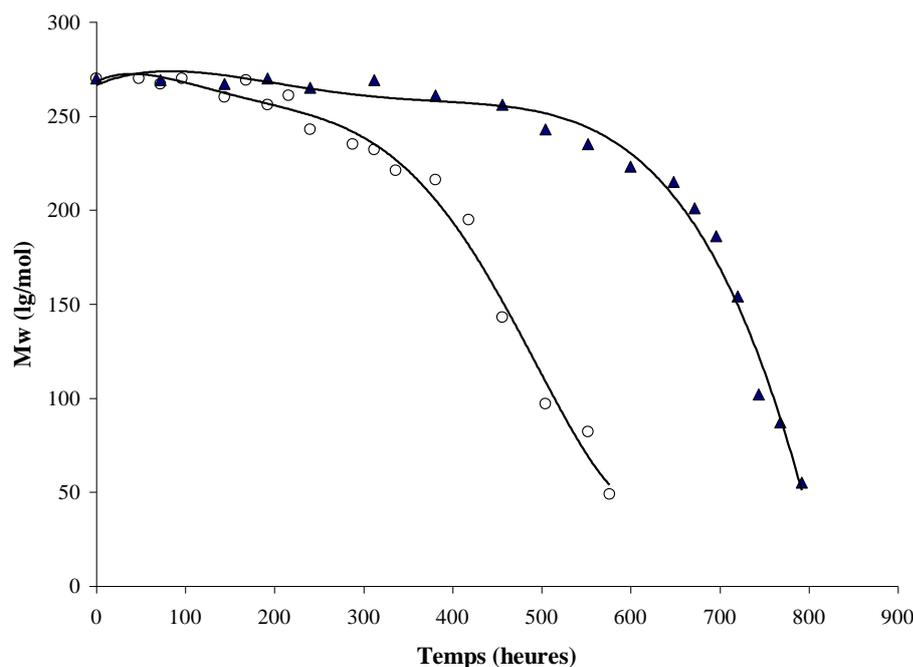


Figure III- : Evolution de M_w par rhéométrie du EP à 50 (▲) et 70°C (○)

3.3. Répartition spatiale de l'oxydation

En se basant sur les évolutions de la distribution des masses molaires pour la température d'exposition à 70°C, nous avons conclu que la distribution des coupures de chaînes est aléatoire. C'est ce que nous allons nous efforcer de vérifier dans ce paragraphe en utilisant différents outils expérimentaux, en particulier la microscopie IR nous permettant d'accéder à la distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur.

3.3.1. Exposition à 70°C

Il est bien connu que la principale source d'hétérogénéité de l'oxydation est le fait que celle-ci soit contrôlée par la diffusion de l'oxygène. L'utilisation de films de 100 μm d'épaisseur doit limiter ce phénomène. Cependant certains résultats de la littérature laissent à penser que l'épaisseur au dessus de laquelle l'oxydation est contrôlée par la diffusion de O_2 est de l'ordre de 30-40 μm . Il nous est donc apparu nécessaire d'étudier les profils de concentration des produits d'oxydation dans l'épaisseur de nos films.

Nous nous limiterons ici à une température d'exposition de référence, à savoir 70°C, car le gradient serait moins prononcé pour des températures plus faibles.

La cartographie IR est l'outil le plus couramment utilisé pour suivre l'avancement de l'oxydation dans l'épaisseur. On peut se référer au paragraphe 4.1.2 du chapitre II pour plus de détails expérimentaux. La figure III-11 illustre les variations de concentration en groupements OH sur les 100 μm d'épaisseur du film de PP.

La figure III-XX montre clairement la présence d'un profil de concentration des produits d'oxydation. On note aussi que ce profil devient de plus en plus marqué avec le temps d'exposition.

Pour l'instant, nous retiendrons essentiellement de ces résultats que, pour les films de 100 μm et l'exposition à 70°C, la distribution des produits d'oxydation (OH ou CO) dans l'épaisseur n'est pas homogène.

3.3.2. Exposition à 50°C

De même que pour la température d'exposition à 50°C, les mesures de masse molaire réalisées par CES ont permis de suivre les variations de l'indice de polymolécularité au cours de l'exposition.

Les gradients d'oxydation sont d'autant plus marqués que la température d'exposition est élevée : une élévation de la température favorisera le processus d'oxydation par rapport au processus de diffusion de l'oxygène dans le polymère. Les résultats expérimentaux obtenus par Wise dans le cas de la thermooxydation d'élastomère vont dans ce sens [2]. Cependant certains résultats rapportés par Gugumus montrent que l'oxydation serait préférentiellement en surface pour des températures inférieures à 80°C (thermooxydation du polyéthylène) [3]. En conséquence l'allure du graphe à 50°C, des variations des groupements OH dans l'épaisseur est similaire, avec un décalage dans le temps.

3.3.3. Discussion

Nous savons que dans le cas de la photo-oxydation du polypropylène, le phénomène de réticulation est minoritaire par rapport à celui de coupures de chaînes [4], c'est pourquoi nous négligerons d'éventuelles réactions, entre la radicaux alkyles en particulier, pouvant donner des réticulations. Par ailleurs, si l'apparition de groupement CO ne correspond pas forcément à une coupure de chaîne, il apparaît que la coupure de chaîne est un événement fréquent. Pour vérifier cette dernière hypothèse, comparons l'évolution de la concentration en CO (dosé par IR) et l'évolution de la concentration en coupures de chaînes (s).

La concentration en coupures de chaînes peut être déterminée à partir de l'évolution de la masse molaire :

$$s = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \quad \text{Eq. III-1}$$

A cause du fort indice de polymolécularité du PP initial (de l'ordre de 6), nos mesures précédentes ont montré aux faibles taux de conversion (ceux sur lesquels nous nous focalisons) que la variable pertinente n'est pas la masse molaire moyenne en nombre M_n mais la masse molaire moyenne en poids M_w . Il nous faut donc estimer les coupures de chaînes à partir des variations de M_w .

D'après les relations de Saito [5] et en postulant une polymolécularité constante, les nombres d'actes de coupures (s) par unité de masse peuvent être calculés par :

$$s = 2 \left(\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} \right) \quad \text{Eq. III-2}$$

Contrairement à l'équation III-1, l'équation III-2 est une approximation car nous avons vu que la polymolécularité diminuait au cours de l'oxydation. Cette dernière relation nous permet cependant d'estimer un ordre de grandeur de concentration de coupures de chaîne au cours du processus d'oxydation et en particulier lors de la fragilisation du polymère.

Sur la figure III- 11 sont représentées l'évolution de la concentration de coupures de chaînes (s) estimée par l'équation III- 2 en échelle logarithmique pour deux températures d'exposition (50°C et 70°C). Cette figure nous amène aux conclusions suivantes :

- 1) Le résultat le plus important pouvant être tiré de la figure III-11, est que l'oxydation est déjà auto-accélérée pendant la période d'induction déterminée par les mesures en IR.
- 2) Quelque soit la température (50°C ou 70°C), il est clair que le processus de coupure de chaînes présente un caractère (b) éléré dès le début de l'exposition. Autrement dit ce processus est remarquable même pour de faibles taux de conversion.
- 3) La figure IV- 11 nous permet enfin d'estimer le seuil de sensibilité de la spectroscopie IR à 0,01 mol/kg pour les groupements CO. L'IR ne peut donc décrire l'ensemble des processus d'oxydation, les mesures de masses molaires (en particulier M_w) constitue sans doute le meilleur outil pour caractériser l'avancement de l'oxydation. Nous verrons que cette dernière constatation est fondamentale pour la compréhension du processus de fragilisation du matériau.

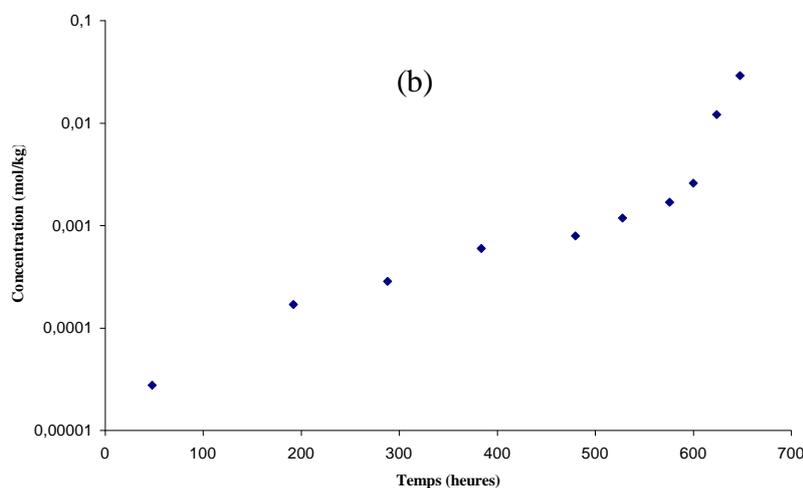
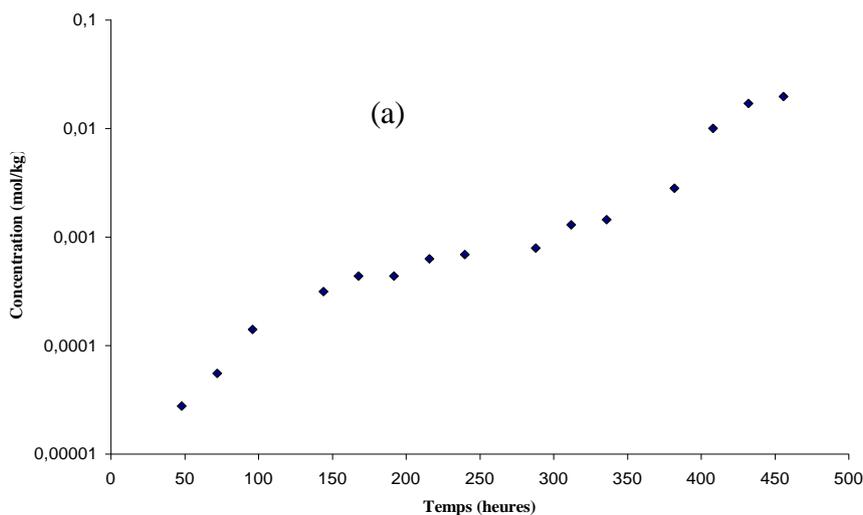
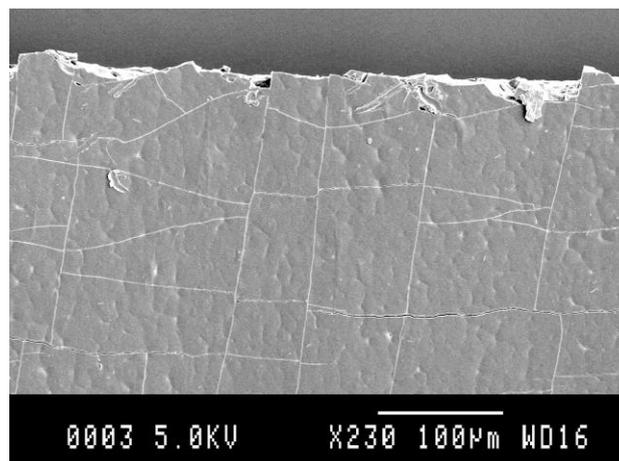


Figure III-Y : Evolution de la concentration en coupures de chaîne (s) du PP pour deux températures d'exposition (a) 50°C et (b) 70°C .

Les observations au MEB sont illustrées par les faciès de rupture (Figures III-Z et III-ZZ). L'échantillon pour $t = 380$ h (Figure III-12) présente un comportement fragile. On voit sur cette figure que la rupture est de type « fragile » dans la zone superficielle, fortement oxydée, mais en profondeur on peut observer un faciès de type « ductile ». Notons que l'épaisseur de la zone « fragile » est de l'ordre de (10 – 20 μm) est en bon accord avec les profils IR.

Sur la figure IV-A, on peut observer la faciès de rupture de l'échantillon $t = 432$ h encore plus oxydé que le précédent. Ici, le faciès est « fragile » dans toute l'épaisseur du film. On peut mettre en évidence la présence de fibrilles de diamètre approchant les 100 nm (Figure B) montrant que la fragilité peut être associée à l'existence d'un mécanisme de déformation plastique localisée tel que nous l'avons décrit au début du chapitre I.

Une vue plus générale de la surface du film (pour $t = 432$ h) est montrée à la figure C. On remarque ici la formation d'un réseau de fissures, comme dans le cas des pièces épaisses. L'origine d'un tel réseau doit être recherchée dans les variations de volume imposées par l'oxydation : la partie superficielle fortement oxydée par rapport au cœur subit un retrait contrarié par son adhésion à la partie centrale peu affectée.

**Figure III-C : Surface d'une éprouvette du PP exposée 432 h à 70°C.**

Les résultats expérimentaux montrent que l'oxydation est répartie de façon non uniforme dans l'épaisseur du film de 100 μm peu après la période d'induction déterminée par spectroscopie IR. On observe en effet que l'oxydation se produit majoritairement à la surface du film. Cette observation peut être facilement expliquée par le fait que l'oxydation est contrôlée par la

diffusion d'oxygène sachant que l'épaisseur critique de ce processus est de l'ordre de 30-40 μm .

Il est admis que le gradient d'oxydation doit augmenter avec la température; nos résultats obtenus à 50°C et à 70°C conduisent à la formation de ce gradient. Le même type de phénomène a été observé pour le polyéthylène par Gugumus [6]. Quelles pourraient être les causes de ce phénomène ?

- Gugumus propose que dans ces conditions de faibles températures l'oxydation est amorcée à la surface (polluants...) et se propage au cœur par la diffusion des espèces réactives (POOH, P•...): l'oxydation n'est plus contrôlée par la diffusion de O₂. On a cependant du mal à penser que O₂, petite molécule, diffuse moins bien que des macro-radicaux.

- La deuxième hypothèse serait que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polymère n'est pas lié aux grandes températures: les résultats expérimentaux sur ce sujet se limitant à des températures inférieures à 60°C, il est alors difficile de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Une étude de l'influence de la température sur la diffusion de O₂ dans les semi-cristallins comme le PP ou le PE permettrait de répondre à ces questions.

3.4. Conclusion

La principale nouveauté, ici porte sur la détermination systématique des masses molaires permettant de mettre en évidence l'existence d'un processus très efficace de coupure de chaînes (pratiquement une coupure par groupement carbonyle). Il apparaît raisonnable d'attribuer la coupure de chaînes à un processus de réarrangement de radicaux alkoxydes appelé « coupure β ».

La sensibilité des mesures de masse molaire, est nettement très supérieure à celle des mesures IR, permet d'observer des changements pendant la période d'induction et de confirmer ainsi que l'oxydation est continuellement auto-accélérée pendant cette dernière.

L'épaisseur des films (100 μm) avait été choisie en vue d'assurer l'homogénéité dans l'épaisseur de l'oxydation. Nos résultats montrent qu'il n'en est rien peu après la fin de la période d'induction, l'épaisseur de la couche oxydée étant de l'ordre de 30 μm .

4. PROCESSUS DE FRAGILISATION

Simultanément avec l'étude physico-chimique, nous avons suivi les propriétés mécaniques des films au cours de leur exposition aux mêmes températures, à savoir de 50°C à 70°C. Outre le processus de fragilisation en lui-même, nous nous arrêterons sur les relations pouvant exister entre le comportement du polymère et l'évolution de son état structural.

4.1. Evolutions des propriétés mécaniques

Les propriétés à la rupture de nos matériaux ont donc été étudiées pendant la période d'irradiation à travers deux méthodes: la traction uniaxiale et la méthode du travail essentiel de rupture (EWF).

4.1.1. Traction uniaxiale

- **Enveloppe de rupture**

L'évolution des propriétés à la rupture est représentée sous forme d'une enveloppe à la figure III-15. Cette enveloppe est constituée des points correspondant aux couples (σ_R , ϵ_R) mesurés au cours de l'exposition, ces couples étant superposés à la courbe de traction du PP initial.

Cette représentation qui a été proposée par Pabiot et al [7], permet une vue d'ensemble du processus de fragilisation. Nous avons aussi inclus dans cette figure l'évolution de la striction au cours de l'essai.

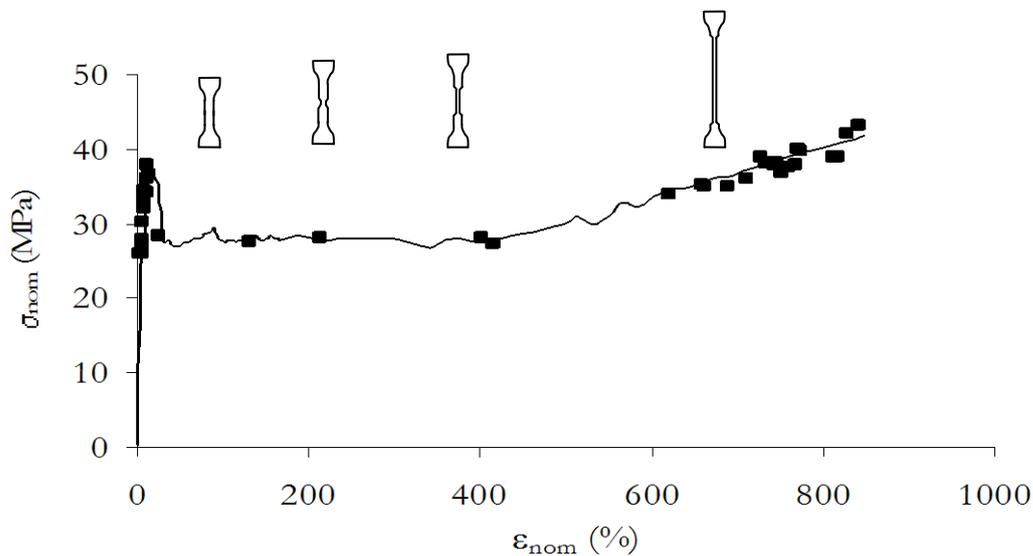


Figure III-D : Enveloppe de rupture (σ_R , ϵ_R) (■) au cours d'une exposition à 70°C et courbe de traction du polypropylène initial (ligne continue) en valeur nominale.

Comme on peut le voir à la figure ci-dessus, les couples (σ_R , ϵ_R) se superposent parfaitement à la courbe de traction du PP initial.

Il est remarquable que malgré la dispersion de ϵ_R , la totalité des couples (σ_R, ϵ_R) se superposent à la courbe initiale. Ce phénomène pourrait être interprété en termes de probabilité de présence de défauts critiques amorçant la rupture le long de la longueur utile de l'éprouvette, la taille de défauts critiques étant dépendante du comportement du polymère.

Quelle que soit la cinétique du processus de fragilisation, son suivi par traction uniaxiale présentera obligatoirement un plateau ductile suivi d'un plateau fragile. On perçoit ici les limites de la traction uniaxiale que nous avons mentionnées au chapitre II au § 6.3.

Enfin, si l'on associe la probabilité de présence de défauts le long de la longueur utile à l'hétérogénéité des déformations et au caractère catastrophique de la fragilisation, il apparaît logique que pendant la transition ductile/fragile les valeurs de déformation à la rupture présentent une très forte dispersion.

Sachant que seule la déformation à la rupture est la grandeur pertinente pour détecter la fragilisation lors d'un essai en traction uniaxiale, seule l'évolution de cette grandeur en fonction du temps d'exposition est reportée à la figure III-16. Dans cette figure est aussi reportée la variation de la concentration en groupement CO déterminée à 1710 cm^{-1} par IR.

La déformation à la rupture reste globalement stable pendant toute la période d'induction puis chute après 330 heures d'exposition environ et [CO] croît jusqu'à atteindre environ 0,6 mol/kg où le matériau devient fragile.

On notera qu'aucune variation de la contrainte au seuil n'est non plus détectable durant la période d'induction, c'est pourquoi elle n'est pas rapportée ici.

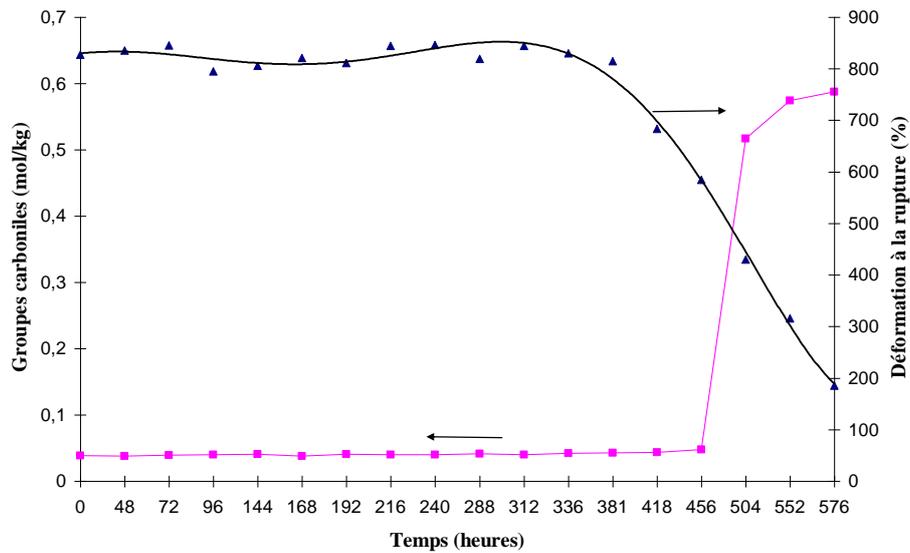


Figure III-E: Evolution de la déformation à la rupture (▲) et [C0] (■) du EP en fonction du temps d'exposition (T= 70°C)

La figure III-17 montre l'évolution de la déformation à la rupture du copolymère EP en exposition à 70°C qui semble presque constante et commence à diminuer après 410 h environ et les groupes carbonyles deviennent importants après la fin de la période d'induction qui de l'ordre de 450 h.

La déformation à la rupture du copolymère EP commence à chuter de 50 % au environ de 500h d'exposition à 70 °C et après 750 h à 50 °C (figure III-19), par contre nous remarquons que celle du polypropylène décroît de 50 % après 400 h environ d'exposition à 70 °C et au environ de 600 h à 50 °C (figure III-20); cela confirme l'effet de la thermo-oxydation sur nos matériaux. A partir de ces résultats nous pouvons en déduire que le mélange polypropylène et l'éthylène utilisé dans notre étude, favorise l'obtention d'un matériau dont les déformations à la rupture sont meilleurs que celles du l'homopolymère (polypropylène) ayant subi le même historique (figure III-D).

4.1.2. Effet du photo-vieillessement sur les paramètres EWF

Les propriétés à la rupture déterminées par traction uniaxiale ne donnent qu'une vision grossière des capacités d'un matériau à pouvoir résister à la fissuration. La méthode EWF apparaît comme une méthode pertinente permettant d'évaluer finement les propriétés à la rupture de nos films de PP et de EP.

Comme on l'a vu au chapitre II, deux paramètres caractérisent le comportement à la rupture du matériau : le travail essentiel de rupture w_e et le travail non essentiel de rupture βw_p . Alors

que le premier paramètre doit être lié au processus de rupture proche de la fissure, le deuxième représente l'énergie absorbée par la zone plastique.

On rappelle que la détermination expérimentale de w_e et de βw_p suppose que l'énergie totale de rupture w_f , varie linéairement avec la longueur de ligament l selon :

$$w_f = w_e + \beta w_p l \quad \text{Eq. III-3}$$

La figure III-21 présente les variations de $w_f = f(l)$ pour des durées d'exposition de 72h et 336 h, c'est-à-dire pendant la période d'induction. Chaque point correspond à la moyenne de 4 essais.

On observe clairement une diminution du terme βw_p (de 7,73 à 5,6 MJ/m³) alors que w_e n'est pas modifié pendant toute la durée de la période d'induction. Sachant que la morphologie cristalline n'est pas modifiée par l'oxydation, on en conclut que l'évolution de βw_p correspond à une diminution de la zone plastique lors de la propagation de la fissure et donc à une fragilisation du matériau. Cette constatation confirme nos résultats obtenus au chapitre III : βw_p apparaît comme le seul paramètre intéressant dans la méthode EWF [2] et plus particulièrement ici pour la détection des modifications structurales qu'a pu subir le polymère. La figure III-22 illustre les évolutions de w_e et de βw_p pendant la période d'induction. Si aucune variation de w_e n'est détectable, l'évolution de βw_p nous renseigne sur la cinétique du processus de fragilisation.

La figure III-23 montre la sensibilité de la méthode EWF par rapport à la traction uni-axiale classique, à la détection de la fragilisation du polymère.

L'allure des courbes W_p , W_e et allongement à la rupture en fonction du temps du PP à 50°C sont similaire à celles obtenues à 70°C mais avec un décalage dans le temps. Idem pour le EP dont les valeurs sont supérieures d'environ 15 % à celles du PP, dans les mêmes conditions.

5. ANALYSE PAR L'INTEGRALE J

Le comportement à la rupture du matériau est à présent examiné à partir de l'intégrale J. Ce concept fut introduit par Cherepanov [8] et Rice [9] pour la caractérisation des alliages métalliques ductiles et étendu plus tard à la caractérisation des polymères [10].

L'intégrale J est une intégrale de contour donnée, pour une fissure bi-dimensionnelle, par :

$$J = \int_{\Gamma} \left(W^* dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right) \quad \text{Eq. III-4}$$

où (x, y) sont des coordonnées normales au fond de fissure, W^* est la densité d'énergie de déformation, T et u la contrainte et le déplacement agissant sur un contour Γ et ds un petit élément sur Γ .

L'intégrale J est, en élasticité pure, une énergie potentielle par unité de surface de ligament requise pour créer de nouvelles surfaces. Sous un chargement monotone, ce concept énergétique a été étendu au comportement non-linéaire irréversible. Le paramètre énergétique J est exprimé par:

$$J = - \frac{1}{B} \frac{\partial U}{\partial a} \Big|_u \quad \text{Eq. III-5}$$

où U est l'énergie obtenue par l'aire sous la courbe charge-déplacement.

Le paramètre J peut aussi être vu comme une forme multiplicative d'un paramètre géométrique η et de l'énergie par unité de surface :

$$J = \eta \frac{U}{BL} \quad \text{Eq. III-6}$$

En considérant un matériau élasto-plastique, le paramètre J est généralement décomposé en une partie élastique J_{el} (liée au facteur d'intensité de contrainte) et une partie plastique J_{pl} (liée à l'énergie dissipée) exprimée par [11] :

$$J = J_{el} + J_{pl} = \eta_{el} \frac{U_{el}}{BL} + \eta_{pl} \frac{U_{pl}}{BL} \quad \text{Eq. III-7}$$

où U_{el} et U_{pl} sont les parties élastiques et plastiques de l'aire sous les courbes charge-déplacement, η_{el} et η_{pl} sont les facteurs de calibration élastique et plastique fonctions du rapport a/W (a : longueur de fissure, W : largeur de l'éprouvette).

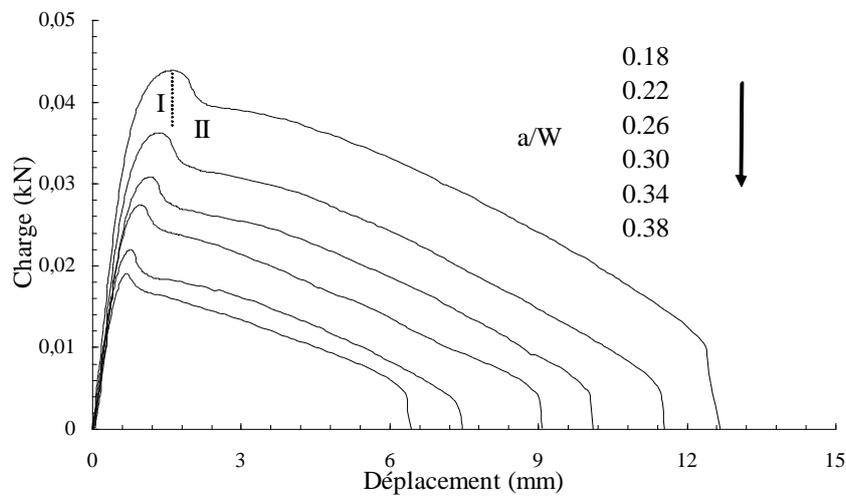


Figure III-H: Courbes charge-déplacement typiques en fonction du rapport a/W

L'objectif du paragraphe suivant est focalisé sur l'identification des facteurs de calibration, directement obtenu expérimentalement ou numériquement par éléments finis.

5.1. Calibration expérimentale de η

Le facteur de calibration élastique η_{el} est lié à la compliance C de l'échantillon [12] par la relation suivante :

$$\eta_{el} = \frac{L}{C} \frac{dC}{da} \quad \text{Eq. III-8}$$

La compliance C est déterminée à partir de la pente initiale de la courbe charge-déplacement et est seulement fonction du rapport a/W . A partir des données expérimentales, le facteur de calibration élastique η_{el} peut être exprimé à partir de la fonction polynomiale :

$$\eta_{el} = 4.58(a/W)^2 - 5.26(a/W) + 1.53 \quad \text{Eq. III-9}$$

Une expression analytique du facteur de calibration élastique peut être trouvée dans [13] pour une plaque DENT et un bon accord est obtenu entre les deux types de solution.

Le facteur de calibration plastique η_{pl} est déterminé expérimentalement à partir d'une méthode basée sur le critère de séparation de la charge. Dans cette méthode, la charge peut être exprimée par [14] :

$$P(a, u_{pl}) = G(a/W)H(u_{pl}/W) \quad \text{Eq. III-10}$$

où $G(a/W)$ est la fonction dépendant uniquement du rapport a/W et $H(u_{pl}/W)$ la fonction dépendant seulement de u_{pl}/W . Le facteur η_{pl} existe seulement si la charge peut être exprimée sous une forme multiplicative des deux fonctions [15].

Le paramètre de séparation S_{ij} est défini comme le rapport entre la charge appliquée à un échantillon avec une longueur de fissure a_i avec la charge appliquée à un autre échantillon avec une longueur de fissure a_j :

$$S_{ij} = \frac{P(a_i, u_{pl})}{P(a_j, u_{pl})} \Big|_{u_{pl}=u_{-CP}} = \frac{G(a_i/W)}{G(a_j/W)} = \text{constant} \quad \text{Eq. III-11}$$

Le suffixe u_{pl} signifie que le rapport est pris à un déplacement plastique constant.

Le paramètre de séparation S_{ij} a été évalué à différentes valeurs du déplacement plastique. La figure III-25 a montre un exemple représentatif de la variation du paramètre de séparation avec le déplacement plastique pour différentes valeurs de a/W en utilisant $a/W = 0.22$ comme référence. Les limites de la validité de la séparation de la charge sont clairement montrées. En effet, le facteur de séparation n'est constant que pour des déplacements plastiques compris entre 0.2 et 4.

Le facteur plastique η_{pl} peut être exprimé par [14] :

$$\eta_{pl} = \frac{dG(L/W)/d(L/W)}{G(L/W)} \frac{L}{W} \quad \text{Eq. III-12}$$

La fonction géométrique $G(L/W)$ peut être facilement donnée par la fonction en puissance suivante :

$$G(L/W) = c_1 (L/W)^{\eta_{pl}} \quad \text{Eq. III-13}$$

avec c_1 une constante.

Le paramètre η_{pl} est obtenu à partir d'une régression linéaire. Dans la figure III-25b, S_{ij} est tracé en fonction de L/W pour des déplacements plastiques compris dans l'intervalle défini dans la figure III-25a. Le tableau III-1 donne les valeurs de η_{pl} trouvées par régression.

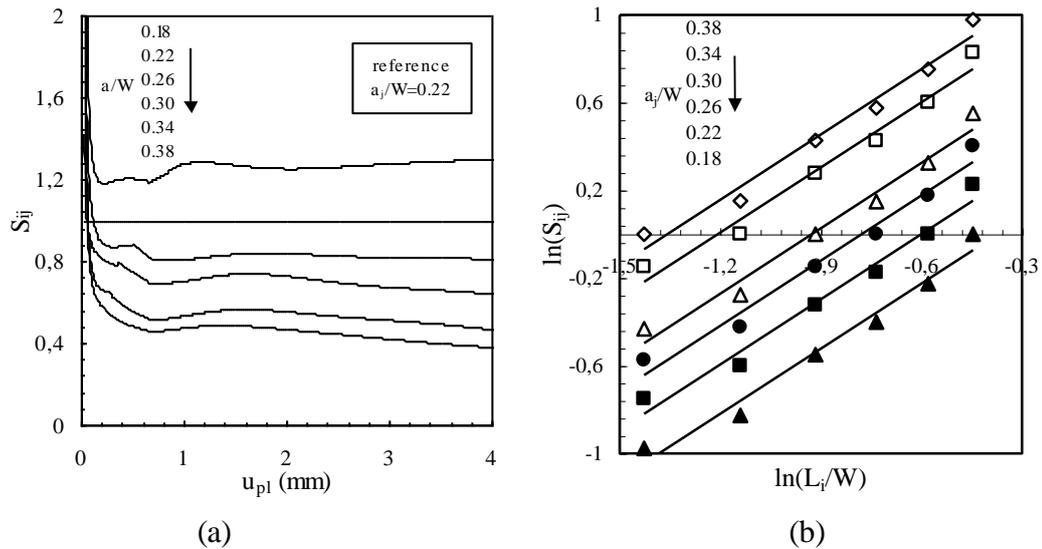


Figure III-25: Paramètre de séparation en fonction (a) du déplacement plastique et (b) du ligament non-fissuré normalisé L/W .

a_i/W	0.38	0.34	0.3	0.26	0.22	0.18
η_{pl}	0.9916	0.9899	0.9946	0.9911	0.9905	0.9901

Tableau III-1: Valeurs du paramètres η_{pl}

5.2. Calibration numérique de η

Afin d'éviter de séparer U en sa partie élastique et plastique, nous examinons une technique alternative de calibration du facteur η via une approche par éléments finis.

5.2.1. Modèle constitutif

Afin de réaliser les simulations par éléments finis, la loi constitutive du matériau est requise. Le comportement du matériau est décrit en utilisant une loi phénoménologique élastique viscoplastique [16-17] contenant une variable interne. Ce modèle n'introduit pas l'anisotropie induite par la déformation; le comportement est supposé isotrope.

La vitesse de déformation totale est décomposée en une partie élastique et une partie plastique comme suit :

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \dot{\epsilon}_{ij}^{el} + \dot{\epsilon}_{ij}^{pl} \quad \text{Eq. III-14}$$

La vitesse de déformation élastique est donnée par :

$$\dot{\epsilon}_{ij}^{el} = C_{ijkl}^{-1} \sigma_{kl} \quad \text{Eq. III-15}$$

où C_{ijkl} est le tenseur élastique du quatrième ordre.

La vitesse de déformation plastique est donnée par :

$$\dot{\epsilon}_{ij}^{pl} = \frac{3}{2} \left\langle \frac{\sigma_{eq} - k - R}{K} \right\rangle^n \frac{\sigma'_{ij}}{\sigma_{eq}} \quad \text{Eq. III-16}$$

avec $\langle x \rangle = x$ si $x > 0$ et $\langle x \rangle = 0$ sinon.

Dans l'équation (III-16), l'exposant n et le facteur K sont des paramètres de viscosité, k est la limite élastique initiale, σ'_{ij} est le déviateur de contrainte, σ_{eq} est la contrainte équivalente au sens de Von Mises et R est l'écrouissage isotrope défini par :

$$\dot{R} = m(R_s - R)\dot{\rho}, R(0) = 0 \quad \text{Eq. III-17}$$

où m et R_s sont des variables d'écrouissage et $\dot{\rho}$ est la vitesse de déformation plastique équivalente.

Afin de déterminer les paramètres matériaux du modèle élastique viscoplastique, des essais de traction sur des éprouvettes non-fissurées ont été réalisés à différentes vitesses de déformation pour le matériau non-vieilli. L'équipement expérimental est principalement constitué d'une machine Instron et d'un système Video-Traction[®].

Les éprouvettes de traction ont une géométrie spécifique représentée schématiquement à la figure III-15. L'échantillon présente un large rayon de courbure afin d'assurer la localisation de la déformation et de minimiser l'effet de la triaxialité au centre.

Le suivi du centre de gravité de sept marqueurs noirs est réalisé par le système Video-Traction[®] [18], qui permet de déterminer leur déplacement relatif en temps réel. Les deux principales déformations (axiale et transversale) ont été mesurées dans la région où la striction apparaît. La méthode permet de garder la vitesse de déformation vraie sous contrôle pendant le test, même lorsque l'hétérogénéité de déformation apparaît, en régulant la traverse.

La limite élastique déterminée par le critère de Considère sur la courbe contrainte-déformation vraie permet de déterminer k , n et K . Les paramètres d'écrouissage m et R_s ont été calibrés sur les courbes de traction. Le module élastique E a été calculé en utilisant la pente initiale de la courbe contrainte-déformation et le coefficient de Poisson ν a été déterminé en utilisant le rapport entre la déformation traverse et axiale. La valeur des paramètres est donnée dans le tableau III-2.

E	ν	k	K	n	m	R_s
MPa	-	MPa	MPa	-	-	MPa
550	0.47	10	33.8	3.3	50	10

Tableau III-2: Paramètres élastiques et viscoplastiques du matériau

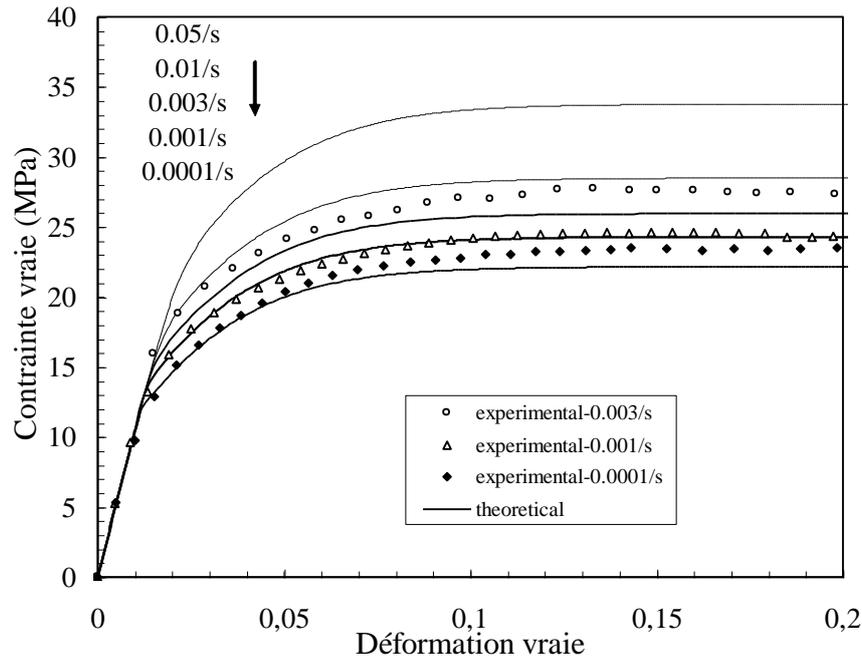


Figure III-26: Courbes contrainte-déformation théoriques et expérimentales

La figure III-26 présente une comparaison entre les données expérimentales et le modèle théorique. Un accord raisonnable est obtenu bien que le modèle sous estime légèrement les niveaux de contrainte.

5.2.2. Modèle EF des échantillons DENT

Dans cette partie le facteur η est estimé en utilisant la méthode des éléments finis (EF). Le programme EF Marc[®] a été utilisé pour réaliser les simulations numériques. Les échantillons DENT ont été discrétisés, avec différentes longueurs, en utilisant des éléments triangulaires à six nœuds en fond de fissure et quadrilatère à huit nœuds loin du fond de fissure. En raison des symétries, seul un quart de la géométrie est modélisée. Les conditions aux limites sont données à la figure III-27.

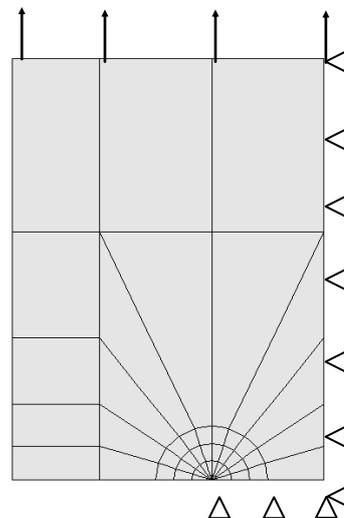


Figure III-27: Maillage d'une éprouvette DENT

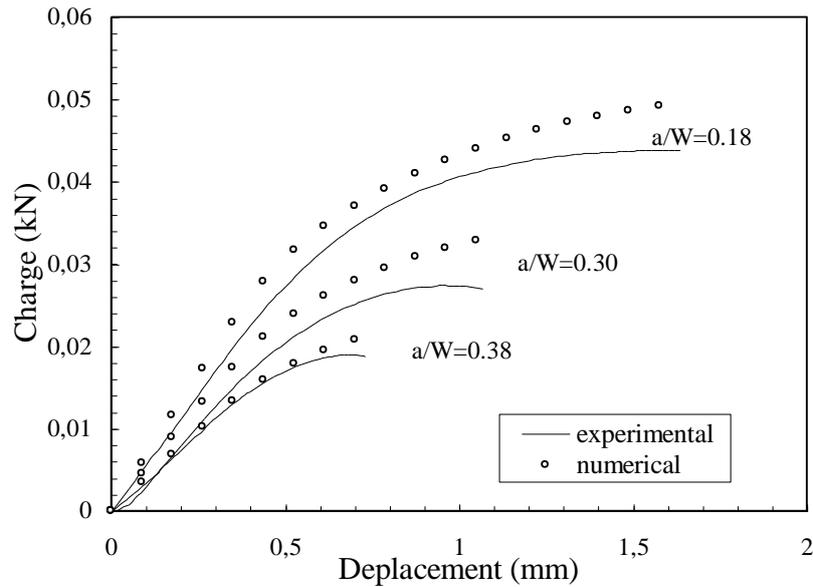


Figure III-28 : Courbes charge-déplacement numériques et expérimentales

Les courbes charge-déplacement numériques sont comparées à celles obtenues expérimentalement pour différents rapports a/W dans la figure III-28. Bien qu'une certaine divergence existe, la validité du modèle numérique est clairement mise en évidence. L'intégrale J numérique est calculée à partir de la méthode de Lorenzi et son indépendance par rapport au contour d'intégration a été vérifiée.

La valeur de η déterminée par les calculs EF pour chaque ligament est donnée par [19]: $\eta_{EF} = J_{EF} BL/U_{EF}$. Ce paramètre est dépendant de la longueur de fissure et son expression peut être donnée par la fonction polynomiale :

$$\eta_{EF} = -8.6(a/W)^2 + 3(a/W) + 0.96 \quad \text{Eq. III-18}$$

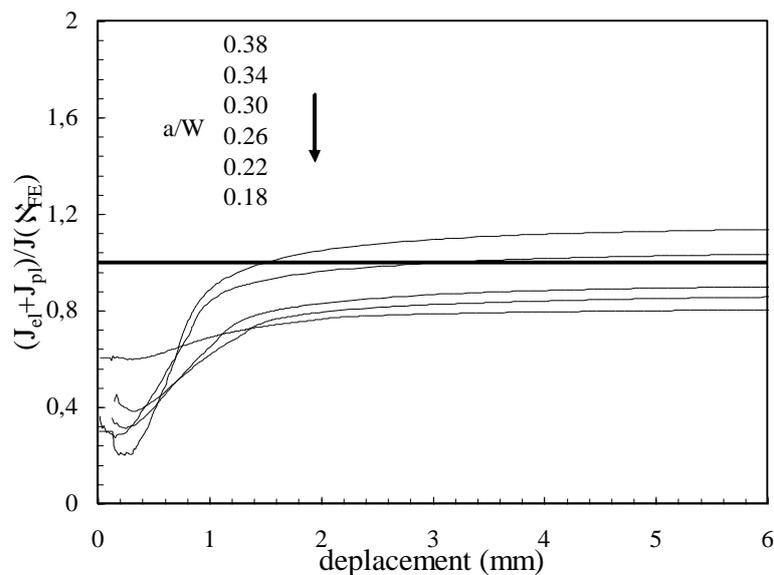


Figure III-29: Comparaison entre les deux méthodes de calibration du facteur η .

La figure III-29 présente une comparaison entre les deux méthodologies pour l'identification du facteur η à travers l'évolution du rapport $(J_{el} + J_{pl})/J(\eta_{EF})$ pour différents valeurs de a/W . Une divergence importante existe entre les deux solutions pour de petits déplacements et décroît lorsque le déplacement croît. Le rapport est dépendant de la longueur de fissure. Excepter pour $a/W < 0.34$, la valeur de J donnée par la méthodologie purement expérimentale est toujours plus petite que celle donnée par l'approche EF. Ce résultat peut être expliqué par le gradient de vitesse autour du fond de fissure qui peut avoir un rôle important dans le comportement. Par ailleurs, les prédictions en contrainte-déformation du modèle élastique viscoplastique données à la figure III-26, pour de plus grandes vitesses de déformation que celle utilisées dans l'identification, montre une augmentation significative du niveau de contrainte.

L'intégrale J a été déterminée en utilisant le facteur de calibration (supposé indépendant au vieillissement) déterminé par EF et les courbes expérimentales charge-déplacement des éprouvettes vieillis. L'effet du vieillissement sur l'intégrale J est donnée à la figure III-30a. En augmentant le temps d'exposition, le paramètre J diminue. En supposant que le début de la croissance de la fissure commence à un déplacement critique correspondant au début de la striction (figure III-24), la valeur critique de J (J_c) n'est que très peu affectée par le photo-vieillissement pendant le début de l'exposition et diminue après environ 330 heures (figure III-30b).

6. DISCUSSION

L'ensemble de nos résultats est compatible avec l'hypothèse d'une oxydation homogène pendant la période d'induction. Les raisons nous conduisant à cette conclusion peuvent être résumées en trois points :

• Distribution spatiale des coupures de chaînes

La variation de M_w fait apparaître l'existence d'un processus homogène de coupure de chaîne aléatoire (ou quasi aléatoire), se superposant à l'éventuel processus hétérogène déjà mentionné. La question est dès lors la suivante : le processus de coupure de chaîne homogène ne suffit-il pas à expliquer le comportement observé, en particulier la fragilisation ? Nous verrons plus loin qu'une réponse positive peut être apportée à cette question, ce qui conduit logiquement à relativiser l'intérêt d'une recherche approfondie sur l'existence et les conséquences d'une éventuelle oxydation hétérogène.

Supposons malgré tout que cette dernière existe. Pour qu'elle ait des conséquences sur le comportement mécanique, compte tenu de la faible fraction volumique affectée, il faudrait que les domaines oxydés soient peu nombreux mais de grande taille ou de petite taille.

• Mécanisme de fragilisation

La fragilisation s'effectue d'une manière progressive. Les résultats obtenus par traction uniaxiale donnent l'impression que le processus de fragilisation est catastrophique. Cette brusque transition entre un comportement ductile et un comportement fragile pourrait être alors interprétée par le fait qu'une zone fortement oxydée atteint une taille critique pouvant

amorcer la rupture macroscopique [20]. La décroissance progressive de βw_p au cours de la période d'induction donne une autre image du processus de fragilisation : Pour illustrer cela, nous avons reporté les variations de βw_p en fonction de M_w à la figure III-31. Une diminution de M_w s'accompagne d'une diminution du terme βw_p . Sachant que le terme w_p est relié à la déformation de la phase cristalline (Chapitre II), cette diminution est attribuable à la décroissance de β correspondant au confinement de la plasticité lors de la rupture. Comment alors expliquer que cette fragilisation se produit pour une si faible variation de M_w ? Il faut alors se rappeler que le polymère présente un comportement fragile (i.e. $\beta w_p = 1$) pour $M_w < 190$ kg/mol . Nous en concluons que le comportement du polymère est très proche de la transition ductile fragile. Autrement dit, la décroissance de βw_p serait les signes avant coureur de cette transition. Les résultats obtenus par la méthode EWF nous amène donc à penser que la fragilisation correspond à une décroissance de la ténacité du matériau plutôt qu'à une augmentation de la taille de défauts.

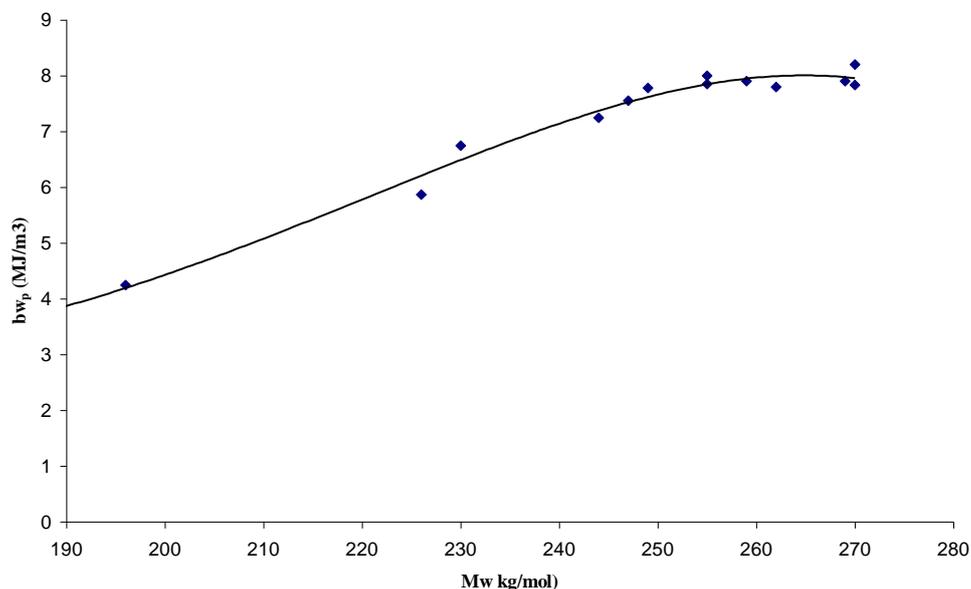


Figure IIIK: Variation de βw_p en fonction de M_w du PP à 70°C pendant la période d'induction

● Consommation des stabilisants

La majeure partie du stabilisant est consommée à la fin de la période d'induction (figure III-Aet III-B), résultat difficile à concilier avec l'hypothèse d'une dégradation hétérogène.

On peut donc dire que, pendant la période d'induction, le stabilisant est distribué de façon quasi homogène dans le volume de l'échantillon, ce qui est peu compatible avec l'hypothèse d'une dégradation hétérogène. Il en est bien sûr autrement après la fin de la période d'induction car, l'oxydation s'accroissant de façon considérable (et l'échelle de temps de la consommation de stabilisant diminuant d'autant), la diffusion deviendra incapable d'homogénéiser la distribution du stabilisant résiduel sur des distances supérieures à une petite fraction de millimètre.

L'apparition de zones fortement oxydées peut être expliquée de deux manières différentes. La première approche, apparemment la plus simple, est de considérer que l'oxydation est

hétérogène dès le début de l'exposition. La seconde consiste à penser que l'oxydation est globalement homogène pendant la période d'induction t_i et que les hétérogénéités constatées sont induites par des fluctuations de la concentration en stabilisant et par la cinétique fortement non linéaire de l'oxydation.

Approche 1 :

L'oxydation résulte d'un amorçage à partir de défauts comme des résidus catalytiques provenant de la polymérisation comme Ti^{3+} [21]. Dans ce cas, l'oxydation est fortement hétérogène pendant la période d'induction de 380h (pour le PP p.e) pour la température d'exposition de 70°C. Selon ce scénario, la consommation de stabilisant doit être particulièrement rapide à proximité du défaut, la diffusion du stabilisant ne parvenant pas à homogénéiser sa distribution spatiale, comme il est schématisé à la figure III-S

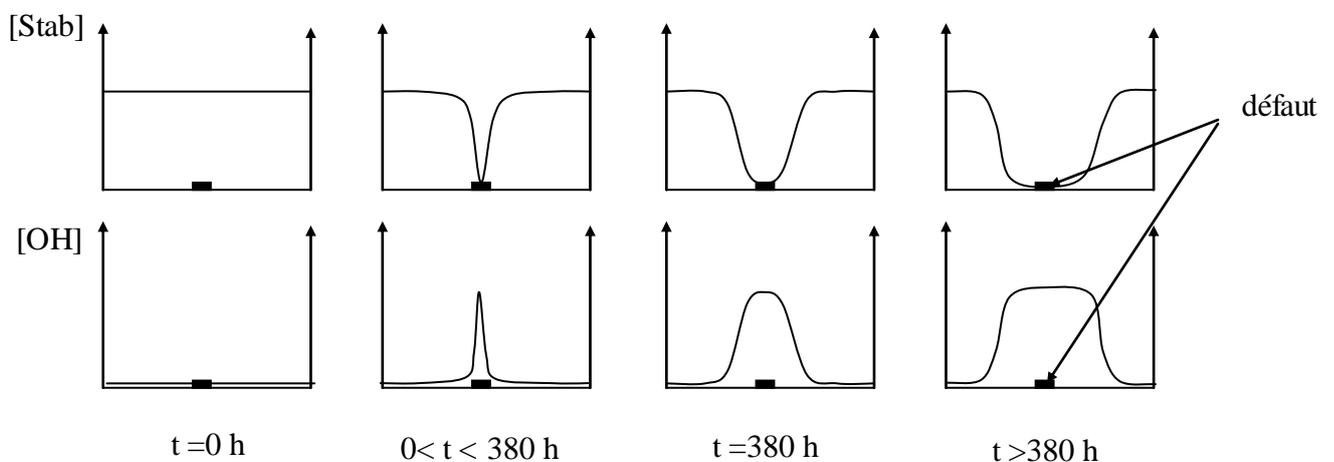


Figure III-S: Schématisation de la répartition spatiale de la concentration en stabilisant [Stab] et en produit d'oxydation [OH] selon l'approche 1 (exposition à 70°C).

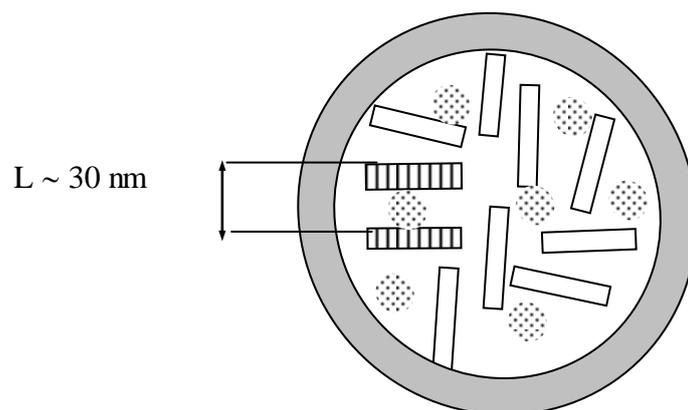


Figure III-R : Schématisation de zones fortement oxydées dont le diamètre est inférieur à la longue période L. Les rectangles représentent les cristallites d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm.

Approche 2 :

Une oxydation quasi homogène couplée à une faible variation locale de la concentration en stabilisant donne naissance à des zones fortement oxydées. Autrement dit, au-dessus d'une certaine concentration locale de produit d'oxydation (par exemple une concentration critique d'hydroperoxyde $[POOH]_C$), on retrouve localement le caractère auto-accélééré de l'oxydation du polypropylène sans stabilisant. D'un point de vue mathématique, un tel caractère est dominant quand le processus cinétique est non linéaire et donc très sensible aux conditions initiales [22]. Ce scénario est schématisé à la figure III-34 : une consommation homogène de stabilisant pendant la période d'induction suivie de la formation de microtaches (zones fortement oxydées) dont l'apparition est induite par une faible fluctuation de la concentration en stabilisant.

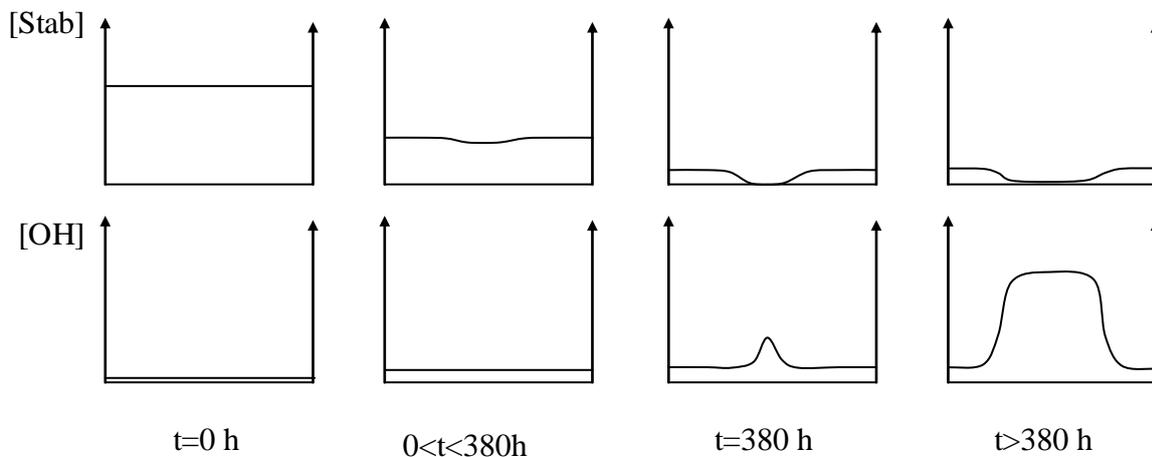


Figure III-T: Schématisation de la répartition de la concentration en stabilisant [Stab] et en produit d'oxydation [OH] au cours de l'exposition du PP à 70°C selon l'approche 2.

Comme il est représenté à la figure III-T, l'oxydation et la consommation de stabilisant s'effectuent d'une manière quasi homogène pendant la période d'induction ($t < 380$ h). Une faible fluctuation de la concentration en stabilisant quand celui-ci est globalement consommé a pour conséquence que l'oxydation s'auto-accélère localement en présentant les caractéristiques détaillées au chapitre précédent. Cette auto accélération locale de l'oxydation conduit alors à la formation de zones fortement oxydées.

7. CONCLUSION

Au delà d'une période d'induction de l'ordre de 380 h à 70°C, l'oxydation du PP stabilisé étudiée semble se dérouler selon le processus hétérogène imaginé par George [20]: des domaines fortement oxydés croissent de manière quasi isotrope à partir de « sites infectieux » en petit nombre.

il apparaît très nettement que le terme βw_p est largement dépendant de la température. En tenant compte de nos résultats expérimentaux, le paramètre βw_p dépend aussi du photovieillissement. Ces résultats indiqueraient que le terme βw_p donne plus de renseignement que w_e sur le processus de rupture et conforte donc l'approche proposée par Vu-Khan.

8. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Kamiya Y., Niki E. Aspect of Deg. And Stab. Of Polymers, chap. 3, pp 80-143 Ed. H.H.G. Jellinek Elsevier Csi. Publi. Compagny, Amsterdam, Oxford, N. Y. (1978).
- [2] Vu-Khan, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, **21**, 83-90 (1994).
- [3] Wise J., Gillen K.T., Clough R.L., Polym. Deg. Stab., **49**, 403-418 (1995).
- [4] Iring M., Laszlo-Hedvig S., Kelen T., Tüdös F., Füzes L., Samay G., Bodor G., J. Polym. Sci., Symp., **57**, 55-63 (1976).
- [5] Saito O., in The radiation Chemistry of Macromolecules, M. Dole (Ed.), Academic press, New York, Vol. 1, Chap 11, p. 223 (1972).
- [6] Gugumus F., Polym. Deg. Stab., **52**, 145-157 (1996).
- [7] Pabiot J., Verdu J., Polym. Eng. Sci., **31**, 31-38 (1981).
- [8] G.P. Cherepanov, Crack propagation in continuous media, J. Appl. Math. Mech. 31 (1967) 503-512.
- [9] J.R. Rice, A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks, J. Appl. Mech. 35 (1968) 379-386.
- [10] M.K.V. Chan and J.G. Williams, J-integral studies of crack initiation of a tough high density polyethylene, Int J Fract 23 (1983) 145-159.
- [11] J.D. Sumpter and C.E. Turner, Method for laboratory determination of J_{1C} , in Cracks and Fracture ASTM STP 601, ASTM Philadelphia, PA, 1976, 3-18.
- [12] P.C. Paris, H.A. Ernst and C.E. Turner, A J-integral approach to development of η -factors, Nuclear Regulatory Commission, 1978.
- [13] T.L. Anderson, Fracture Mechanics - Fundamentals and Applications (CRC Press, Boca Raton, 1995).
- [14] M.H. Sharobeam and J.D. Landes, The load separation criterion and methodology in ductile fracture mechanics, Int. J. Fract. 47 (1991) 81-104.
- [15] H.A. Ernst and P.C. Paris, Techniques of analysis of load-displacement records by J-integral methods, NUREG/CR-1222, Nuclear Regulatory Commission, 1980.
- [16] J.L. Chaboche and J. Lemaitre, Mechanics of solid materials (Cambridge University Press, 1990).
- [17] J.L. Chaboche, Thermodynamic formulation of constitutive equations and application to the viscoplasticity and viscoelasticity of metals and polymers, Int. J. Solids Struct. 34 (1997) 2239-2254.
- [18] C. G'Sell, S.L. Bai and J.M. Hiver, Polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends. Part 2: volume dilatation during plastic deformation under uniaxial tension, Polym. 45 (2004) 5785-5792.
- [19] N. Aït-Hocine and M. Nait-Abdelaziz, A new alternative method to evaluate the J-integral in the case of elastomers, Int. J. Fract. 124 (2003) 79-92.
- [20] George G.A., Celina M., Lerf C., Cash G., Weddell D., Macromol. Symp., **115**, 69-92 (1997).
- [21] Gisjman P., Hennekens, Vincent J., Polym. Deg. Stab., **39**, 271-277 (1993).
- [22] Nicolis G., Prigogine I., *Exploring Complexity : An introduction*, Verlag Munich (1989). Trad. française: *à la rencontre du complexe*, coll. Philosophie d'aujourd'hui, PUF, p. 212 (1992).

Chapitre I

1. Introduction	9
2. Les polymères semi-cristallins	10
2.1. Introduction.....	10
2.2. Les lamelles cristallines.....	10
2.3. Les spherulites	11
3. Déformation plastique des polymères	12
3.1. La formation de craquelures.....	12
3.2. Le cisaillement.....	12
3.3. Déformation plastique des polymères semi-cristallins.....	13
3.3.1. Déformation des spherulites.....	13
3.3.2. Déformation plastique des lamelles cristallines.....	16
3.3.2.a Maclage mécanique et transformation de phase.....	18
3.3.2.b Glissement cristallin.....	19
4. Mécanisme de rupture	22
4.1. Rupture fragile.....	22
4.1.1. Aspects phénoménologiques.....	22
4.1.2. Rupture en plasticité confinée.....	23
4.1.3. Modélisation de la craze.....	24
4.1.4. Critère de rupture.....	25
4.1.5. Influence de la masse molaire.....	26
4.2. Rupture ductile.....	30
4.2.1. Introduction.....	30
4.2.2. Déformation de la phase cristalline.....	31
4.2.3. Déformation de la phase amorphe.....	33
5. Transition ductile fragile du polypropylène	35
5.1. Sources de fragilisation.....	35
5.1.1. Conditions de sollicitation.....	35
5.1.2. Condition de cristallisation	35

5.1.3. Influence de la masse molaire.....	36
5.1.4. Discussion.....	38
5.2. Topologie de la phase amorphe interlamellaire.....	38
5.2.1. Etat fondu.....	38
5.2.2. Cristallisation depuis l'état fondu.....	40
5.2.3. Détermination expérimentale de la connexion interlamellaire.....	42
5.2.4. Approche théorique de la connexion interlamellaire.....	43
5.2.5. Conclusion.....	45
6. Transition ductile fragile induite par oxydation.....	45.
6.1. Mécanisme d'oxydation.....	45
6.1.1. Actes élémentaire.....	46
6.1.2. Cinétique de l'oxydation.....	50
6.2. Hétérogénéité de l'oxydation.....	50
6.2.1. Aspects phénoménologiques de l'hétérogénéité de l'oxydation.....	50
6.2.2. Approches de l'hétérogénéité.....	51
6.3. Fragilisation induite par oxydation.....	53
6.3.1. Introduction.....	53
6.3.2. Fragilisation « globale » Conséquences de la structure peau-cœur.....	54
6.3.3. Fragilisation « locale » Aspects phénoménologiques.....	54
6.3.4. Fragilisation « locale » Rôle des coupures de chaînes.....	55
7. Conclusion.....	56
8. Références bibliographiques.....	57

CHAPITRE I

Structure, morphologie, cristallisation et déformation plastique des polymères semi-cristallins**1. INTRODUCTION**

Nous tenterons en premier lieu d'élaborer notre réflexion à travers des allers et retours entre différentes échelles : macroscopique à partir de la mécanique, morphologique et macromoléculaire en utilisant les outils proposés par la physique et enfin l'échelle moléculaire correspondant aux modifications chimiques induites par l'oxydation.

La première partie consistera à définir les mécanismes responsables de la rupture fragile et de la rupture ductile. Les mécanismes de déformation propres aux polymères semi-cristallins tels que le polyéthylène ou le polypropylène seront rappelés.

D'une façon non conventionnelle pour un travail traitant de l'oxydation du polypropylène, nous nous attarderons dans une deuxième partie sur les causes pouvant conduire à un comportement fragile. A travers ces différents résultats de la littérature, nous tenterons de mieux cerner les paramètres gouvernant la transition ductile-fragile du polypropylène et en particulier l'influence de la masse molaire. Une étude spécifique portant sur la connexion interlamellaire sera proposée.

Nous effectuerons ensuite une revue sur les mécanismes d'oxydation et leurs conséquences sur les propriétés mécaniques. Cette partie détaillera tout d'abord les principaux mécanismes radicalaires identifiés lors de l'oxydation.

Nous traiterons enfin de la fragilisation du polypropylène et des relations permettant de relier quantitativement les processus d'oxydation et de fragilisation.

En conséquence de cette revue bibliographique, notre programme de recherche permettant de prédire la fragilisation induite par oxydation sera établi.

2. LES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS :

2.1. INTRODUCTION

Les polymères dont les chaînes macromoléculaires sont flexibles et de grandes régularités adoptent généralement une structure semi-cristalline. Au cours du refroidissement depuis l'état liquide, les chaînes se replient sur elles mêmes pour former des lamelles cristallines.

Celles-ci sont composées de l'empilement de segments de chaînes selon un réseau cristallin de plus forte densité que le polymère amorphe. En raison de la viscosité du polymère fondu et de la structure macromoléculaire, la cristallisation ne peut pas être totale : La structure obtenue en fin de refroidissement est constituée de la juxtaposition de lamelles cristallines et de zones amorphes.

2.2. LES LAMELLES CRISTALLINES :

La cristallisation des polymères procède généralement par repliements des chaînes, ceci pour des raisons d'ordre cinétique. A une même température, la croissance des cristaux constitués de chaînes repliées est beaucoup plus rapide que celle des cristaux à chaînes étendues. En effet, la configuration de la chaîne sous forme de pelote statistique à l'état fondu ne nécessite pas de nombreux réarrangements pour cristalliser sous forme repliée.

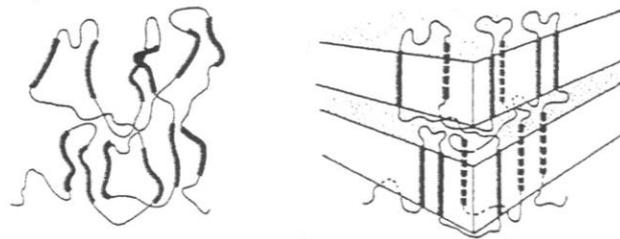


Figure I-1 : Schématisation de la cristallisation lamellaire par repliement de chaîne

Les chaînes font généralement un angle proche de 90° avec les surfaces des lamelles. Selon le type de polymère et les conditions de cristallisation, l'épaisseur des lamelles varie entre 5 à 50 nm, longueur et largeur pouvant atteindre l'échelle du micron.

La nature des repliements de chaînes à la surface des lamelles est encore assez mal connue [1].

Trois modèles ont été proposés :

- **le modèle à repliements irréguliers** dans lequel la chaîne se replie à la surface de la lamelle de façon aléatoire. Les boucles de repliements sont généralement lâches et peuvent s'entrecroiser.
- **le modèle à repliements réguliers** dans lequel la chaîne se replie à la surface de la lamelle pour former une boucle serrée et ré-entre en occupant le premier site voisin.

Le modèle de repliement régulier est favorisé par une cinétique de cristallisation lente, plus probable à faible surfusion. Lorsque la surface augmente, le mode de repliements des chaînes tend à évoluer vers un repliement de plus en plus irrégulier.

- **le modèle à chaînes étendues** ou 'micelles frangées' qui semble plutôt adapté à la description des morphologies obtenues après cristallisation sous haute pression, à basse température (proche de T_g) ou sous étirage à l'état solide.

Dans ce modèle les cristallites sont décrites comme étant des faisceaux de chaînes parallèles de tailles suffisamment, petites pour qu'une même chaîne participe à plusieurs cristaux et aux zones amorphes intermédiaires.

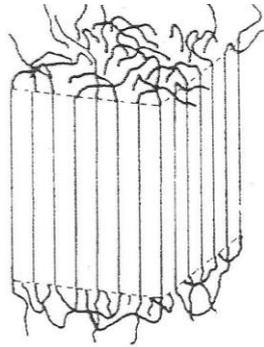


Figure I- 2 : Modèle à repliements irréguliers

2.3. LES SPHEROLITES

Les lamelles cristallines s'organisent en superstructures appelées sphérolites. Ces derniers sont constitués de longs rubans cristallins issus d'un germe central. Ceux-ci se ramifient progressivement au fur et à mesure que le rayon du sphérolite augmente. Les lamelles sont généralement disposées de façon radiale dans le sphérolite.

Entre les lamelles, se trouve la phase amorphe constituée de chaînes liantes assurant la cohésion du sphérolite.

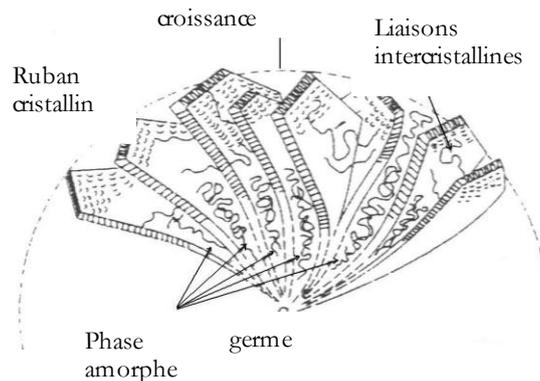


Figure I-5 : Représentation d'un sphérolite

3. DEFORMATION PLASTIQUE DES POLYMERES

Lors de leur déformation plastique, différents mécanismes permettant de dissiper de l'énergie peuvent être mis en jeu par le matériau, selon la nature du polymère et le mode de

sollicitation. Dans le cas de la traction, l'apparition de craquelures (crazes en anglais) a souvent été observée alors qu'en compression, un autre mécanisme est prépondérant : le cisaillement.

3.1. FORMATION DE GRAQUELURES :

La craquelure est un défaut qui s'amorce sur des sites de concentration de contrainte. Il y a apparition de petites fibrilles de quelques nanomètres de longueur séparées par des microvides. Elle se propage ensuite perpendiculairement à l'axe de sollicitation avec une croissance en épaisseur : les deux "lèvres" de la craquelure se séparent. Les fibrilles s'allongent, à diamètre constant (5-50 nm), par extraction de matière dans la "zone active"; on appelle "zone active", l'interface entre la craquelure et le matériau massif. Les fibrilles atteignent des taux de déformation très élevés et finalement rompent, provoquant la coalescence des microvides et la formation d'une fissure.

La création, la propagation et la rupture des craquelures dans les polymères amorphes ont été longuement étudiées par microscopie optique, électronique et par diffraction des RX [2].

3.2. DEFORMATION PAR CISAILLEMENT

Wu et Li [3-4] ont mis en évidence sur la surface du polystyrène l'existence de deux types de cisaillement à l'aide de la microscopie électronique à balayage :

- Le cisaillement localisé : il s'agit de bandes de 0,3 à 3 μm de largeur au sein desquelles le taux de déformation des molécules est très élevé. Les bandes s'intersectent à 80° en sollicitation uniaxiale. De plus, la propagation de ces bandes s'effectue à environ 40° par rapport à l'axe de sollicitation et à une vitesse élevée. De ce fait la contribution à la déformation plastique est assez faible. Favorisé par une vitesse de déformation élevée, ce type de cisaillement mène à une rupture fragile.
- Le cisaillement diffus : il s'agit de la juxtaposition de bandes fines (≈ 200 nm) et courtes qui constituent un réseau où les bandes se croisent à 90° . Le taux de déformation local est beaucoup plus faible mais la participation à la déformation non-élastique est plus élevée. La vitesse de propagation est cinq fois plus faible que pour le cisaillement localisé et la direction de propagation se situe à 45° de l'axe de sollicitation.

Durant ces quarante dernières années, la déformation plastique des polymères semi-cristallins a été essentiellement étudiée par la diffraction de RX. De part la nature de cette technique, les résultats ont fourni des renseignements concernant la seule phase cristalline et ont conduit à l'interprétation suivante : la plasticité dans les polymères semi-cristallins peut s'expliquer par du *cisaillement intralamellaire*. Il faut noter également que les auteurs ont souvent considéré la phase amorphe comme jouant un simple rôle de transfert de contrainte entre les différentes parties cristallines du polymère.

3.3. DEFORMATION PLASTIQUE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS :

Le but de ce paragraphe est de retracer l'état des connaissances sur la déformation plastique des polymères semi-cristallins à toutes les échelles : en allant de la déformation plastique des sphérolites à la déformation plastique du cristal. La majorité des résultats présentés ici sont issus d'expériences faites sur le polyéthylène (PE).

3.3.1. DEFORMATION DES SPHEROLITES :

Si l'échelle des lamelles cristallines est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, l'organisation supramoléculaire sous forme de sphérolite complexifie la compréhension des mécanismes de déformation. Le diamètre des sphérolites dépend fortement des conditions de cristallisation du polymère : il peut varier de quelques microns (refroidissement très rapide) à plusieurs centaines de micromètres (cristallisation isotherme à une température légèrement inférieure à la température de fusion). Le caractère fortement anisotrope d'un sphérolite, induit par l'orientation majoritairement radiale des lamelles qui le constituent, conduit à activer plusieurs mécanismes de déformation à l'échelle lamellaire.

De manière générale, dans un sphérolite, l'anisotropie cristalline se double d'une inhomogénéité due aux différentes orientations spatiales des lamelles par rapport à l'axe de sollicitation.

A partir des observations de Hay et Keller [5] sur des films de polyéthylène étirés en traction uniaxiale, Weynant et al. [6] ont analysé les mécanismes de déformation en traction uniaxiale de sphérolites du polybutène au moyen de la microscopie optique (donc à l'échelle du sphérolite, non des lamelles) et de la diffraction X aux grands angles (caractérisation structurale). L'interprétation que l'on peut déduire de leurs travaux sur la traction est la suivante :

◆ Après déformation homogène et réversible des zones amorphes intersphérolitiques, la déformation devient hétérogène et ses mécanismes touchent successivement diverses zones géographiques dans les sphérolites.

◆ La déformation intrasphérolitique démarre à partir du centre du sphérolite, dans les zones équatoriales. Les lamelles y sont perpendiculaires à la sollicitation. Le mécanisme de glissement interlamellaire est rapidement épuisé. C'est la séparation interlamellaire (phase amorphe) qui est alors favorisée. Pour des déformations importantes, les molécules liantes de la phase amorphe sont en extension ; le mécanisme est en compétition avec le glissement intralamellaire ; démarre alors la fragmentation des lamelles en blocs.

◆ Les lamelles des zones polaires sont parallèles à l'axe de sollicitation. En traction, séparation interlamellaire et glissement interlamellaire ne sont pas possibles. Le mécanisme principale dans ce cas semble être la fragmentation précoce des cristaux, préparée par le basculement des chaînes résultant de la compression latérale exercée sur les lamelles.

Malgré que ces observations soient faite dans l'espace direct, il n'y a pas de renseignements à l'échelle lamellaire à cause de la résolution du microscope optique. Les mécanismes de plasticité à l'échelle lamellaire énoncés par Weynant et al. [6] sont déduits d'une interprétation concernant la déformation des sphérolites.

MODELE DE SCHULTZ

Schultz [7] a proposé un modèle adapté pour la déformation d'un groupe de lamelles (donc de l'amorphe interlamellaire) dont l'orientation initiale fait un angle non nul avec la direction de traction uniaxiale. Ce modèle est un modèle à deux phases. Il s'appuie sur le fait que, dans une lamelle cristalline, les systèmes de glissement possibles ne seront sollicités que si la contrainte résolue dans le plan de glissement et dans la direction de glissement est maximale, d'où une réorientation des lamelles. Le modèle proposé par Schultz permet d'envisager les micromécanismes de déformation dans des sphérolites soumis à une déformation en traction, voire en cisaillement.

La phase amorphe étant caoutchoutique, elle ne participe pas à la plasticité du matériau. Sa contribution à la déformation est de type élastique : en début de déformation, séparation et glissements interlamellaires sont les plus actifs. [8-9] (figure I-7).

Trois étapes successives sont envisagées :

- La déformation plastique avant l'apparition de la striction. Ce stade implique différents modes élémentaires de déformation tels que le glissement cristallin, le maclage, la transformation de phase et la déformation de la phase amorphe. Leur principal effet est de faire basculer les chaînes à l'intérieur de la lamelle, avec une tendance à la réorientation dans la direction d'étirage.
- Dans la zone de striction, les lamelles se fragmentent en petits blocs qui se réarrangent sous forme de microfibrilles. Ces dernières s'organisent à leur tour en fibrilles connectées entre elles par des chaînes liantes. La propagation de la striction correspond au développement de cette structure fibrillaire à tout le matériau.
- Dans la structure fibrillaire, les fibrilles se déforment par glissement des microfibrilles les unes par rapport aux autres.

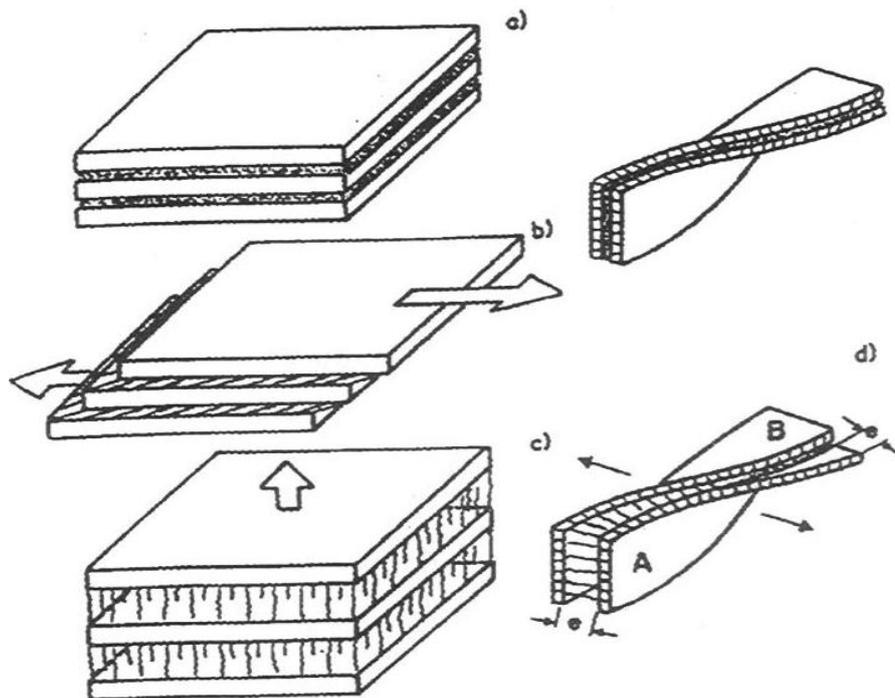


Figure I-7 : Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins a) Etat non déformée (3 lamelles cristallines et 2 couches amorphes). b) Glissement interlamellaire. c) Séparation interlamellaire. d) Cas des lamelles cristallines torsadées : séparation lamellaire en (A) et glissement interlamellaire en (B)

3.3.2. DEFORMATION PLASTIQUE DES LAMELLES CRISTALLINES

MODELE DE PETERLIN

Peterlin [8] a proposé à partir d'expériences de RX en 1971 un modèle de déformation plastique des monocristaux qu'il a étendu au cas des polymères semi-cristallins sans tenir compte du rôle de la phase amorphe dans la déformation. Les différentes étapes de la déformation plastique des monocristaux conduisant à la structure fibrillaire sont représentées sur la figure I-5.

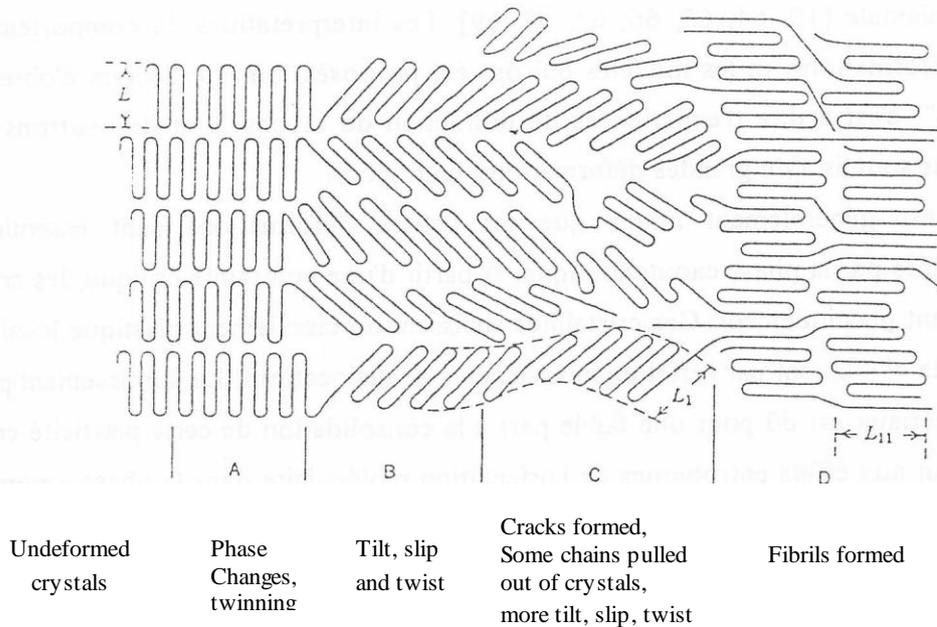


Figure I-5 : Transformation fibrillaire de Peterlin [8].

Dans ce modèle qualitatif bidimensionnel, l'unité de base de la structure est la lamelle cristalline à chaînes repliées. Au début de la déformation se produisent les mécanismes de type cristallographiques : glissement, maclage, transformation de phase (zones B et C sur la figure I-6). Leur principal effet est de faire basculer les chaînes à l'intérieur de la lamelle, avec une tendance à la réorientation dans la direction d'étirage. Cette orientation facilite la rupture de la lamelle en blocs cristallins plus petits, connectés par des molécules de liaisons (figure I-9).

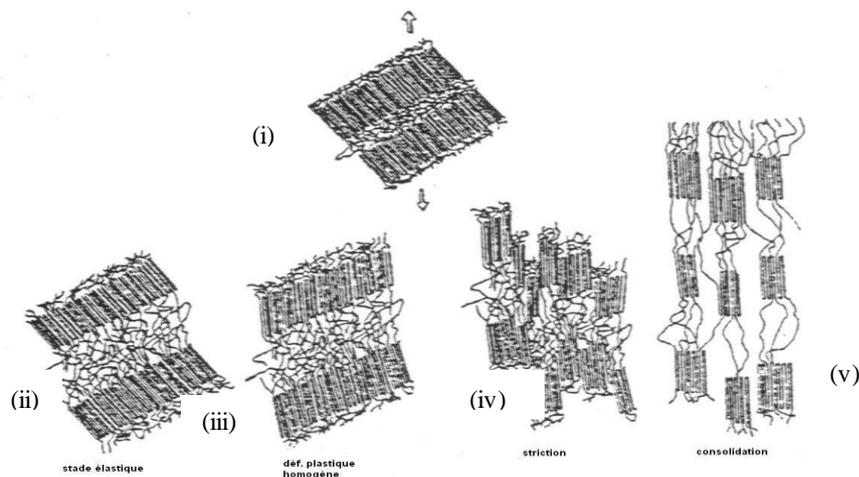


Figure I-9 : Déformation plastique par cisaillement. (i) mise en traction, (ii) glissement et séparation interlaminaire, (iii) basculement des chaînes, (iv) fragmentation des lamelles, (v) fibrillation[8].

Mais ce modèle ne prend pas en compte la cohabitation de deux phases, l'une amorphe, l'autre cristalline. Or, la phase amorphe contribue également à la déformation plastique. Pour y remédier, Petermann et al. [10-11] ont proposé une modification du modèle de Peterlin : la déformation se produirait à la fois selon des modes de glissement mais également par recristallisation de la phase amorphe étirée et par déchaussement ("pull-out") de chaînes entières des lamelles cristallines ("décristallisation"), suivie d'une orientation dans la direction d'étirage.

3.3.2.a Maclage mécanique et transformation de phase

Lorsque les cristaux sont défavorablement orientés pour glisser de façon coopérative, des transformations de phase cristalline peuvent intervenir. Pour des raisons de contraintes topologiques, ces transformations de phase auront tendance à créer des déformations de cisaillement dans les plans ne contenant pas l'axe des chaînes [12].

Maclage

Le maclage provoque dans les cristaux une orientation symétrique d'une partie du cristal par rapport à l'autre (figure I-10).

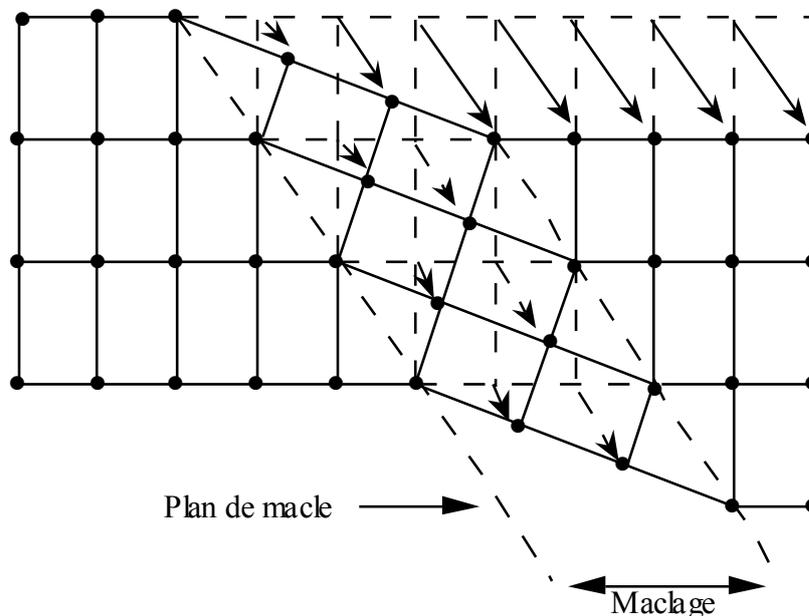


Figure I-10 : Maclage mécanique.

La partie maclée du cristal est une image miroir de la partie non maclée. Le plan de symétrie entre les deux parties du cristal est appelé le plan de macle.

La transformation de phase martensitique

Baptisée ainsi par analogie aux transformations observées dans les aciers, elle correspond à un changement de structure cristalline sous l'action de la déformation.

Tanaka et al. [13] ont observé pour la première fois ce type de transformation dans le cas du PE en faisant passer la structure d'une phase orthorhombique à une phase monoclinique, dès les premiers stades de la déformation. Cette transformation se trouve être réversible.

3.3.2.b Glissement cristallin :

Le glissement cristallin est de loin le mode de déformation plastique des cristaux de polymères le plus courant [14-15].

Un système de glissement est défini par un plan de glissement (hkl) et une direction de glissement [uvw] contenue dans le plan de glissement. Il peut avoir lieu lorsque la contrainte résolue sur le plan de cisaillement et dans la direction de glissement atteint une valeur critique τ_c .

Si σ est la contrainte appliquée, la contrainte résolue critique de cisaillement est calculée à l'aide de la relation de Schmid (figure I-11)

$$\tau_c = \sigma \cos \phi \cdot \cos \lambda$$

N : normale au plan de glissement
m : direction de glissement

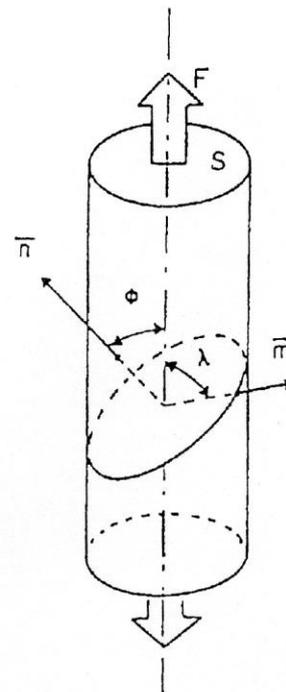


Figure I-11 : Scission résolue en traction uniaxiale

τ_c va dépendre fortement de l'orientation du cristal par rapport à l'axe de la contrainte. Certaines parties cristallines se déformeront donc plus rapidement que les autres, moins favorablement orientées [15].

**** Les systèmes de glissement possibles dans les polymères semi-cristallins***

Dans les métaux, la liaison métallique rend la cohésion du matériau identique dans les trois directions de l'espace. Par contre, dans les polymères la cohésion est forte le long des chaînes (liaisons covalentes), alors qu'elle est faible entre celles-ci (liaisons secondaires). En effet, dans les zones cristallines, les chaînes sont repliées. Les liaisons atomiques le long d'une chaîne sont de type covalent, avec une énergie très élevée (400 kJ/mole). En première approximation, on peut considérer qu'elles ne peuvent se rompre sous l'effet d'une contrainte mécanique [16]. La cohésion interchaîne est assurée par des liaisons faibles de type Van der Waals ou hydrogène.

Selon le type d'interaction, l'énergie de liaison type Van der Waals varie de 2 à 17 kJ/mole. Les liaisons hydrogène sont elles aussi d'origine électrostatique : elles s'établissent entre un atome d'hydrogène et un atome fortement électronégatif. L'énergie de liaison est de l'ordre de 40 kJ/mole.

Les interactions interchaînes ont donc une énergie très inférieure à celle des liaisons covalentes de la chaîne. De ce fait, dans les polymères, seuls sont potentiellement actifs les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes.

De manière générale, deux mécanismes de glissement ont été observés (figure I-12) :

- glissement dans la direction des chaînes ou glissement parallèle
- glissement perpendiculaire à la direction des chaînes ou glissement transverse

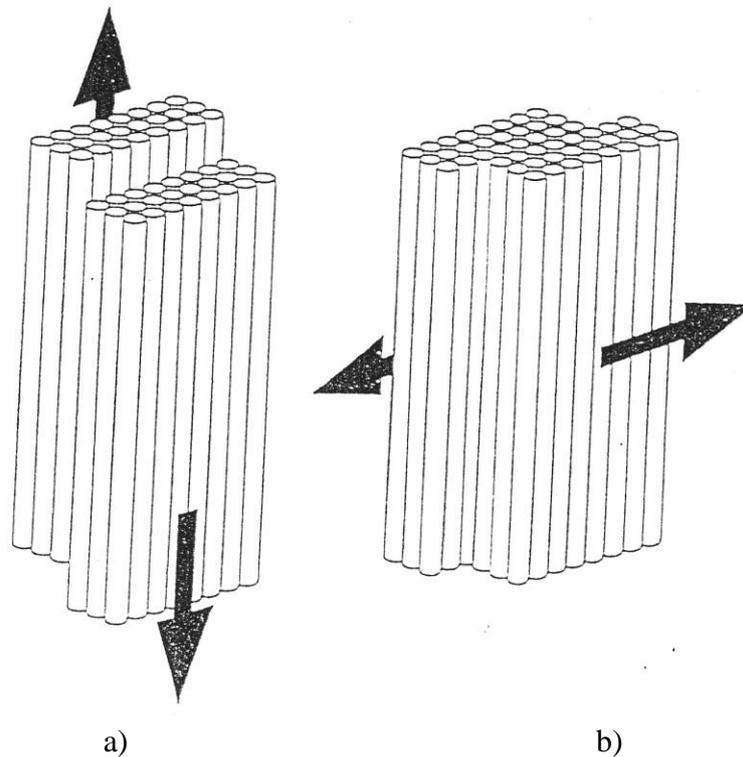


Figure I- 12 : Mécanismes de glissements a) parallèle b) transverse

Glissement parallèle :

Comme l'a proposé Young [17], le glissement de chaîne peut opérer de deux manières :

- soit par glissement homogène élémentaire ou "fine slip" sur un grand nombre de plans parallèles. Ce type de glissement conduit à une modification de l'angle entre l'axe des chaînes et la normale à la lamelle (figure I-13a). Il provient de la nucléation et de la propagation de dislocations dans la lamelle cristalline du polymère.
- soit par glissement hétérogène de grande amplitude ou "coarse slip" sur un nombre restreint de plans. Pour ce type de glissement, la direction de l'axe des chaînes et la normale à la lamelle restent sensiblement parallèles (figure I-13b). Il assimile ce mode de glissement à un glissement au niveau des interfaces défectueuses du cristal lamellaire.

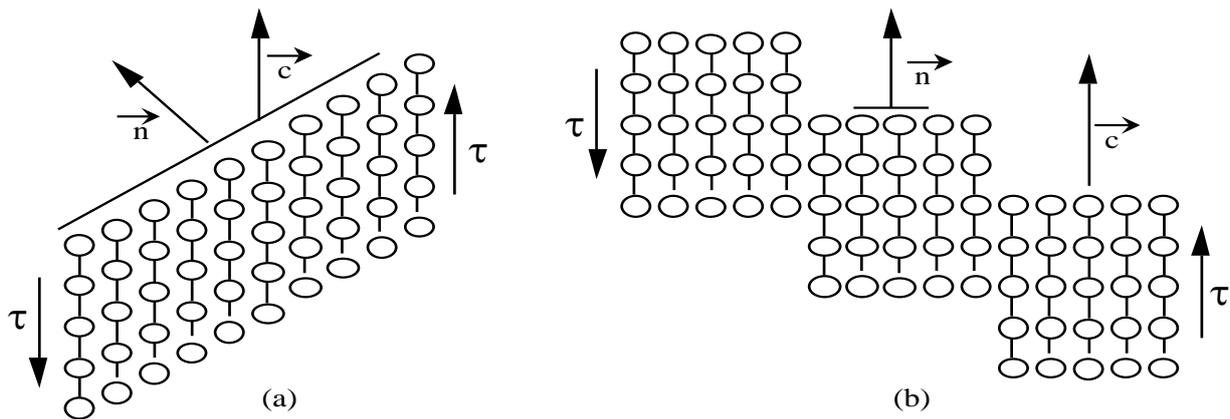


Figure I-13 : Représentation structurale des deux modes de glissement de chaîne (a) glissement homogène (fine slip), (b) glissement hétérogène (coarse slip)

L'étude en compression et en traction du polyéthylène haute densité (HDPE) orienté, a mis en évidence la prépondérance du glissement homogène élémentaire (fine slip) aux faibles déformations [17-18]. Cependant, le glissement hétérogène (ou coarse slip) devient de plus en plus important lorsque la déformation augmente. Ce dernier mécanisme est responsable de la fragmentation des lamelles cristallines et par suite, du phénomène d'instabilité plastique qui conduit à l'apparition de la striction [8].

Glissement transverse :

Ce glissement opère par translation des chaînes perpendiculairement à leur axe. Le repliement de chaînes à la surface des lamelles peut contribuer à la restriction du choix des plans de glissement [5].

4. Mécanismes de rupture

On s'intéressera ici aux relations complexes qui lient un état structural donné d'un polymère (que ce soit à l'échelle macromoléculaire ou à l'échelle morphologique) à ses propriétés à la rupture. La complexité de ces relations peut s'expliquer par le fait que, pour les polymères semi-cristallins plus particulièrement, il est difficile de définir, d'une part leur état initial, d'autre part l'ensemble des mécanismes qui conduisent à leur rupture. C'est pourquoi notre objectif se limitera à cerner les variables pertinentes qui doivent entrer en jeu dans la compréhension du phénomène de fragilisation.

Nous ferons tout d'abord une brève revue des mécanismes de rupture des polymères linéaires. Le cas des semi-cristallins sera abordé en s'arrêtant plus particulièrement sur les mécanismes de déformation mis en jeu.

D'une manière générale, la rupture d'un polymère résulte d'une compétition entre deux processus :

- 1) Une rupture fragile se caractérisant par le fait que la plasticité est confinée. Le comportement macroscopique avant rupture est alors linéaire. La localisation des déformations se traduit par l'apparition de craquelures ou « crazing ».
- 2) Une rupture ductile se caractérisant par une plasticité étendue. Cette dernière est liée au développement du cisaillement. La résistance à la rupture est ici ainsi fortement liée à la capacité de développement de la plasticité à partir de la concentration de contrainte initiale. Le comportement macroscopique est fortement non linéaire.

4.1. Rupture fragile

Historiquement, l'étude des mécanismes qui conduisent à la rupture fragile des polymères s'est essentiellement concentrée sur les polymères amorphes (PS, PMMA...) testés à des températures d'essai inférieures à leur température de transition vitreuse.

4.1.1. Aspects phénoménologiques

Un mécanisme spécifique de la rupture fragile a été mis en évidence : le craquelage ou *crazing* [19-20]. Le craquelage correspond à l'apparition de fibrilles de quelques nanomètres de diamètre (5-30 nm) reliant les deux lèvres de la fissure amorçant la rupture. Ces fibrilles sont en fait le résultat d'un phénomène de cavitation induit par un état de contrainte local de type hydrostatique résultant d'une concentration de contrainte initiale. Ce processus est en compétition avec une déformation ductile gouvernée par le cisaillement. La description phénoménologique du « crazing » a fait l'objet de nombreuses études [21] et semble bien établie : nous ne reviendrons pas en détail sur ce phénomène. Il apparaît que ce sont ces fibrilles, par leur rupture, qui provoquent la rupture macroscopique de la structure en question. Si l'on entend par rupture fragile l'absence de déformation plastique, le polymère présente au niveau des fibrilles un taux d'étirage λ_{crazes} très important. Pour le PS, par exemple, λ_{crazes} est proche du taux d'étirage maximal du réseau d'enchevêtrement λ_{max} [22]. Cependant, même si le seuil de plasticité est largement dépassé localement, le comportement macroscopique peut être considéré comme élastique : c'est l'hypothèse de plasticité confinée (figure I-14).

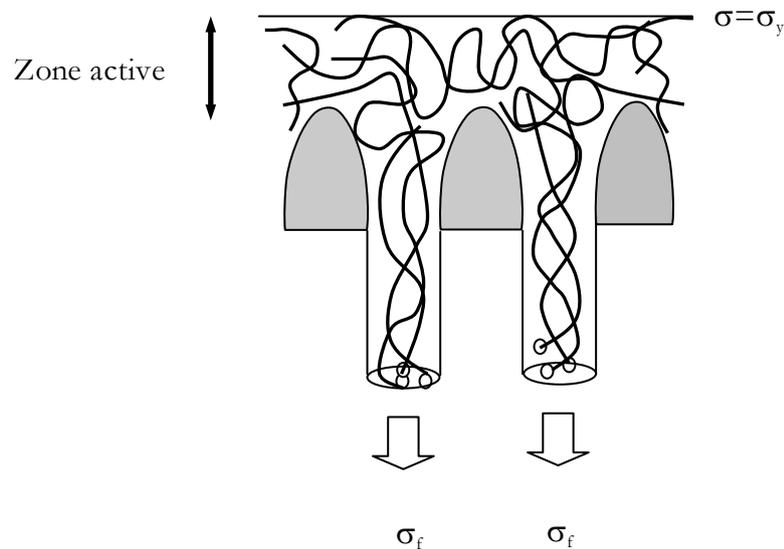


Figure I-14 : Schématisation d'une craze, σ_f la contrainte s'exerçant sur les fibrilles constituant la craze.

Ce n'est qu'au début des années 90 [23-24] que sont présentés des modèles quantitatifs permettant de relier des paramètres moléculaires (en particulier la densité d'enchevêtrement ν_e)

au taux de restitution d'énergie macroscopique G_C . Pour en saisir l'approche, nous allons décrire en trois étapes les relations nécessaires pour appréhender le modèle proposé par Brown et les hypothèses sur lesquelles il se fonde. Nous partirons pour cela des résultats présentés à l'Annexe 1 concernant la mécanique de la rupture en plasticité confinée.

4.1.2. Rupture en plasticité confinée

On modélise la « craze » par une zone de Dugdale-Barenblat [25] (voir Annexe 1) comme il est représenté à la figure I-15 :

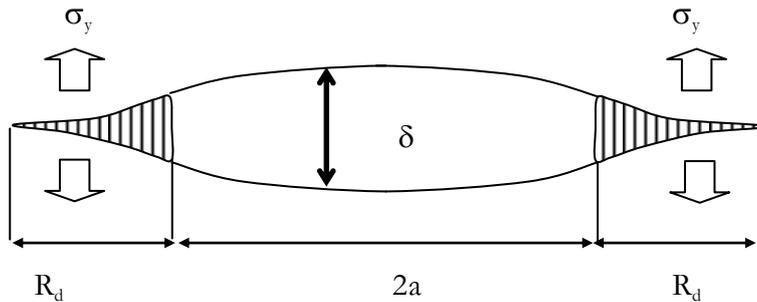


Figure I-15 : Modèle de Dugdale-Barenblat, $2a$ étant la longueur de fissure, δ étant l'ouverture de fissure et R_d la taille de zone plastifiée correspondant à la longueur de la craquelure.

Dans le cas où $\sigma \ll \sigma_y$, σ étant la contrainte uniforme à l'infini (i.e. macroscopique) et σ_y la contrainte au seuil d'écoulement, le développement limité de l'équation A1-10 de l'Annexe 1 conduit à :

$$R_d \approx \frac{\pi}{8} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad \text{Eq. I-1}$$

On remarque que la taille de la zone plastifiée R_d est très proche de la taille de la zone obtenue par le modèle d'Irwin s'appliquant aux conditions de contrainte plane (Eq. A1-18 de l'Annexe 1 en notant que $\frac{\pi}{8} \approx \frac{1}{\pi}$). Une fissure de longueur a , comportant une zone plastifiée R_d , se présente donc comme une fissure élastique fictive de longueur $a+R_d$. Connaissant maintenant l'allure du champ des contraintes σ_{ij} et des déplacements u_{ij} , l'ouverture de fissure δ se calcule facilement avec l'aide de l'équation I-1 pour donner l'équation I-2:

$$\delta = 2u_y \left(\theta = \pi \text{ et } r = R_d \right) \approx \frac{K_I^2}{E\sigma_y} \quad \text{Eq. I-2}$$

Comme $G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E}$ en contraintes planes, on obtient la relation suivante :

$$G_{IC} = \delta \sigma_y \quad \text{Eq. I-3}$$

On relie δ_c la largeur maximale de la craze avec δ l'ouverture de fissure (CTOD) via le taux d'étirage λ que subit le matériau constituant la craze par la relation suivante :

$$\delta = \delta_c \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) \quad \text{Eq. I-4}$$

D'où :

$$G_c = \delta_c \sigma_y \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) \quad \text{Eq. I-5}$$

Nous avons pour l'instant supposé que la contrainte d'interface entre la craze et le reste du matériau est proche de la contrainte au seuil d'écoulement du matériau, nous reviendrons par la suite sur ce dernier point. Cependant cette contrainte, que l'on nommera σ_d , peut être définie comme la contrainte nécessaire pour propager la craze et créer les fibrilles, elle sera considérée comme constante tout le long des lèvres de la craze. σ_d est fortement dépendante, en plus de la température et de la vitesse de sollicitation, de la densité d'enchevêtrements, v_e , et de la distance entre deux enchevêtrements consécutifs sur une chaîne, d_e [19]. Elle s'exprime par l'équation suivante :

$$\sigma_d = A \left(\Gamma_0 + \frac{v_e d_e U}{4} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. I-6}$$

avec A : facteur de front fortement dépendant de la température et de la vitesse de sollicitation

Γ_0 : tension de surface de Van der Waals

U : énergie nécessaire pour couper une chaîne

4.1.3. Modélisation de la craze

Si l'on considère que G_{IC} correspond à la rupture de la première fibrille (i.e. la plus étirée), l'existence d'une concentration de contrainte dans la zone plastifiée (ou dans la craze) responsable de la rupture de la fibrille est donc nécessaire. Brown [23] propose de modéliser cette zone par un matériau élastique anisotrope maintenu entre deux frontières infiniment rigides (figure I-16).

Ce modèle prend en compte l'existence de fibrilles reliant perpendiculairement les fibrilles principales (cross-tie fibrils) [26]: ces fibrilles transversales permettent de transférer les contraintes le long de la craquelure et donnent naissance au champ de contraintes décrit à la figure I-16.

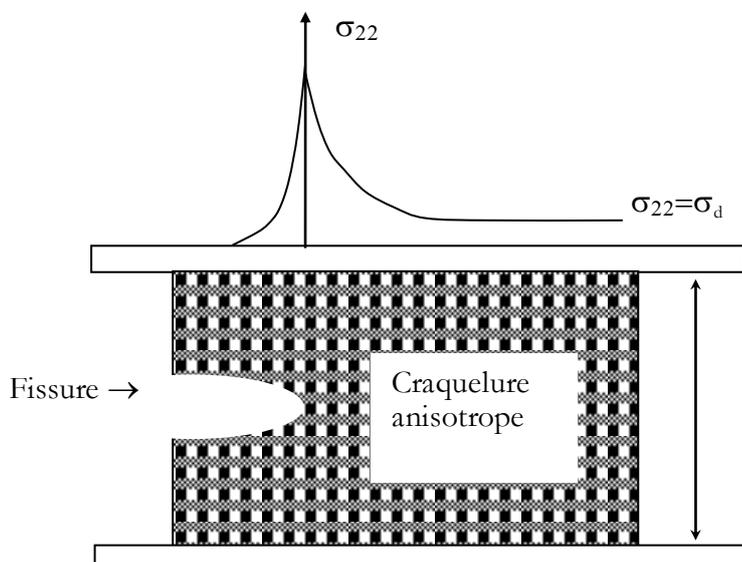


Figure I-16 : Modélisation mécanique de la zone plastique.

En introduisant un taux de restitution d'énergie local, g , et un facteur de concentration de contrainte local k_I et en analysant le champ de contrainte dans ce milieu anisotrope, on obtient une relation entre la contrainte maximale en tête de fissure, σ_f , et la largeur de la craze δ_C [23]:

$$\sigma_f = \lambda \sigma_d \left(\frac{\delta_C}{2\pi D} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\alpha} \right)^{1/4} \quad \text{Eq. I-7}$$

avec σ_d : contrainte d'interface propageant la craquelure « fibril draw stress »

α : facteur rendant compte de l'anisotropie de la « craze »

D : diamètre de la fibrille

Il nous reste enfin à relier G_{IC} à σ_f grâce aux équations I-4 et I-5 via δ_C , ce qui nous donne l'expression suivante :

$$G_C = \sigma_f^2 \frac{2\pi D}{\sigma_d \lambda^2} \alpha^{1/2} \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad \text{Eq. I-8}$$

4.1.4. Critère de rupture

Il nous reste à relier la contrainte σ_f au mécanisme de rupture d'une fibrille. Dans le cas de la rupture de chaîne, σ_f est proportionnelle à la densité surfacique de chaînes enchevêtrées, Σ , et de la force pour casser une chaîne (ou pour désenchevêtrer), f_s :

$$\sigma_f = \Sigma f_s \lambda = \frac{v_e d_e}{2} f_s \lambda \quad \text{Eq. I-9}$$

On en déduit alors une relation directe entre le taux de restitution d'énergie G_C et la densité surfacique de chaînes enchevêtrées grâce aux équations I-8 et I-9. Cette relation a permis à Brown, pour le PMMA, d'estimer f_s à une valeur tout à fait cohérente de $3,5 \cdot 10^{-9}$ N [23]. D'une façon plus générale, on retiendra l'expression suivante :

$$G_C \propto \frac{\Sigma^2 f_s^2}{\sigma_d} \quad \text{Eq. I-10}$$

La relation I-10 s'applique donc dans les cas de l'amorçage de la fissure dans un plan en plasticité confinée en faisant l'hypothèse que la rupture des fibrilles s'effectue par coupures de chaînes.

La rupture de fibrilles peut aussi intervenir dans le cas où les enchevêtrements, qui assurent la cohésion du réseau, disparaissent. En effet, lorsqu'une chaîne est soumise à une force résultant d'un champ de contrainte, elle est susceptible de se dégager du « tube » constitué par les chaînes voisines [27] : il y a reptation forcée de la chaîne (« pull out ») et donc diminution locale de la densité d'enchevêtrements. Les conditions et la cinétique de cette reptation forcée ne sont cependant pas parfaitement connues. Pour prendre en compte le temps dans la modélisation du processus de rupture par désenchevêtrement, un coefficient de friction intermoléculaire doit être introduit [28].

Peut-on appliquer cette approche dans le cas des polymères semi-cristallins ? Si oui, elle s'appliquera de toute façon à une rupture fragile, c'est-à-dire lorsqu'ils seront sollicités à faible température (inférieure à la température de transition vitreuse) ou à vitesse très élevée. Des mesures de K_{IC} du PP pour des vitesses supérieures à 2 m/s ont confirmé quantitativement la modélisation proposée par H. R. Brown (eq. I- 8) [29].

Gensler estime que la relation $K_{IC} \propto v_e^{1/2}$ est valable pour de très nombreux polymères amorphes ou semi-cristallins [30]. Cette approche se base sur la présence d'une craquelure unique lors de sa rupture fragile, les fibrilles étant de même ordre de grandeur que dans les polymères amorphes. On remarquera ici qu'en dehors de σ_d prise égale à la contrainte au seuil σ_y , la structure cristalline n'est pas prise en compte : c'est donc la phase amorphe qui est censée déterminer les valeurs de ténacité.

Une autre forme de crazing a été mise en évidence dans les semi-cristallins : les diamètres des fibrilles sont alors de l'ordre du μm . Ce « macrocrazing » se produit pour des vitesses de sollicitation très faibles à des températures fortement supérieures à T_g [23].

4.1.5. Influence de la masse molaire

Regardons maintenant l'influence de la masse molaire sur la ténacité des polymères amorphes. La figure I-18 illustre la variation de G_{IC} en fonction de la masse molaire pour le PS. On peut distinguer trois domaines :

* **Domaine I** : $M < M_C$, où M_C est la masse molaire critique bien connue des rhéologues pour lequel la viscosité newtonienne η_0 est liée à la masse molaire par une loi puissance :

$$\eta_0 = KM^\alpha \quad \text{Eq. I-11}$$

où $\alpha < 1$ pour $M < M_C$ et $\alpha = 3,4$ pour $M > M_C$

M_C correspond au seuil au-delà duquel les chaînes deviennent capables de s'enchevêtrer et où le matériau acquiert une structure de réseau topologique qui va permettre l'étirage des chaînes sans lequel il n'y a pas de déformation plastique. Pour $M < M_C$, la ténacité ne sera reliée qu'à la contribution, comparativement très faible, des forces de Van der Waals (G_{IC} est inférieure à 1 J/m^2 au point que l'on pourra le considérer comme nul).

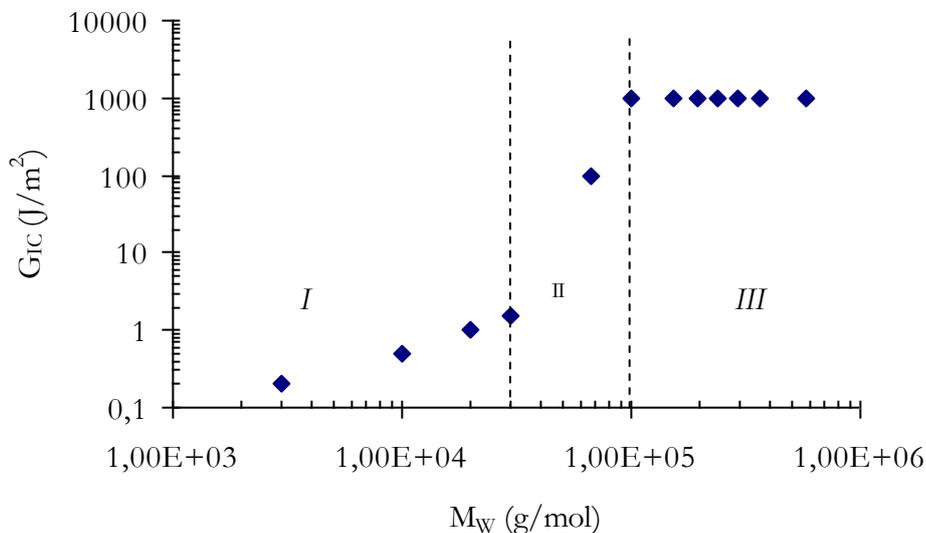


Figure I-17 : Variation de G_{IC} en fonction de la masse molaire pour le PS (♦) [31].

* **Domaine III** : Pour $M > 20M_C$, on peut considérer que les chaînes constituent un réseau d'enchevêtrement idéal, la concentration en défauts que sont les extrémités de chaînes devenant négligeable. G_{IC} devient alors indépendant de la masse molaire et prend une valeur $G_{IC\infty}$ caractéristique de la structure chimique du polymère par exemple $G_{IC\infty} = 1 \text{ kJ/m}^2$ dans le cas du PS (Figure I-17).

* **Domaine II** : C'est le domaine de transition entre le domaine I et le domaine III. La densité d'enchevêtrement ν_e passe progressivement de 0 à M_e^{-1} où M_e est la masse molaire entre nœuds dont on sait qu'elle est indépendante de la longueur des chaînes. Wu a proposé que cette masse molaire entre enchevêtrements ne serait dépendante que de la tortuosité des chaînes, on aurait [32]:

$$N_e = 3C_\infty^2 \quad \text{Eq. I-12}$$

où N_e est le nombre de segments capables dont la rotation est possible dans la chaîne élastiquement active entre deux enchevêtrements avec $N_e = hM_e/m$ où m est la masse molaire du motif monomère et h le nombre de segments capables de rotation dans le motif monomère. C_∞ est le rapport caractéristique de la chaîne, qui décrit sa flexibilité statique, c'est-à-dire sa tortuosité.

La question qui se pose ici est la suivante : Comment rendre compte quantitativement des variations des propriétés de ténacité (en l'occurrence G_{IC}) avec M dans la domaine II sachant qu'en première approche, la densité d'enchevêtrement ν_e est considérée constante dès lors que $M > M_C$?

Pour rendre compte de cette dépendance, Kramer propose d'introduire une correction de la densité surfacique d'enchevêtrements en introduisant un paramètre q correspondant à la fraction d'enchevêtrements mécaniquement actifs au niveau de la craquelure [21], q étant de l'ordre de 0,6 pour le PMMA à température ambiante :

$$\Sigma_{\text{eff}} = q\Sigma \left[1 - \left(\frac{M_e}{qM_n} \right) \right] \quad \text{Eq. I-13}$$

Cette relation nous permet de rendre compte de l'influence des fins de chaînes dans un réseau considéré comme parfait. Cette correction donne accès à l'évolution de G_{IC} par :

$$G_{IC} = G_{IC\infty} \left(1 - \frac{M_e}{qM_n} \right)^2 \quad \text{Eq. I-14}$$

On précisera bien cependant que le facteur $\left(1 - \frac{M_e}{qM_n} \right)$, correspondant à la correction de la densité d'enchevêtrements d'un réseau parfait par la présence de bouts de chaînes, n'est pas justifiable d'un point de vue strictement topologique. Considérons un réseau imparfait représenté par la figure I-18 :

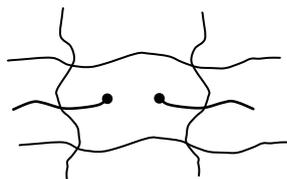


Figure I-18 : Influence des extrémités de chaînes sur la densité d'enchevêtrements

A partir de la densité d'enchevêtrements du réseau imparfait v , il faut $1/M_n$ jonctions de chaîne pour parvenir à un réseau d'enchevêtrements parfait présentant une densité d'enchevêtrements $1/M_e$.

On a alors

$$\frac{1}{M_e} = v + \frac{1}{M_n} \quad \text{Eq. I-15}$$

D'où

$$v = \frac{1}{M_e} \left(1 - \frac{M_e}{M_n} \right) \quad \text{Eq. I-16}$$

On en déduit alors que le paramètre q est, topologiquement parlant, égal à l'unité. Cependant d'une façon générale dans la littérature, la valeur de q est fixée à 0,5 permettant d'obtenir une densité d'enchevêtrements nulle pour $M = M_C = 2M_e$.

L'équation I- 13 permet de prédire l'évolution du CTOD δ en fonction de la masse molaire en nombre :

$$\delta = \delta_\infty \left(1 - \frac{M_e}{qM_n} \right)^2 \quad \text{Eq. I-17}$$

Hui et Kramer [33] ont trouvé une bonne corrélation entre la relation ci-dessus (Eq. I- 17) et les résultats expérimentaux de Döll [20]. Cependant ces auteurs n'utilisent pas la relation entre G_{IC} et la masse molaire (Eq. I-14).

Les variations de G_{IC} en fonction de la masse molaire déduites de l'équation I-14 sont confrontées aux mesures expérimentales sur la figure I-19. On a utilisé ici deux valeurs pour le paramètre q : 0,5 habituellement proposé par la littérature et 1 selon le raisonnement présenté ci-dessus, $G_{IC\infty}$ étant fixé à 1 KJ/m² et M_e à 17500 g/mol [34]. On note que les variations prédites ne parviennent pas à rendre compte de la brusque décroissance de G_{IC} en dessous d'une masse molaire correspondante à la frontière du domaine II et du domaine III. Selon H. Brown [29], une meilleure estimation de l'effet de la masse molaire demanderait une meilleure connaissance de la force nécessaire au désenchevêtrement d'une chaîne en fonction de sa masse molaire, autrement dit de sa longueur. Pour cela une meilleure connaissance des mécanismes de rupture des fibrilles est nécessaire.

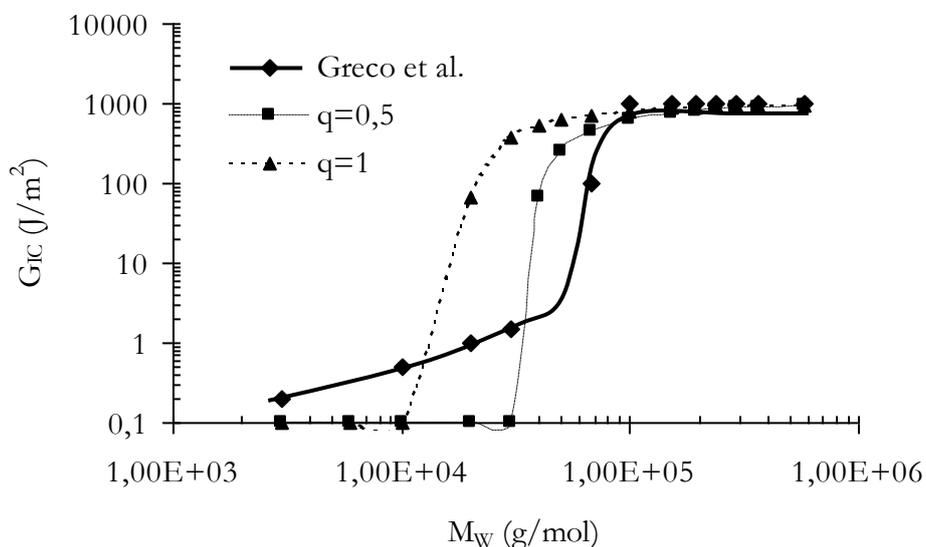


Figure I-19 : Variation de G_{IC} en fonction de la masse molaire pour le PS : (♦) Mesures expérimentales selon Greco et al. [31], (▲) selon l'équation I- 14 pour $q=0,5$ et (■) selon l'équation I- 14 pour $q=1$

Au début de ce paragraphe, la rupture fragile par « crazing » a été décrite comme un phénomène en compétition avec une déformation ductile gouvernée par le cisaillement. En gardant les paramètres (t , T) constants, différents facteurs permettent de favoriser le premier mécanisme par rapport au second : si la densité d'enchevêtrement, ν_e , augmente, la contrainte de propagation de la craze, σ_d , augmente parallèlement. C'est le rapport σ_d/σ_y qui gouvernera l'activation de la plasticité lors de la rupture [21]. On en conclura que les polymères fortement enchevêtrés subiront un cisaillement pour des températures inférieures à T_g alors que les polymères faiblement enchevêtrés subiront un crazing. Puisque Wu a montré que la densité d'enchevêtrement était une fonction croissante de la tortuosité des chaînes (Eq. I-12), c'est en définitive cette dernière (essentiellement liée à l'écart énergétique entre les différentes conformations de la chaîne), qui est le paramètre structural fondamental gouvernant le comportement à la rupture.

Cependant, pour un polymère donné, l'influence de la masse molaire sur les propriétés mécaniques (ici G_{IC}) ne semble pas très claire, en particulier le fait que G_{IC} diminue d'une façon catastrophique lorsque $M < 20M_C$.

4.2. Rupture ductile

4.2.1. Introduction

Si la rupture ductile se caractérise par l'étendue de la plasticité, la résistance à la rupture est alors essentiellement gouvernée par le fait que le matériau dissipe l'énergie en se déformant d'une manière irréversible. Les hypothèses de plasticité confinée et le formalisme correspondant (Eq. I-1 et I-3) ne sont donc plus valables. Cette plasticité se rencontre en particulier dans les polymères semi-cristallins dont la phase amorphe est à l'état caoutchoutique à température ambiante, la rigidité étant essentiellement due à la phase cristalline. La fissure provoquant la rupture se propage dans une zone ayant subi un étirage fortement anisotrope (fibrillar shear deformation zones ou DZs), les mécanismes de rupture dans de telles zones ne sont pas encore clairement mis en évidence [35].

Une diminution de la résistance à la rupture apparaît en première approche comme une conséquence de la réduction du volume plastifié. On peut alors affirmer que la résistance à la rupture ductile est pilotée par les mécanismes de déformation du polymère. Nous ferons donc une brève revue des changements microstructuraux susceptibles de se produire et des variables qui y sont associées. Il ne sera traité ici que des polymères semi-cristallins pour des températures supérieures à leur T_g et plus particulièrement du polypropylène isotactique (iPP), le polymère de notre étude, et du polyéthylène haute densité (PEhd), ce dernier ayant fait l'objet de nombreuses études [36].

De par la nature composite des polymères semi-cristallins, il est difficile de relier une variable structurale et une propriété mécanique pour une température et une vitesse de sollicitation données et cela pour deux raisons :

- i) Les variables structurales sont nombreuses et interdépendantes. Les plus généralement retenues sont les masses molaires (M_n et/ou M_w) [37-38], la densité d'enchevêtrements [39], la nature de la phase amorphe [40-41], le taux de cristallinité, l'épaisseur et la nature des lamelles cristallines [42], le diamètre des sphérolites, la nature des frontières intersphérolitiques [43]. Ces variables peuvent être classées en deux groupes : celui relevant de l'aspect proprement macromoléculaire et celui relevant de la structure cristalline elle-même. Outre la diversité de ces variables, c'est leur interdépendance qui complexifie le problème, en particulier entre la masse molaire et le taux de cristallinité. Cependant, en contrôlant la cinétique de cristallisation, Mandelkern propose d'isoler une variable donnée (la cristallinité en l'occurrence) et de suivre son influence sur une propriété mécanique spécifique [44].
- ii) Les propriétés mécaniques majoritairement étudiées dans la littérature sont déterminées en traction uniaxiale. Ce type de sollicitation, apparemment le plus simple, introduit cependant des complications si l'on désire accéder finement à une propriété intrinsèque au polymère. En effet l'état de contrainte développé dans le matériau lors d'un essai de traction induit pour des grandes déformations un phénomène de cavitation appelé microstriction (micronecking) [45]. Ce dernier phénomène a conduit Argon et al. à réaliser des essais de compression en déformations planes ne présentant pas de microstriction : ces auteurs en déduisent que cette cavitation correspond à un artefact de l'essai de traction uniaxiale [36]. Une autre méthode consiste à solliciter le polymère en cisaillement simple [46].

Malgré les réserves présentées ci-dessus, il devrait être cependant possible statistiquement de relier une variable microstructurale ou un mécanisme qui est associé à une propriété déterminée par traction uniaxiale. Pour cela, nous décrirons d'abord les différents mécanismes de déformation.

4.2.2. Déformation de la phase cristalline

Nous commencerons par une brève revue de la morphologie cristalline du iPP puis nous analyserons les mécanismes de déformations plastiques liées à cette phase cristalline. La stéréorégularité du polypropylène étudié ici lui permet en effet de s'organiser partiellement en cristaux. L'architecture complexe de la phase cristalline peut être appréhendée à deux échelles différentes :

Une morphologie de type lamellaire constituée de chaînes alignées ou repliées sur elles-mêmes, la cohésion étant assurée par des liaisons de Van der Waals, l'épaisseur de ces lamelles ou cristallites étant d'une dizaine de nanomètres. Sans être exhaustif, les outils d'investigation à ce niveau sont la diffraction des électrons (MET) [47-48-49], la diffraction des rayons X (SAXS et WAXS)[50-51], la diffusion de neutrons (SANS)[52] et plus récemment la microscopie à force atomique (AFM) [53].

Une structure sphérolitique constituée par un arrangement spatial des lamelles cristallines, le diamètre des sphérolites pouvant varier de quelques microns à quelques centaines de microns selon les conditions de cristallisation. L'outil permettant de mettre en évidence cette superstructure est classiquement la microscopie optique et électronique après traitement chimique adéquat.

La structure cristalline se présente principalement sous trois formes appelées α , β et γ . La phase α a été mise en évidence par Natta et Corradini [54] et se caractérise par son organisation de type monoclinique dont les paramètres de maille sont $a= 6,65 \text{ \AA}$, $b=20,96 \text{ \AA}$ $c= 6,5 \text{ \AA}$ et

$\beta=98,5^\circ$. La phase β pouvant apparaître sous certaines conditions de pression et de cisaillement lors de la mise en œuvre ou grâce à des agents nucléants spécifiques, constitue un exemple de structure cristalline frustrée, les paramètres de maille de cette structure n'ont été établis que récemment : ils ont pour valeurs $a=b=11,01 \text{ \AA}$ et $c=6,5 \text{ \AA}$ [55]. La phase γ , très rarement rencontrée, présente une structure triclinique dont les paramètres de maille sont $a=6,55 \text{ \AA}$, $b=21,57 \text{ \AA}$ $c=6,55 \text{ \AA}$ $\alpha=97,4^\circ$, $\beta=98,9^\circ$ et $\gamma=97,4^\circ$ dans laquelle on peut aussi distinguer une sous-structure orthorhombique de paramètres $a=8,54 \text{ \AA}$, $b=9,93 \text{ \AA}$ et $c=42,41 \text{ \AA}$.

Lors de la cristallisation, la naissance de ces structures cristallines s'effectue à partir de centres de nucléation (cette germination est habituellement attribuée à une impureté). La direction de croissance des cristallites est alors parallèle à la direction radiale du sphérolite en cours de constitution et perpendiculaire à l'axe c correspondant à l'orientation principale des chaînes. Cependant il faut noter que ces mécanismes ont été déterminés pour des cristallisations à partir de polymères en solution et non à partir de l'état fondu, nous reviendrons plus loin sur ce dernier point.

Contrairement à la phase β , la phase α qui nous intéresse a la spécificité de présenter un phénomène de branchement lamellaire, la figure I-20 propose une représentation tridimensionnelle de cette structure. Ce phénomène de branchement se manifeste pour toutes les conditions de cristallisation ce qui conduit à affirmer qu'il constitue une propriété intrinsèque au polypropylène isotactique [56].

Comme il est représenté par le schéma de la figure I-20, ces branchements conduisent à deux orientations principales des lamelles (ou cristallites) lors de la croissance des sphérolites : dans un premier cas la croissance s'effectue selon l'axe radial du sphérolite et dans un second cas la croissance s'effectue perpendiculairement à l'axe dans les interstices laissés par les cristallites issues du premier cas.

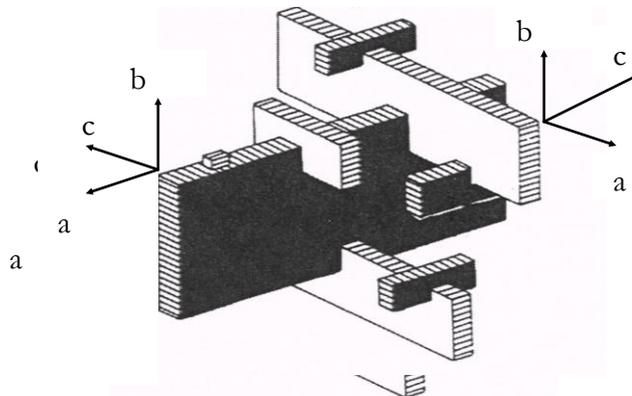


Figure I-20 : Représentation tridimensionnelle de la morphologie de type α [56].

L'étude des mécanismes de déformation de la phase cristalline consiste en l'identification des modifications que subissent les cristallites lors de la déformation. Une littérature abondante existe sur ces mécanismes [36-57-58]. Cependant cette littérature concerne essentiellement le polyéthylène et très peu le polypropylène [59-60].

Il apparaît que la plasticité est fortement liée au cisaillement intralamellaire. Les plans de glissements possibles ne pouvant pas croiser la direction des chaînes (une liaison covalente étant plus forte qu'une liaison de Van der Waals), deux directions de glissement ont été identifiées : le long de l'axe des chaînes (chain slip) et perpendiculairement à celui-ci (transverse slip). Pour le iPP, la valeur de contrainte de cisaillement critique (τ_c) pour activer ce

type de glissement a été évaluée à 22,6 MPa par Bartczak et Galeski en utilisant le critère de Coulomb [51]. Cette déformation par glissements est souvent assimilée aux mouvements de type dislocation bien connus dans les métaux. Il faut cependant signaler que ces mécanismes ont été mis en évidence en traction uniaxiale. En compression ou en cisaillement, le mécanisme de cisaillement intralamellaire n'a pas été mis en évidence [59].

La répartition spatiale des glissements intralamellaires le long d'une cristallite peut s'effectuer selon deux modes : une répartition homogène et une répartition hétérogène [61]. Dans le cas du PE, le premier mode correspondrait plutôt à des faibles déformations et serait responsable d'un premier seuil et le second à des déformations plus importantes correspondant à un deuxième seuil [62]. Pour le iPP, une température de sollicitation supérieure à 60°C favoriserait le mode homogène [60].

Dans le cas du α -iPP, la présence des lamelles tangentielles complexifie les mécanismes de déformation. En effet le cisaillement d'une lamelle radiale doit s'accompagner d'une déformation de la lamelle tangentielle voisine. Cependant le plan de glissement préférentiel d'une lamelle radiale ne sera pas le plan de glissement préférentiel de la plus proche lamelle tangentielle : on s'aperçoit ici du rôle de verrou des lamelles tangentielles dans le processus de propagation du cisaillement, le transfert des contraintes entre deux cristallites radiales n'étant possible qu'à travers la phase amorphe située entre deux lamelles tangentielles. On reliera ce raisonnement au fait que le β iPP est moins résistant au cisaillement (et donc plus ductile) que le α -iPP : les lamelles étant uniquement radiales, la coopérativité des mouvements correspondant aux plans de glissement cristallins est facilitée [46]. Une autre conséquence de la présence des lamelles tangentielles pour le α -iPP est le confinement de la phase amorphe qui pourrait expliquer la tendance à la cavitation interlamellaire lors de la déformation [35].

On conclura que :

- 1) La plasticité est associée à une activation de plans de glissements préférentiels.
- 2) La morphologie lamellaire conduit à une forte hétérogénéité des déformations.
- 3) La présence des lamelles tangentielles caractéristique du α iPP conduit à solliciter fortement la phase amorphe.
- 4) Pour activer les mécanismes de déformation de la phase cristalline, la phase amorphe doit transmettre les efforts entre les cristallites. La déformation de la phase cristalline doit donc être intimement liée à la déformation de la phase amorphe : les propriétés de cette dernière sont alors fondamentales pour l'apparition de la ductilité.

On remarquera que ces deux derniers points ne favorisent pas le développement de la plasticité à une échelle macroscopique. Regardons maintenant plus précisément les modes de sollicitation de la phase amorphe interlamellaire.

4.2.3. Déformation de la phase amorphe

Pour des faibles déformations ($\varepsilon < 5\%$), la partie linéaire de la courbe correspond à la mise sous tension du polymère, on l'attribuera à la déformation de la phase amorphe interlamellaire : le polymère étant à l'état caoutchoutique, il est logique que cette phase se déforme prioritairement. Mises en évidence par des études par SAXS et WAXS, des évolutions de la structure cristalline au cours de la sollicitation ont permis d'isoler trois mécanismes de déformation de la phase interlamellaire [63-61]. La phase amorphe peut être cisailée, tractionnée ou comprimée, on modélise ces différents modes de sollicitation par la figure I-22. La structure des cristallites en ruban pivotant sur lui-même conduit à ces deux modes de sollicitation (figure I-21). L'activation de l'un des mécanismes dépend essentiellement de l'orientation des cristallites par

rapport à l'axe principal de sollicitation défini macroscopiquement et des contraintes induites par les cristallites voisines. A chaque mode correspond un temps de relaxation différent [64].

* Cisaillement interlamellaire

La diminution de la longue période, L , conduit à penser que la phase amorphe subit un cisaillement dans une direction parallèle à la surface des cristallites [61]. Ce phénomène étant réversible, il a été attribué au caractère caoutchoutique de cette phase amorphe. Les interactions avec les cristallites voisins ^{Lamelles} sent à une réorganisation par un glissement et une rotation des lamelles cristallines.

Bartzak et al. [65] se sont attachés à étudier spécifiquement l'évolution de la composante amorphe du PEHD sous compression en déformation plane afin d'éviter les artefacts induits par une sollicitation de traction. En utilisant une déconvolution du spectre obtenu par diffraction des RX, et une procédure permettant de distinguer les pics d'origine cristalline, ces auteurs ont mis en évidence l'existence de domaines où la phase amorphe est orientée sous forme d'une structure pseudo hexagonale, la direction des chaînes coïncidant avec la direction de l'écoulement. Le fait que les mécanismes soient fortement corrélés avec les mécanismes de déformation d'origine cristalline conduit les auteurs à conclure que les deux phases sont intimement connectées.

* Séparation interlamellaire

Ce mode de sollicitation de la phase amorphe activé lors d'une traction uniaxiale a été proposé pour expliquer l'augmentation de la longue période déterminée par SAXS au cours de la déformation [63]. Ce mécanisme doit être dépendant du nombre et de la distribution des connections interlamellaires et de la largeur des cristallites. L'augmentation de la distance interlamellaire conduit à une variation de densité de la phase amorphe et donc à un phénomène de cavitation se traduisant par un blanchiment du polymère [36]. Le fait que ce processus soit largement réversible indique qu'il est gouverné par le comportement caoutchoutique de la phase amorphe. Clark a proposé que les lamelles cristallines puissent fléchir entre les ponts constitués par des molécules liens tendues [66]. Cependant, sachant que la force pour extraire une chaîne de la cristallite est inférieure à la force nécessaire pour casser une chaîne, on peut penser que la séparation interlamellaire est en fait un mécanisme d'extraction des chaînes (on reviendra ci-dessous sur ce phénomène). Selon Poppe et Keller [63], cet argument ne peut être retenu du fait que cette séparation interlamellaire est largement réversible. Enfin, Plummer et al. ont mis en évidence par MET la séparation interlamellaire par étirage de la phase amorphe suivi d'une cavitation, et l'influence des conditions de cristallisation sur ce phénomène [39].

5. Transition ductile fragile du polypropylène

5.1. Sources de fragilisation

La fragilisation correspondra pour nous au fait que la plasticité ne peut se propager macroscopiquement. Pour mieux cerner le paramètre pertinent permettant d'expliquer une fragilisation induite par oxydation, nous allons donc d'abord passer en revue les facteurs extrinsèques au matériau (vitesse de sollicitation...) et les facteurs intrinsèques (cristallinité...) qui conduisent le polypropylène à présenter un comportement fragile.

5.1.1. Conditions de sollicitation

On peut distinguer deux types de facteurs extrinsèques au matériau pouvant gouverner son comportement mécanique : un facteur géométrique déterminant l'état de contrainte que subit le matériau et un facteur lié aux conditions temps-température de l'essai mécanique.

Une éprouvette de faible épaisseur conduira à un état de contrainte plan favorisant l'activation de la plasticité et donc à un comportement ductile. Inversement en déformation plane, l'état de contrainte favorisera une rupture par crazing par diminution des composantes déviatoriques. On s'attend donc qu'un matériau présente une transition fragile à ductile en dessous d'une épaisseur critique [67].

5.1.2. Conditions de cristallisation

Un polypropylène de masse molaire donnée peut présenter un comportement fragile ou ductile selon les conditions de cristallisation qu'il a subies. Des auteurs ont étudié le comportement mécanique sous traction uniaxiale du PE en fonction de la morphologie cristalline (en particulier l'épaisseur de phase amorphe) obtenue par différentes conditions de cristallisation et cela pour des masses molaires variant entre 40 kg/mol et 351 kg/mol [38]. Il apparaît que le PE présentant une épaisseur de phase amorphe inférieure à 7 nm ont un comportement fragile, ce qui amène les auteurs à affirmer que c'est la nature de la phase interlamellaire qui détermine le comportement fragile ou ductile du polymère (la transition entre les deux comportements étant très étroite). Nous reviendrons sur ces travaux lorsque nous examinerons l'influence de la masse molaire. Par ailleurs, une vitesse de cristallisation très faible permettrait un désenchevêtrement par reptation des macromolécules lors de la croissance des cristallites par repliements de chaînes. Selon Plummer et al. [68] cette diminution de la densité d'enchevêtrement de la phase amorphe expliquerait alors la diminution de la ténacité pour une température de cristallisation croissante.

Lors d'un recuit, l'apparition d'une nouvelle phase cristalline entraîne une diminution des capacités d'étréage. Certains auteurs font appel à un processus de cannibalisation entre les cristallites nouvellement formées et les cristallites initiales, ce cannibalisme expliquerait l'augmentation de l'épaisseur des lamelles et donc la diminution de la densité de chaînes liens [69].

Une température de cristallisation élevée amène à l'obtention de sphérolites présentant des diamètres importants. La soudure entre ces sphérolites apparaît alors comme un « maillon faible ». La faible vitesse de croissance des cristaux et donc des sphérolites entraîne une concentration de défauts (atactique, résidus catalytiques...) dans les zones intersphérolitiques [70]. La rupture fragile se caractérise alors par une rupture intersphérolitique [71]. Pour éviter cette source de fragilisation, certains auteurs incorporent un copolymère à l'homopolymère de base : ce copolymère est alors perçu comme une impureté et est donc rejeté aux frontières des sphérolites lors de la cristallisation [43]. Le copolymère joue alors le rôle de lien entre les sphérolites et améliore donc la connexion entre ces dernières. Cependant l'importance du rôle des zones intersphérolitiques décroît fortement lorsque le diamètre des sphérolites diminue. La taille critique en dessous de laquelle la rupture est intrasphérolitique a été estimée pour le PP à 80 μm [72-69] (bien qu'on puisse penser que la valeur de cette taille critique soit dépendante de la masse molaire).

5.1.3. Influence de la masse molaire

Regardons maintenant l'influence de la masse molaire et en particulier de la masse molaire en poids sur les propriétés mécaniques en traction uniaxiale et en résistance à la fissuration.

Il est connu que la résistance à la rupture augmente avec la masse molaire : l'explication la plus courante est que les longues chaînes participent à plusieurs cristallites et constituent ainsi des

liens mécaniquement actifs permettant la propagation de la plasticité. Dès 1966, Keith et Padden ont noté que la concentration de « molécules liens » assurant la connexion interlamellaire augmente d'une façon significative avec la masse molaire en poids M_W [73].

Brown et Ward ont étudié l'influence de la masse molaire pour des polyéthylènes ayant été cristallisés avec une faible vitesse de refroidissement [74] : A température ambiante, le PE présente un comportement ductile lorsque $M_W = 220$ kg/mol et fragile lorsque $M_W = 101$ kg/mol. D'un point de vue plus quantitatif, on sait que la masse molaire à partir de laquelle le comportement est ductile est dépendante de la morphologie cristalline et en particulier de l'épaisseur de la phase amorphe (fragile si $l_a < 7$ nm) [38]. Cependant les PE de faible masse molaire ($M_W = 40$ kg/mol) ont toujours un comportement fragile. Ces derniers auteurs proposent deux explications : c'est l'insuffisance du nombre des connections intercrystallines et/ou des enchevêtrements qui conduit au comportement fragile.

Concernant le polypropylène isotactique, on remarquera que la masse molaire en poids est supérieure à 200 kg/mol pour la très grande majorité des études dans la littérature. Sugimoto et al. [75] ont étudié la ténacité pour différentes masses molaires en poids de 167 à 361 kg/mol, l'indice de polymolécularité restant constant à 4,5 : le polypropylène ayant une masse molaire de 167 kg/mol présente un comportement fragile alors que celui de 174 kg/mol est faiblement ductile, les masses molaires supérieures conduisent à un comportement fortement ductile. Bien que l'augmentation de masse molaire puisse être corrélée avec la diminution de la cristallinité et donc de la contrainte au seuil, ces auteurs montrent que le taux de cristallinité du polypropylène de 215 kg/mol parvient par recuit une valeur proche de 167 kg/mol, le comportement reste ductile pour le premier et fragile pour le second : nous en concluons que c'est la seule diminution de la masse molaire qui provoque la fragilisation.

Avella et al. ont suivi l'évolution de la résistance à la rupture en terme de G_{IC} et du taux de cristallinité déterminé par AED (Analyse Enthalpique Différentielle) en fonction de la masse molaire [37]. Leur résultat est reproduit à la figure I-22.

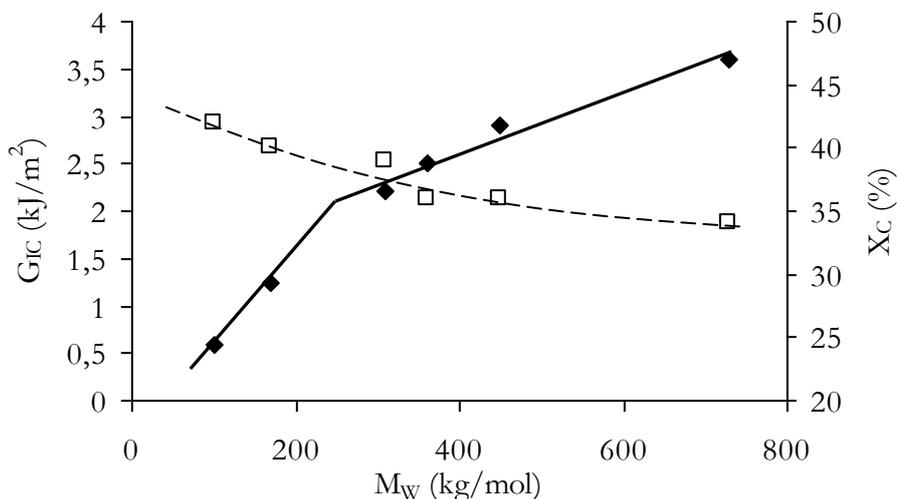


Figure I-22 : Variation du taux critique de restitution d'énergie G_{IC} (◆) et du taux de cristallinité X_C (□) en fonction de la masse molaire en poids M_W pour le polypropylène selon Avella et al. [37].

Alors que X_C décroît faiblement lorsque M_W diminue, on note une forte décroissance de G_{IC} lorsque la masse molaire en poids devient inférieure à 200 kg/mol bien qu'une transition ductile-fragile n'apparaissent pas clairement. L'absence d'une transition nette peut être attribuée aussi bien à la polymolécularité des polypropylènes utilisés (M_W/M_n entre 6 et 9), aux différentes morphologies obtenues (l_a comprise entre 7 et 8,4 nm) ou aux épaisseurs des éprouvettes retenues (3,5 mm).

Citons enfin les travaux de Gensler étudiant la variation de la déformation à la rupture en traction uniaxiale du polypropylène pour une large gamme de masses molaires (figure I-23) [30]. Il apparaît que le polypropylène présente un comportement fragile en dessous de 250 kg/mol. On notera cependant que les éprouvettes injectées avaient une épaisseur de 5 mm. Par rapport à un film de 100 μm , cette épaisseur conduit à des hétérogénéités morphologiques et favorise un état de contrainte de type déformation plane, ce qui a pour effet de défavoriser la ductilité et donc, vraisemblablement de déplacer la transition ductile-fragile vers les hautes masses molaires.

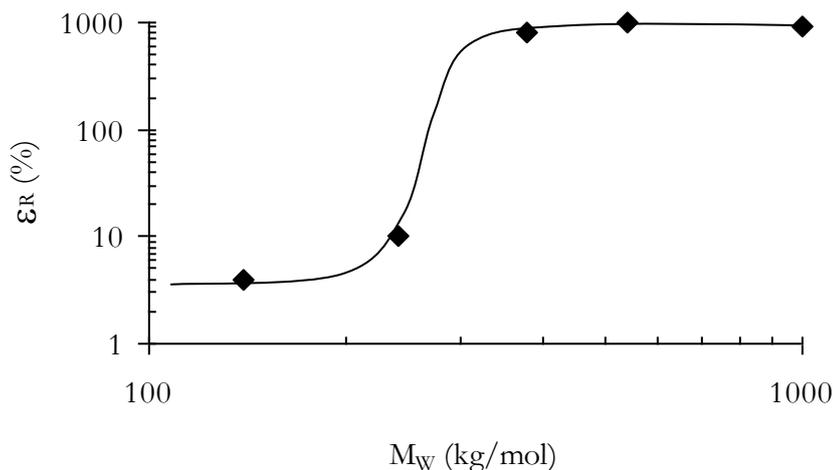


Figure I-23 : Variation de la déformation à la rupture du polypropylène en fonction de la masse molaire en poids (à une vitesse de sollicitation de 10 mm/min) selon Gensler [30].

5.1.4. Discussion

Si on maintient les paramètres de sollicitation extrinsèques constants, il apparaît que le paramètre structural pertinent pour cerner la transition ductile-fragile est la connexion interlamellaire. Cependant, bien qu'il convienne de garder à l'esprit l'influence de la masse molaire sur la morphologie cristalline, il est possible, à partir de notre étude bibliographique, de donner un ordre de grandeur de masse molaire à partir duquel le comportement est ductile, conséquence d'une connexion interlamellaire suffisante. Pour le polyéthylène la masse molaire critique correspondant à la transition ductile-fragile serait proche de 100 kg/mol alors que pour le polypropylène, elle atteindrait 190 kg/mol. On remarquera en premier lieu que ces valeurs de masse molaire critique sont bien supérieures aux masses molaires critiques M_C liées à

l'existence des enchevêtrements. Il convient maintenant de s'attarder sur la notion de « connexion interlamellaire », c'est ce que nous proposons au paragraphe suivant.

5.2. Topologie de la phase amorphe interlamellaire

Nous avons vu que la ductilité est activée lorsque la phase amorphe peut transférer les contraintes entre les cristallites, nous allons donc examiner la topologie des chaînes qui constituent cette phase amorphe et assurent la connexion interlamellaire.

La topologie des chaînes dans les polymères semi-cristallins a donné lieu à de nombreux débats depuis les années 50. Malgré cela, comme l'a précisé Mandelkern [44], une description quantitative de la structure des zones interlamellaires constitue encore un problème majeur à résoudre. Pour appréhender la phase amorphe, il nous est d'abord nécessaire de comprendre comment les chaînes macromoléculaires s'organisent pour former les cristallites à partir de l'état fondu. C'est pourquoi nous ferons une brève revue des concepts permettant de caractériser l'état fondu et des modèles topologiques des chaînes constituant la structure cristalline.

5.2.1. Etat fondu

Au-dessus de sa température de fusion, le polypropylène se présente sous forme de chaînes enchevêtrées. La notion de densité d'enchevêtrement, v_e caractérisant la densité du réseau formé, est directement liée à la masse molaire entre enchevêtrements (M_e) selon l'équation I-18 avec ρ la densité du polymère :

$$v_e = \frac{\rho}{M_e} \quad \text{Eq. I-18}$$

Notons qu'il s'agit ici de la densité en chaînes élastiquement actives. La densité en nœuds d'enchevêtrement serait égale à $v_e/2$.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, M_e peut être déduit de la masse molaire critique M_C par des considérations topologiques : $M_e = M_C / 2 = 3500 \text{ g/mol}$, M_C étant déterminé par extrapolation de la loi d'échelle $M^{3,4}$ [34]. La densité d'enchevêtrement v_e sera alors proche de $1,6 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$.

Une autre voie pour accéder à la masse molaire entre enchevêtrements est de mesurer le module du plateau caoutchoutique et d'utiliser la loi de Flory (Eq. I-19):

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad \text{Eq. I-19}$$

Selon plusieurs auteurs [76-77], la valeur du module au plateau est proche de $8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ avec une masse volumique de 750 kg/m^3 et pour une température de 185°C . M_e déterminée avec l'équation I-19 est alors proche de 3500 g/mol , ce qui confirme l'hypothèse de la première méthode (à savoir $M_e = M_C / 2$). Il faut cependant noter que la mesure du module est difficile pour deux raisons : l'indice de polymolécularité important et la fenêtre des mesures rhéologiques étroites. Pour Eckstein et al., il est impossible de mesurer d'une façon significative le début du plateau pour des polypropylènes conventionnels [78]. C'est pourquoi ces derniers auteurs ont utilisé des polypropylènes réalisés par catalyse métallocène présentant des hautes masses molaires, une distribution étroite et une tacticité parfaitement contrôlée. Dans ces conditions, la valeur de M_e est égale à 6900 g/mol pour le polypropylène isotactique [78] c'est-à-dire le double de la valeur habituellement utilisée.

Le rapport caractéristique d'une chaîne est défini par :

$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{r^2}{Nl^2} \right) \quad \text{Eq. I-20}$$

avec r la distance bout à bout, N le nombre de segments capable de rotation, l la longueur de la liaison. Pour le polypropylène isotactique C_∞ est proche de 5,5 [79].

Nous avons vu que Wu relie C_∞ à la densité d'enchevêtrement elle-même liée au le nombre de segments capables de rotation entre enchevêtrement [32]:

$$N_e = 3C_\infty^2 \quad \text{Eq. I-21}$$

$$\text{Soit pour le PP} \quad M_e = 63 C_\infty^2$$

L'application de cette relation avec les valeurs expérimentales de M_e ou de C_∞ et la dispersion observée sur les valeurs de M_e dans le cas du PP et peut être de C_∞ (nous disposons que d'une valeur pour le PP mais dans le cas du PE, Wu rapporte des valeurs de 5,7 [80] à 6,8 [32]) montrent qu'il est difficile d'aller au delà d'une estimation des ordres de grandeur dans ce domaine.

Appliquons l'équation I-20 pour $N = N_e$ sachant que la longueur d'un segment l est proche de 0,153 nm pour trouver r qui correspond en fait à la distance entre enchevêtrements consécutifs sur une chaîne d_e définie à la figure I-24. On trouve alors une valeur de d_e proche de 4,6 nm.

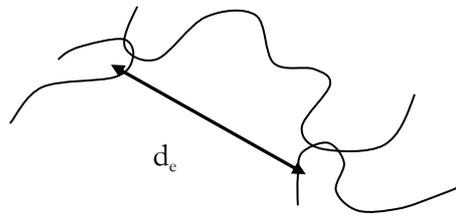


Figure I-24 : Définition de la distance entre 2 enchevêtrements consécutifs le long d'une chaîne

Le taux d'étirage est défini par le rapport entre la longueur de la chaîne entre deux nœuds du réseau (l_c) et la distance entre ces deux derniers (d_e) (Eq. I-22) :

$$\lambda_{\max} = \frac{l_c}{d_e} \quad \text{Eq. I-22}$$

La longueur de la chaîne entre deux nœuds du réseau (l_c) étant égale à 25 nm pour $M_e = 3,5$ kg/mol, on en déduit un taux d'étirage égal à 5,5 (Eq. I-22). Si cette valeur est minorée par un facteur de front égal à 1,25 elle est proche de celle trouvée expérimentalement par des mesures de taux d'étirage locaux de la phase amorphe du PP par TEM [39]. Ce qui conduit les auteurs à confirmer que la phase amorphe d'un polypropylène ayant subi un refroidissement rapide présente une topologie identique à l'état fondu. Cette affirmation est-elle compatible avec la formation des cristallites ?

5.2.2. Cristallisation depuis l'état fondu

Si l'on refroidit rapidement le polymère, les cristallites se forment à partir de centres de nucléation. La question est la suivante : lors d'une cristallisation rapide (notre cas), la mobilité des chaînes autorise-t-elle le mécanisme de repliement sur elles-mêmes et si oui dans quelles proportions ? La réponse à cette question d'une manière quantitative nous permettrait de déterminer la nature de l'interface zone amorphe/zone cristalline et donc le degré de connexion intercristalline. La majorité des études concernant ce sujet utilise le polyéthylène comme polymère modèle, on supposera que le polypropylène suit les même processus que présentés ci-dessous.

D'un point de vue théorique, deux cas extrêmes peuvent être envisagés : le modèle en micelles frangées ou le modèle en chaînes repliées (adjacent re-entry model)(figure I-25) [81-82].

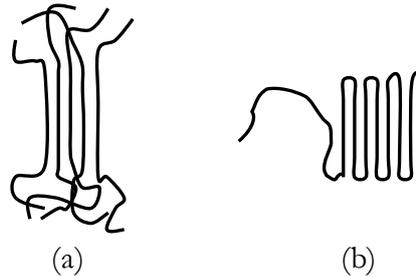


Figure I-25: Deux modélisations extrêmes de l'arrangement des chaînes participant à la phase cristalline : (a) modèle en micelles frangées (« random switchboard model ») (b) modèle en chaînes repliées (fully adjacent re-entry model).

Dans le cas de la cristallisation en solution diluée, il apparaît logique que le polymère cristallise d'une manière proche du modèle en chaînes repliées. Dans le cas de la cristallisation à partir de l'état fondu, les obstacles topologiques comme les enchevêtrements seront favorables au modèle en micelles frangées. La réalité se situe forcément entre ces deux extrêmes :

- 1) Les arguments en faveur du modèle en chaînes repliées sont divers et contestables : la formation des repliements nécessite que la macromolécule considérée puisse se dégager des enchevêtrements liés aux macromolécules voisines or on sait que les temps de relaxation des mouvements de chaînes associés à la reptation sont supérieurs au temps caractéristique de la cristallisation [81]. DiMarzio a cependant proposé des mouvements de reptation inspirés de De Gennes permettant le processus de repliement [83]. Des études par diffusion de neutrons (SANS) ont montré que le rayon de giration des macromolécules R_w n'est pas modifié lors de la cristallisation pour des masses molaires en poids M_w supérieures à 140 kg/mol [52], c'est-à-dire que pour $M_w < 140$ kg/mol R_w tend vers l_c (l_c : épaisseur des cristallites) alors que pour $M_w > 140$ kg/mol on a la relation $R_w \propto M_w^{1/2}$. On doit cependant tout de suite préciser que ces derniers résultats n'infirment pas l'hypothèse de la formation de repliements de chaînes que peut effectuer une macromolécule, autrement dit les études par diffusion de neutrons ne permettent pas de confirmer un modèle mais seulement d'en exclure certains [36].
- 2) L'existence de repliements de chaînes s'appuie sur différents arguments dont le principal est l'argument de la « densité » [84]. En effet s'il n'existe pas de repliement, alors toutes les chaînes qui participent aux cristallites doivent émerger du cristallite dans la région amorphe. Sachant qu'en première approximation la phase amorphe peut être considérée comme isotrope (conformation aléatoire des macromolécules), il apparaît que la densité de la phase amorphe doit être supérieure à la densité de la phase cristalline ce qui est contredit par l'expérience : le processus de repliement doit donc exister. Le retour d'une chaîne dans une même lamelle peut se réaliser de plusieurs manières comme le montre la figure I-26. Contrairement aux retours (c) et (d) (autrement appelés modèle « switchboard » par analogie aux câbles des anciens tableaux téléphoniques), les retours (a) et (b) sont favorables à la diminution de la densité de la phase amorphe. D'un point de vue quantitatif, Guttman et al ont estimé que 2/3 des retours doivent être de type adjacent, c'est-à-dire qu'ils ne donnent pas naissance à une boucle [85]. On notera cependant que ces études ne prennent pas en considération les extrémités de chaînes et ne peuvent donc pas rendre compte de l'influence de la masse molaire sur la proportion de chaque type de retour. On peut enfin ajouter que, selon Séguéla et Rietsch, la présence de ramification perturberait le mécanisme de repliement des chaînes [86].

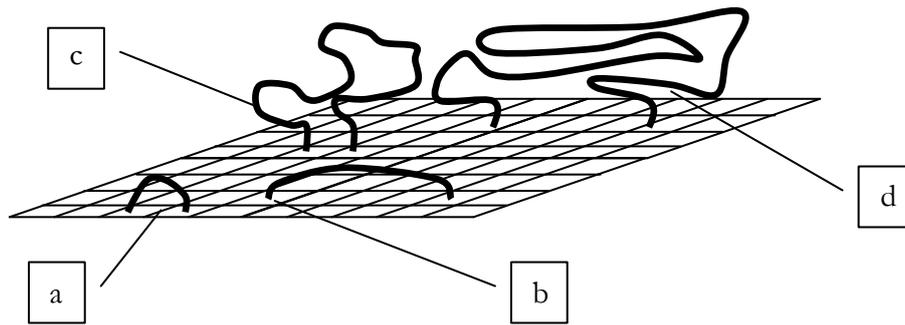


Figure I-26 : Représentation d'une surface de cristallite et schématisation des quatre types de retour d'une chaîne dans une même lamelle : repliement adjacent (a), repliement non adjacent (b), boucle avec retour adjacent (c), boucle avec retour non adjacent (d).

Le rapport 2/3 s'explique par le fait que le repliement adjacent est la solution la plus évidente pour diminuer le flux de chaîne traversant la surface d'une cristallite. Cependant en prenant en considération l'énergie nécessaire à la formation d'un repliement adjacent, Khumar et Yoon réduisent ce rapport à 30% [87]. Les repliements adjacents apparaissent alors minoritaires par rapport aux autres types de retour. Un gradient de densité entre la phase cristalline et la phase amorphe isotrope doit donc exister ; ceci est confirmé par la présence d'une phase amorphe liée ou à faible mobilité à la surface des cristallites à laquelle on attribue une température de transition spécifique. Khumar et Yoon ont estimé théoriquement l'épaisseur de cette couche entre 1 à 3 nm pour un polyéthylène avec une masse molaire infinie [87]. L'épaisseur de cette zone interfaciale a été confirmée expérimentalement à 2,5 nm dans le cas de polyéthylènes présentant des masses molaires supérieures à 100 kg/mol [44].

Plusieurs conséquences sur la topologie de la phase amorphe peuvent être tirées de cette analyse :

- Les enchevêtrements présents à l'état fondu sont rejetés dans la phase amorphe lors de la cristallisation rapide du polymère.
- Une proportion non négligeable de chaînes (2/3) sortant à la surface des cristallites doivent rentrer dans la même cristallite. Cependant la fraction de retour de type adjacent est faible : le modèle « switchboard » est donc majoritaire.
- Un gradient de densité existe entre la surface des cristallites et la phase amorphe isotrope (zone interfaciale).
- La connexion entre les chaînes participant à la phase cristalline et les chaînes participant à la phase amorphe est forte grâce à la présence de boucles (le repliement adjacent étant très coûteux en énergie).

5.2.3. Détermination expérimentale de la connexion interlamellaire

Diverses techniques ont été utilisées pour quantifier la fraction de chaînes participant à la connexion interlamellaire. On retiendra cependant que ces mesures expérimentales supposent toujours une modélisation et donc des hypothèses simplificatrices. Pour le polyéthylène, selon la revue de Lin et Argon, la fraction de « molécules liens » varie entre 1 à 30% [36].

Spécifiquement aux mesures mécaniques, la valeur de cette fraction se situe entre 1 à 4%, cette faible valeur pouvant être expliquée par le fait que sont prises en compte uniquement les chaînes actives mécaniquement. Deux approches sont détaillées ci-dessous :

Ishikawa et al. étudient l'influence de la masse molaire moyenne en nombre sur la résistance des fibrilles reliant les deux lèvres d'une fissure [88] et concluent que la rupture de ces dernières est fonction du nombre de molécules liens. La fraction volumique β de molécules liens est déterminée à partir de la mesure du module élastique par :

$$\beta = \frac{(1 - X_C)E}{E_C - X_C E} \quad \text{Eq. I-23}$$

où E est le module élastique et X_C le taux de cristallinité du polymère, E_C le module de la lamelle cristalline. Les auteurs en déduisent des fractions volumiques de molécules liens variant de 4 à 8 %.

Brown et Ward [74] relient les valeurs de la contrainte à la rupture en traction uniaxiale à la concentration de molécules liens lors d'une rupture fragile. Cette concentration de molécules liens doit dépendre selon ces auteurs de la masse molaire simplement parce que la probabilité qu'une cristallite nucléée à partir d'une molécule donnée augmente avec la longueur de cette molécule. Autrement dit plus les chaînes sont longues plus elles peuvent participer à plusieurs cristallites et assurer la liaison entre ces cristallites. Cela conduit les auteurs à déterminer la fraction de molécules liens pour différentes masses molaires à l'aide de l'expression suivante :

$$f_t = \frac{C\sigma_f - \beta E_{ISO}}{\beta(E_T - E_{ISO})} \quad \text{Eq. I-24}$$

Avec $\beta E_{ISO} = \sigma_{VW}$: effort exercé sur une liaison de type van der Waals
 C : facteur de concentration de contrainte (entre 20 et 50)
 $\beta E_T = \sigma_T$: effort exercé sur une molécule lien

Le tableau I-1 donne les ordres de grandeurs et les résultats obtenus pour des polyéthylènes présentant une masse molaire en poids de 100 et 220 kg/mol, les valeurs d' E_{ISO} et E_T étant fixées.

B	C	f_t (%)	f_t (%)
		$M_W = 100$ kg/mol	$M_W = 200$ kg/mol
0,1	20	4,1	7,5
0,1	50	14	23
0,2	20	0,7	2,4
0,2	50	5,8	10

Tableau I- 1: Variation des molécules liens en fonction des masses molaires pour le polyéthylène selon Brown et Ward [74].

Ces estimations indiquent que les chaînes pouvant être considérés comme molécules liens constituent seulement une faible fraction de la phase amorphe totale. Les deux méthodes détaillées ci-dessus ne précisent pas cependant la nature exacte de ces molécules liens mécaniquement actives : sont-elles constituées d'une seule chaîne ou d'un réseau de chaînes

enchevêtrées ? Seule une approche plus théorique peut apporter des éléments de compréhension sur la nature de la connexion interlamellaire.

5.2.4. Approche théorique de la connexion interlamellaire

Le polypropylène est un polymère linéaire possédant une température de transition vitreuse d'environ -10°C . Notre étude se limitant au comportement du matériau à température ambiante, la partie amorphe du polymère se situe à l'état caoutchoutique. Les concepts de l'élasticité caoutchoutique peuvent être alors utilisés en posant l'hypothèse que les chaînes sont gaussiennes. Dans ce contexte, on se propose d'appliquer au polypropylène la modélisation du parcours d'une chaîne entre deux surfaces permettant d'accéder à la nature et au nombre de connexions interlamellaires possibles [85].

En considérant une chaîne infinie dans une conformation statistique, Guttman et DiMarzio [83] ont proposé de simuler la marche aléatoire de cette chaîne sortant de la surface d'une cristallite. Deux types de simulation sont utilisées pour cela : les outils mathématiques de la méthode « Gambler's ruin » et la méthode Monte Carlo. On notera tout de suite que ces deux types de simulation donnent des résultats semblables. Par la méthode « Gambler's ruin », on a accès à différentes grandeurs : la probabilité d'obtenir une molécule lien P_t ou la longueur moyenne d'une boucle $\langle L \rangle$ [85]:

$$\langle L \rangle = 2l_a/l \quad \text{Eq. I-25}$$

$$P_t = C_{\infty} l/l_a \quad \text{Eq. I-26}$$

avec l_a l'épaisseur de la phase amorphe, l la longueur d'une liaison et C_{∞} le rapport caractéristique de la chaîne. La définition de molécule lien et de boucle est donnée à la figure I-27 : une molécule lien correspond ici à une et une seule macromolécule traversant la phase amorphe et reliant ainsi deux cristallites.

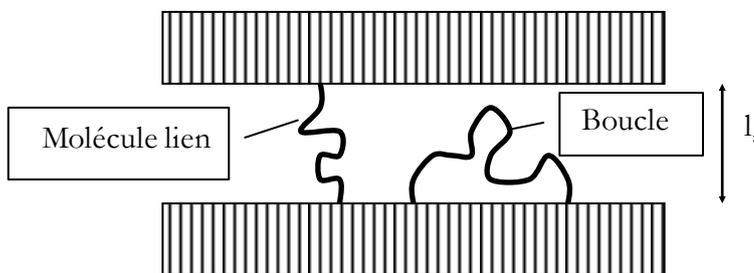


Figure I-27 : Schématisation d'une « molécule lien » et d'une « boucle »

Considérons par ailleurs que l'épaisseur de la phase amorphe (l_a) est dépendante de la masse molaire (M) selon une loi d'échelle indépendante de la vitesse de cristallisation proposée par Rault (Eq. I-27) [89]. La signification physique de cette loi de corrélation fait intervenir le piégeage des enchevêtrements dans la phase amorphe lors de la cristallisation :

$$l_a = \alpha M^{1/2} \quad \text{Eq. I-27}$$

d'où

$$P_t = C_{\infty} l / \alpha M^{1/2} \quad \text{Eq. I-28}$$

La figure I-28 applique les équations I-25 et I-26 permettant d'estimer la probabilité d'avoir une molécule lien en fonction de la masse molaire d'un polypropylène isomoléculaire avec $C_{\infty} = 5,5$, $l = 0,153$ nm et $\alpha = 0,2$ [90]. On notera ici que l'influence de la zone interfaciale a été négligée.

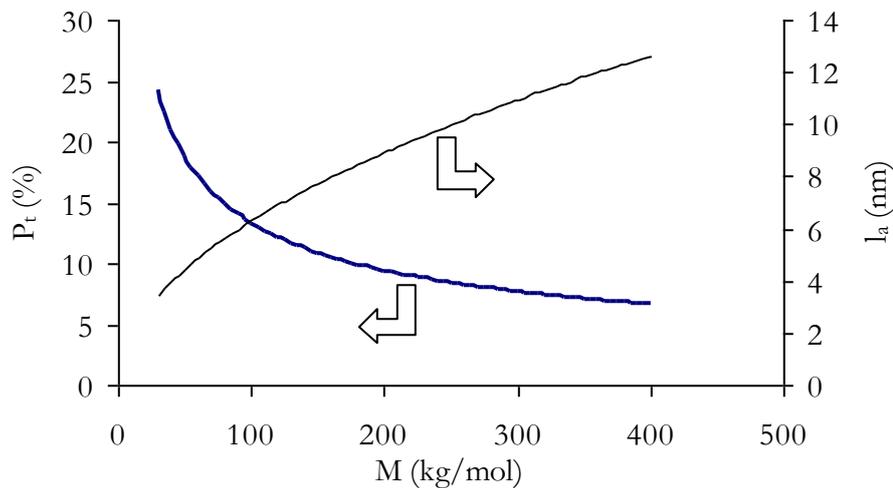


Figure I- 28 : Variation de la probabilité d’avoir une molécule lien P_t et de l’épaisseur de la phase amorphe (l_a) en fonction de la masse molaire pour un polypropylène isomoléculaire à partir des équations I-27 et I-28.

Il apparaît que la probabilité d’avoir une molécule lien est inférieure à 10% pour les masses molaires supérieures à 200 kg/mol ou pour une épaisseur de phase amorphe supérieure à 8 nm. La probabilité P_t a été déterminée pour une chaîne infinie, il apparaît donc logiquement que la prise en compte de la présence des extrémités de chaînes aurait pour conséquence de diminuer P_t . Cependant sachant que la taille d’une chaîne réelle de 100 kg/mol (son rayon de giration en l’occurrence) est largement supérieure à l’épaisseur de la phase amorphe, nous pouvons considérer cette correction comme négligeable (autrement dit à l’échelle de l’épaisseur de phase amorphe, les chaînes peuvent être considérées comme infinies) : l’influence de la masse molaire sur P_t ne joue donc qu’à travers la valeur de l_a (Eq. I-28). De plus la prise en compte de l’interface et donc une augmentation de la tortuosité de la chaîne serait en défaveur de l’existence de molécules lien.

Lacher et al. [91] ont estimé par simulation numérique à partir des travaux de Guttman et al. [85] la densité de liens entre deux surfaces selon que ces liens soient constitués d’une seule chaîne ou de chaînes enchevêtrées (i.e. boucles, appartenant à deux faces opposées, liées entre elles): il apparaît que le deuxième cas devient supérieur au premier lorsqu’on augmente la distance entre les deux surfaces [91].

D’autres approches ont été proposées pour accéder à la fraction de « vraies » molécules liens telle que nous l’avons défini à la figure I-28. Contrairement à l’approche détaillée ci-dessus qui considère des chaînes infinies, les approches suivantes sont basées sur le fait que l’augmentation de la longueur d’une chaîne doit favoriser la présence de ces molécules liens.

1) Selon Brown, cette fraction dépend du rapport entre la distance bout à bout des chaînes à l’état fondu et la longue période L . On retiendra que la probabilité d’avoir une molécule lien est toujours inférieure à 10% [23].

2) Gedde a proposé une relation basée sur la méthode « Gambler’s ruin » en introduisant l’influence des extrémités de chaîne et les variations de l’épaisseur de la phase amorphe. Les calculs obtenus à partir de ce modèle montrent que la probabilité de former une molécule lien est inférieure à 2% pour des taux de cristallinité variant de 50 à 85% et pour des masses molaires variant de 10 à 400 kg/mol [92].

5.2.5. Conclusion

D'après ces considérations théoriques, il apparaît donc que la probabilité d'avoir une vraie molécule lien est très faible (inférieure à 10%). Par ailleurs nous avons vu que les mécanismes de déformation de la phase amorphe sont fortement corrélés avec les mécanismes de déformation d'origine cristalline et donc que les deux phases doivent être intimement connectées. En considérant ces deux aspects, nous pouvons dire que la connexion interlamellaire est assurée non pas par de vraies molécules liens mais par un réseau d'enchevêtrements préexistants dans le fondu (figure I-29).

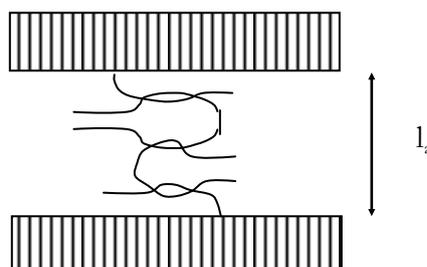


Figure I- 29 : Schématisation de la connexion interlamellaire par un réseau d'enchevêtrements

6. Transition ductile-fragile induite par oxydation

Notre objectif dans ce paragraphe est d'analyser les mécanismes qui conduisent à la fragilisation lors de l'oxydation d'un polymère semi-cristallin. On s'attachera ici à établir les fondements d'une approche reliant d'une manière quantitative les modifications chimiques induites par l'oxydation et les évolutions des propriétés mécaniques qui en découlent.

6.1. Mécanisme d'oxydation

Bien que l'oxydation des polymères hydrocarbonés ait suscité de très nombreuses études, aucun accord sur un schéma mécanistique précis ne s'est réalisé. C'est pourquoi nous nous limiterons ici à rappeler les principaux mécanismes responsables de l'oxydation

6.1.1. Actes élémentaires

a) Aspects généraux

Bien qu'il n'existe pas d'accord, entre les chercheurs, sur un schéma mécanistique, il existe un consensus très général sur le fait que ce schéma doit être proche du schéma dit « standard », élaboré dans les années 40 par Bolland et Gee [93] et dont la base est une réaction radicalaire en chaîne avec une propagation à deux étapes :

propagation :

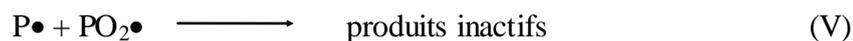


Où $P\bullet$ est un radical alkyle résultant de l'arrachement d'un hydrogène au polymère (PH). La réaction (II) est très rapide, sa constante de vitesse k_2 est de l'ordre de $10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, autrement dit, dès lors que de l'oxygène est présent en quantité suffisante, tous les radicaux $P\bullet$ sont

transformés quasi instantanément en $\text{PO}_2\bullet$ (peroxydes) et seules les réactions impliquant ces derniers sont à considérer. Nous verrons cependant que la faible diffusivité et la faible solubilité de O_2 dans le polymère limitent fortement la disponibilité de O_2 pour effectuer la réaction (II), de sorte que les réactions impliquant les radicaux $\text{P}\bullet$ sans O_2 ne sont pas négligeables.

Dans les grandes lignes, un accord tacite existe également sur les réactions de terminaison qui, en l'absence de stabilisant, sont toujours des processus de désactivation par combinaison bimoléculaire de radicaux :

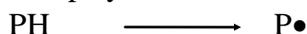
terminaison :



Généralement, et plus particulièrement dans le PP, on sait que $k_4 \gg k_6$. On présume que k_5 est tel que $k_4 > k_5 \gg k_6$. Cependant cette hypothèse, avancée par Gillen et al. [94] est difficile à valider.

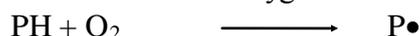
Nous n'entrerons pas ici dans les débats complexes relatifs aux mécanismes de terminaison : nous supposons, en première approche, qu'ils peuvent être représentés par les réactions (IV), (V) et (VI) dont les constantes de vitesse satisfont l'inégalité de Gillen et al.

L'acte élémentaire le plus controversé est de toute évidence l'amorçage, autrement dit la source de radicaux. Dans les premiers schémas mécanistiques, on considérait que les radicaux résultaient de la décomposition du polymère :



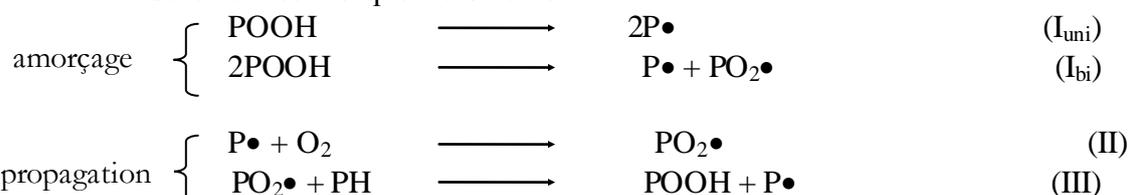
Cette réaction étant très lente par rapport aux autres, on peut considérer dans la plupart des cas que $[\text{PH}] \sim [\text{PH}]_0 \sim \text{constante}$ et donc que la vitesse d'amorçage est constante, ce qui facilite considérablement les calculs de cinétique.

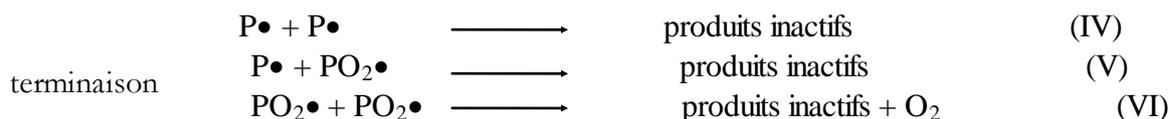
En considérant toujours la vitesse d'amorçage comme constante, certains auteurs suggèrent une interaction directe du substrat PH avec l'oxygène :



Ces réactions ont une réalité dans le cas de l'amorçage radiochimique ou de la dégradation thermique à température élevée ($T > 200^\circ\text{C}$). Cependant, dans le cas de notre vieillissement thermique à basse température ou de la photooxydation dans l'UV solaire, il est clair que la décomposition des hydroperoxydes (POOH) est la principale source de radicaux, ce qui explique le caractère fortement accéléré des cinétiques d'oxydation et l'existence éventuelle d'une période d'induction. Si la concentration initiale en POOH est très faible, la vitesse initiale d'oxydation est très faible. Cependant, du fait de l'accumulation de POOH, la réaction s'autoaccélère. La fin de la période d'induction correspond au moment où la cinétique du processus adopte un régime stationnaire : la formation des POOH dans la propagation (III) est alors équilibrée par leur destruction dans l'amorçage (I).

En définitive le schéma mécanistique va s'écrire :

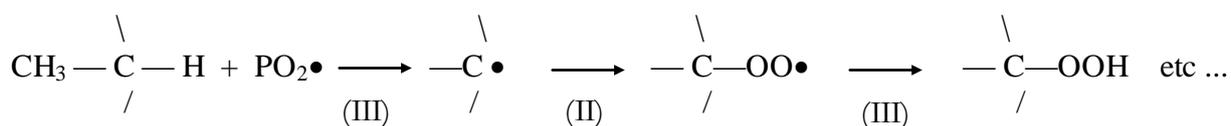




a) Cas du polypropylène

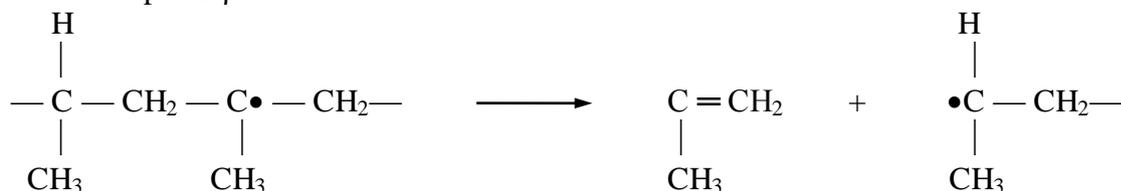
Le PP étant un polymère semi-cristallin, l'oxydation va être confinée dans la phase amorphe. Les particularités les plus importantes du PP tiennent à sa structure moléculaire et en particulier à la présence de CH tertiaires nettement plus réactifs que les CH secondaires et a fortiori, primaires (la réactivité étant une fonction décroissante de l'énergie de dissociation de la liaison C-H [95]).

La propagation va donc s'écrire :



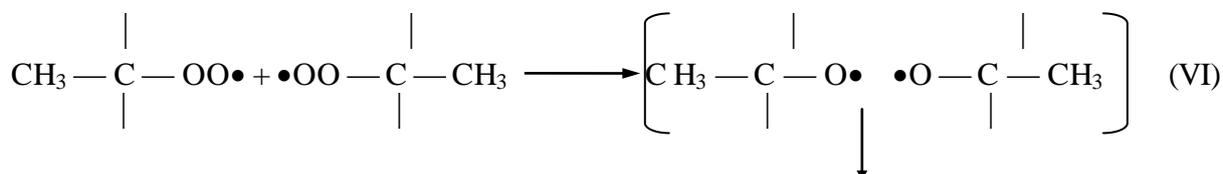
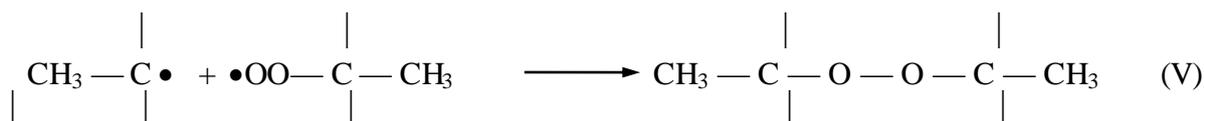
La sélectivité relativement élevée de cette réaction est bien démontrée depuis longtemps. Le fait que les sites actifs soient tertiaires a d'autres conséquences très importantes :

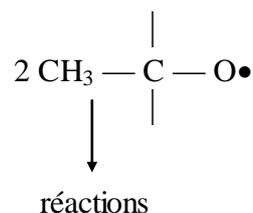
- 1) La possibilité que des coupures de chaînes s'effectuent à partir des radicaux alkyles par coupures β :



Cette réaction est exploitée industriellement pour la fabrication de PP de faible masse molaire par thermodégradation. On l'observe également en vieillissement radiochimique. Cependant, son importance relative dans les conditions de thermo-oxydation à température modérée n'est pas clairement établie.

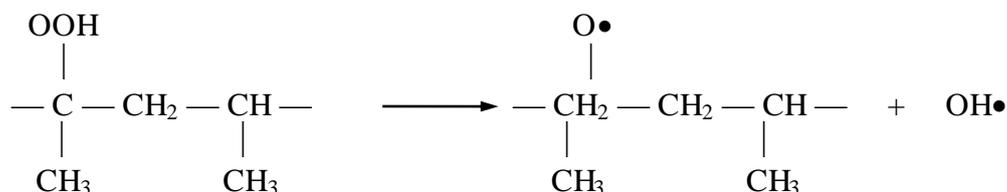
- 2) La faible efficacité des processus de terminaison :



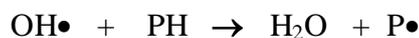


Comme les deux radicaux n'ont pas la possibilité de se dismuter, ils ne peuvent en principe que se combiner pour donner un peroxyde. Cependant ce dernier est très instable et va donner lieu à la formation de radicaux $\text{PO}\bullet$ (alkoxydes) tertiaires.

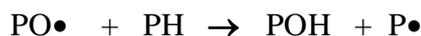
- 3) La formation de radicaux alkoxydes tertiaires donnent facilement lieu à des coupures de chaînes. Ces radicaux peuvent être formés lors de la terminaison (voir ci-dessus) mais ils sont surtout formés dans l'acte d'amorçage :



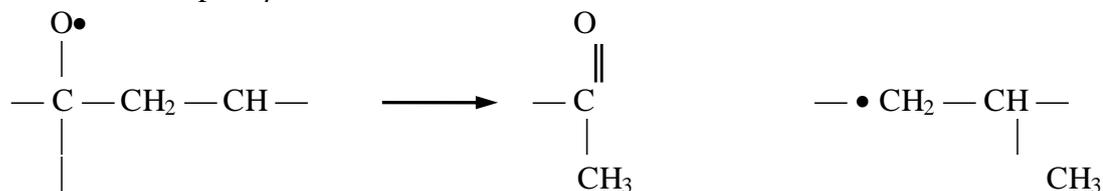
Les radicaux $\text{OH}\bullet$ n'ont pas d'autres voies que d'arracher un hydrogène pour donner une molécule d'eau :



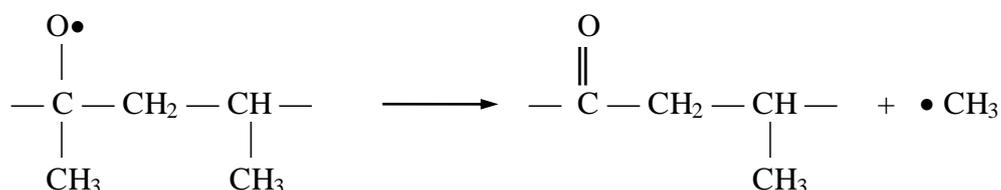
Les radicaux $\text{PO}\bullet$ ont deux voies (au moins) de réaction. La première est l'arrachement d'hydrogène :



La deuxième est la coupure β :



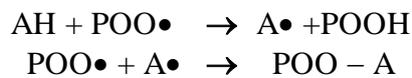
On pense généralement que la coupure β est la principale cause de coupure de chaîne dans l'oxydation du PP. Elle est cependant en compétition avec l'autre coupure β (sans coupure de chaîne):



b) Rôle des stabilisants

A cause de la présence des carbones tertiaires, nous avons vu que le polypropylène est sensible à l'oxydation. C'est pourquoi, dans la pratique, le polypropylène doit être « stabilisé ». On entend par stabilisation l'ajout d'additifs permettant de retarder l'oxydation du polymère. Ces additifs ou stabilisants peuvent être de nature différente : phénols à encombrement stérique et amine qui sont dits anti-oxygène primaires ou phosphites et sulfures qui sont dits anti-oxygènes secondaires. Certains antioxygènes comme les amines encombrées (HAS) sont multifonctionnels.

Un anti-oxygène primaire est essentiellement un interrupteur de la réaction de propagation en chaîne (réaction III) : il réagit préférentiellement sur les radicaux peroxydes $\text{POO}\bullet$ suivant les réactions suivantes :



Les stabilisants les plus couramment utilisés sont de type phénol à encombrement stérique. La fonction phénol désactive le radical peroxyde par transfert d'un atome d'hydrogène. $\text{A}\bullet$ est aussi susceptible de réagir avec un radical peroxyde pour donner des produits de stabilisation pouvant se décomposer à haute température. Cependant le devenir de ces produits de stabilisation dans le processus d'oxydation reste encore assez flou.

La stabilisation par amine encombrée (HAS) a été développée en particulier pour retarder la dégradation photo-chimique. Bien qu'il apparaisse que les mécanismes réactionnels ne sont pas bien compris, le radical nitroxyl est aussi capable de désactiver un radical alkyle $\text{P}\bullet$ en plus des radicaux peroxydes $\text{POO}\bullet$. De plus des auteurs ont proposé un mécanisme de régénération du radical nitroxyl. Pour une vue complète des mécanismes possibles, on peut consulter les travaux de Rozantsev et al. [96].

Un antioxygène secondaire agit comme décomposeur d'hydroperoxydes : il empêche les réactions VII et VIII de ramification de s'effectuer. Ces stabilisants peuvent être principalement de deux types : les phosphites et les sulfures.

Exemple de réaction de stabilisation :



De plus les sulfures peuvent réagir avec les phénols ayant déjà capturé des radicaux pour régénérer les fonctions actives. Enfin précisons qu'un phénomène de synergie peut exister lorsque l'on effectue un mélange binaire de stabilisants. En effet on parle de synergie quand un tel mélange apporte un effet protecteur sur le polymère vis-à-vis de l'oxydation supérieur à la somme des protections apportées par les deux stabilisants utilisés séparément.

6.1.2. Cinétique de l'oxydation

L'allure de la variation de concentration en hydroperoxydes (X) et en produits stables d'oxydation (cétones) (Y) lors d'un vieillissement isotherme dans l'air est représentée à la figure I-30.

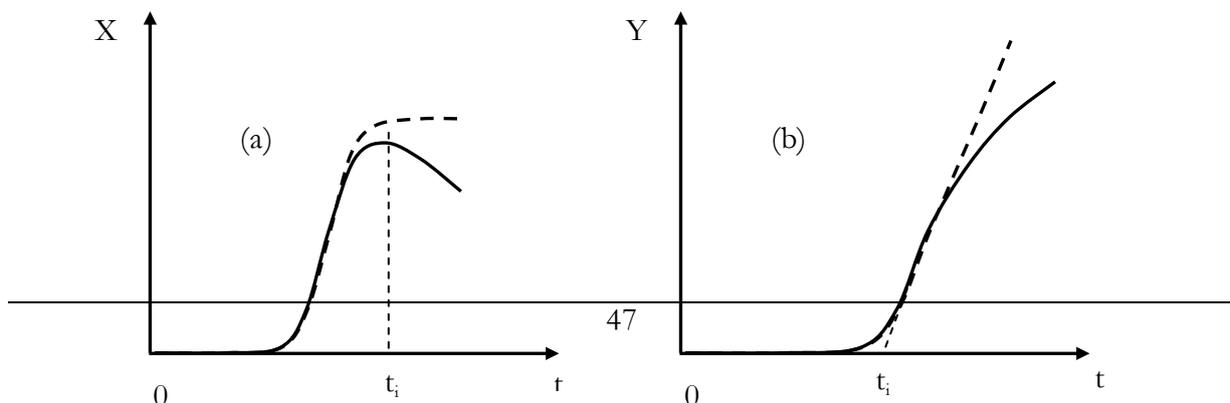


Figure I-30: Variation de la concentration en hydroperoxydes (a) ou de cétones (b) en continu. Courbes générées théoriquement attendues lorsque la concentration en substrat (PH) est considéré constante (trait pointillé) et courbes expérimentales (trait continu).

On observe l'existence d'une période d'induction (t_i) pendant laquelle aucune variation de concentration des espèces en question n'est décelable. La nature de cette période d'induction est fondamentale pour notre étude car nous verrons que la fragilisation a lieu au cours de celle-ci. Dès 1963, Reich et Stivala ont proposé que l'oxydation soit en fait autoaccélérée dès le début de l'oxydation et donc que la fin apparente de la période d'induction ne correspond alors qu'à la limite de sensibilité de la méthode utilisée pour suivre l'oxydation [97].

6.2. Hétérogénéités de l'oxydation

L'hétérogénéité spatiale de l'oxydation recouvre deux types de phénomènes : l'oxydation contrôlée par la diffusion (échelle macroscopique) et l'oxydation intrinsèquement hétérogène. Si le premier phénomène est bien connu, les faits prouvant le second ne sont pas encore bien cernés.

6.2.1. Aspects phénoménologiques de l'hétérogénéité de l'oxydation

a) Oxydation contrôlée par la diffusion

Les réactions caractérisant l'oxydation photo-thermique du polypropylène consomment de l'oxygène. Se pose alors la question de la diffusion de l'oxygène dans le matériau permettant d'alimenter le processus d'oxydation [98]. En effet si la consommation de l'oxygène est rapide et l'épaisseur assez élevée, alors la totalité de l'oxygène apportée par le processus de perméation est consommée dans une couche superficielle. Le polymère devient alors hétérogène avec une peau oxydée et un cœur non oxydé.

Dans le cas de la thermooxydation du polypropylène, différents auteurs ont estimé l'épaisseur critique en dessous de laquelle l'oxydation n'est pas contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Boss et Chien ont étudié des films de 51 à 1905 μm pour une température d'exposition de 150°C et ont trouvé que l'oxydation était contrôlée par la diffusion de O_2 dans tous les cas [99]. De même on peut citer les travaux de Kiryushkin et Shlyapnikov qui concluent l'épaisseur critique est de l'ordre de 35 μm à 130°C [100].

b) Oxydation intrinsèquement hétérogène.

Sachant que la phase cristalline est imperméable à l'oxygène, il est bien connu que le processus d'oxydation se limite à la phase amorphe du polymère [101]. Nous avons donc dans tous les cas une oxydation pseudo-homogène. Cependant des auteurs ont mis en évidence une oxydation hétérogène à des échelles différentes de la morphologie lamellaire : on rappelle ici les principaux travaux les plus souvent cités dans la littérature.

Historiquement, les premiers travaux mettant en évidence une forme d'hétérogénéité sont ceux de Richters qui en utilisant un traitement par SO_2 ont permis de révéler des zones oxydées sous forme de taches [102]. Ces taches ont été observées sur un film de polypropylène sans

stabilisant (thermo-oxydation à 70°C) et correspondent à des domaines fortement oxydés. La visualisation de ces domaines utilise une technique de coloration spécifique : le film est traité par le dioxyde de soufre qui, en présence d'hydroperoxydes, se transforme en sulfates. Ce sont ces derniers qui donnent la coloration caractérisant l'oxydation concentrée dans les taches. Remarquons que ces dernières se répartissent sur le film et leur taille varie de 1 à 200 µm et qu'elles présentent une fissuration radiale. L'auteur conclut que ce sont des particules métalliques qui amorcent l'oxydation et ceci est d'autant plus vrai si la température est inférieure à 110°C. On sait en effet que les ions métalliques sont des catalyseurs d'oxydation via la décomposition des hydroperoxydes.

Le traitement du polymère oxydé par du 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) ou du 1-diméthylaminonaphthyl-5-sulfonylhydrazine (DNSH) associé à la microscopie ultraviolette ont permis aussi de mettre en évidence des zones fortement oxydées [70-103]. L'oxydation a été réalisée sur des films de polypropylène présentant des sphérolites de diamètres de 100 µm : les impuretés sont rejetées à la frontière des sphérolites et amorceraient l'oxydation localement. Sachant que pour obtenir des sphérolites de 100 µm, la vitesse de cristallisation doit être faible (cristallisation isotherme à 130°C) et qu'il est donc normal de ségréger les impuretés aux frontières des sphérolites, les conclusions de ces auteurs sont-elles justifiées pour un polypropylène ayant subi une cristallisation rapide ?

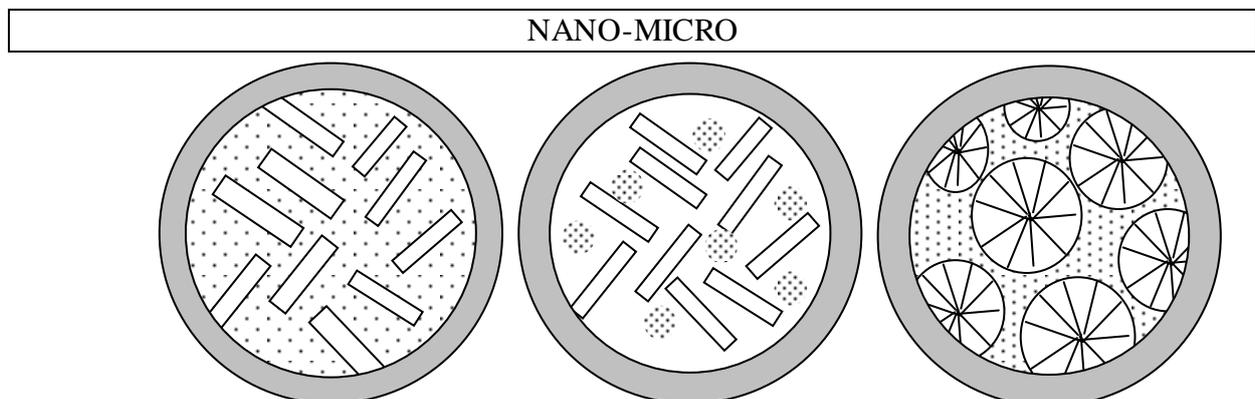
L'imagerie par chimiluminescence a permis de mettre en évidence que l'oxydation ne démarre pas au même moment en tout point de la surface d'un film de PP, les zones intersphérolitiques s'oxyderaient plus facilement [104].

Par microscopie RAMAN, Blakey et al. ont réussi à mettre en évidence une zone fortement oxydée à l'échelle du micron [105]. L'amorçage local de l'oxydation est le plus souvent attribué aux défauts de toute sorte : résidus catalytiques, fraction atactique ou autres impuretés...

6.2.2. Approches de l'hétérogénéité

L'hétérogénéité de l'oxydation recouvre, nous l'avons vu, de nombreux phénomènes à des échelles diverses. Afin de procéder à une meilleure compréhension du processus, il convient d'effectuer une revue la plus large possible des cas de non uniformité spatiale de l'oxydation et ce que ces derniers impliquent en terme de stratégie de recherche.

On schématise à la figure I-31 les scénarios possibles quant à la répartition spatiale de l'oxydation symbolisée ici par des points représentant les actes chimiques élémentaires. Il est évident que pour pouvoir comparer les différents cas entre eux, on se placera à un même taux global d'avancement de l'oxydation (i.e. un même nombre d'actes chimiques).



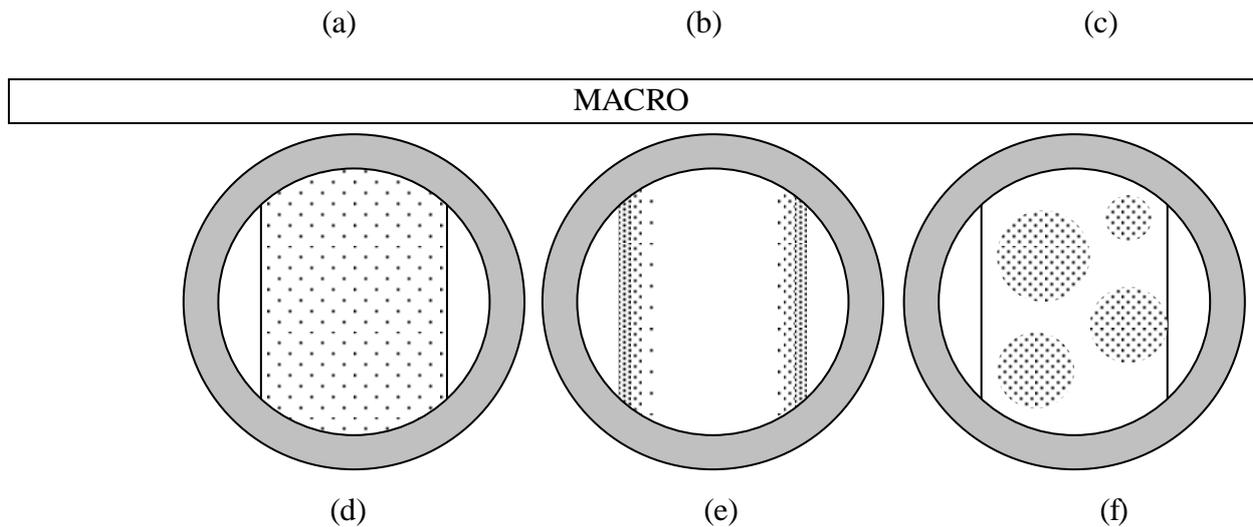


Figure I-31 : Schématisation des cas possibles (éventuellement observés) d'hétérogénéité. Les points représentent les actes chimiques

Différents scénarios peuvent être distingués :

- a) Dimension typique de la zone observée ~ 100 nm. Les rectangles blancs sont les lamelles cristallines. La dégradation est uniforme dans la phase amorphe.
- b) Dimension typique de la zone observée ~ 100 nm. La dégradation est localisée dans des micro (ou nano) domaines dans la phase amorphe.
- c) Dimension typique de la zone observée ~ 100 μ m. La dégradation est localisée dans les zones intersphérolitiques (la phase amorphe intrasphérolitique n'est pas touchée par la dégradation).
- d) Dimension typique de la zone observée ~ 20 μ m. (coupe dans l'épaisseur). La dégradation est homogène à grande échelle.
- e) Dimension typique de la zone observée ~ 200 μ m. La dégradation est confinée dans la zone superficielle sur une couche de quelques micromètres.
- f) Dimension typique de la zone observée ~ 10 cm. (surface d'un film par exemple). La dégradation est localisée dans des taches.

La cristallinité du PP interdit l'existence d'une dégradation homogène à toutes les échelles, cependant le cas a), assimilable à une suspension de particules non réactives dans une matrice réagissant d'une façon homogène, peut être traité comme un cas homogène

Le cas b), où l'oxydation génère des nano-hétérogénéités dans la phase amorphe interlamellaire, est plus complexe. Expérimentalement parlant, il n'y a pas à notre connaissance pour l'instant de méthode d'observation directe permettant de différencier les cas (a) et (b).

Le cas c), où l'oxydation est essentiellement localisée dans la phase intersphérolitique, a été abordé par des chercheurs Polonais [106]. Les études utilisant la microscopie UV [103] suggèrent ce type de comportement bien que les preuves expérimentales dans ce domaine ne soient pas vraiment claires. On peut en effet imaginer deux sous-cas semblables aux cas (a) et (b) à l'échelle du cristallite, selon que l'oxydation est homogène ou hétérogène.

A l'échelle macroscopique, il faut faire une distinction importante entre les cas où l'oxydation est homogène dans le plan de la surface exposée ((d) et (e)) et les cas où elle est localisée dans des taches circulaires dont le diamètre augmente avec le temps d'exposition, c'est typiquement le cas mis en évidence par Richter [102].

6.3. Fragilisation induite par oxydation

6.3.1. Introduction

Il convient tout d'abord de rappeler que le vieillissement est un phénomène plus ou moins superficiel ce qui nous impose de faire la distinction entre fragilisation « locale » et fragilisation « globale ».

Par fragilisation « globale », nous entendons fragilisation d'un échantillon d'épaisseur suffisamment importante pour que s'y manifestent les gradients d'oxydation déjà décrits : un tel échantillon peut être décrit en première approximation comme constitué d'un substrat ductile/tenace, sur lequel se trouve une couche superficielle fragile. Des fissures se forment facilement dans cette dernière, le problème est alors de savoir si les fissures vont traverser le cœur ductile lorsque l'échantillon est mis sous contrainte. On voit ici que la fragilisation « globale » se résume à un problème de mécanique de la rupture, la couche superficielle jouant alors le rôle du défaut qui amorce la rupture macroscopique.

Le problème de la fragilisation « locale » pourrait aussi être appréhendé sous l'angle de la mécanique de la rupture s'il apparaît que le vieillissement (homogène à l'échelle méso), se traduit en fait par la formation de défauts à l'échelle micro. Alors la coalescence (ou la percolation) de ces défauts pourrait entraîner la fragilisation. On comprend facilement que cette approche soit préférée par les tenants des modèles hétérogènes de vieillissement [107].

Cependant, il ne faut pas exclure la possibilité que le problème de la fragilisation « locale » soit plutôt un problème de physique des polymères : les modifications structurales induites par le vieillissement entraîneraient une diminution de ténacité du polymère de sorte que des défauts initialement inactifs finiraient par devenir actifs dans l'amorçage de fissures. Bien entendu cette approche convient plutôt aux tenants des modèles homogènes de vieillissement.

L'un des principaux objectifs de cette thèse sera d'apporter de nouveaux éléments dans ce débat, les éléments disponibles étant résumés dans les paragraphes suivants.

6.3.2. Fragilisation « globale ». Conséquences de la structure peau-cœur

Si l'oxydation est contrôlée par la diffusion de O_2 , on observe un phénomène de couche oxydée. Il est évident que la présence de cette couche oxydée est dramatique pour le comportement mécanique. Ces conséquences ont été étudiées en thermo-oxydation [108] ou en photo-oxydation [109] : la couche oxydée apparaît comme un défaut de surface et donc diminue d'une manière catastrophique la déformation à la rupture.

La couche oxydée (ou « peau ») s'accompagne d'un mécanisme de fissuration à cause d'une part de la fragilisation superficielle par coupures de chaîne et d'autre part des variations volumiques que l'oxydation impose au polymère [110].

Pour prendre en compte l'effet de la couche oxydée sur le comportement mécanique, certains auteurs ont proposé de simuler la présence de couche oxydée par un entaillage approprié [111-112]. Schématiquement deux cas peuvent se présenter (figure I-32) : a) la fissure parvenant à l'interface s'émousse b) au-delà de conditions critiques (épaisseur de la couche oxydée ou vitesse de fissuration), la fissure se propage dans la partie saine et entraîne la rupture de la pièce.

Le matériau étant hétérogène, il apparaît évident qu'un essai mécanique (de type traction uniaxiale par exemple) apparaît impropre pour déterminer des relations structure-propriétés exploitables quantitativement.

Nous ne reviendrons pas dans la thèse sur ce phénomène qui pour l'essentiel nous paraît bien compris : notre objectif principal sera l'étude de la fragilisation locale. On s'attachera donc à vérifier que l'oxydation ne soit pas contrôlée par la diffusion de l'oxygène afin de considérer le matériau comme homogène.

6.3.3. Fragilisation « locale ». Aspects phénoménologiques

Nous nous intéresserons désormais seulement au comportement mécanique d'échantillons suffisamment minces pour que la dégradation puisse y être considérée homogène à l'échelle méso-macro.

Conformément aux résultats concernant l'évolution des propriétés mécaniques en traction uniaxiale au cours d'un vieillissement du polypropylène par thermooxydation [113], photooxydation [114] ou par radiooxydation [115], l'effet du vieillissement oxydant peut être résumé par les points suivants :

- 1) La fragilisation est un phénomène relativement brutal.
- 2) Les propriétés mécaniques aux faibles déformations (module et seuil) sont peu modifiées lorsque la fragilisation se produit.
- 3) Le paramètre le plus sensible est la déformation à la rupture.

Le fait que la fragilisation soit un phénomène catastrophique suggère l'idée d'un phénomène de seuil en bon accord avec les principes de la mécanique de la rupture selon lesquels, pour une taille donnée de défauts, il y a une ténacité critique en deçà de laquelle le comportement est fragile. De même pour une ténacité donnée, il existe une taille de défaut critique, le lien entre les deux grandeurs étant, dans le cas d'un comportement linéaire, donnée par la relation de Griffith :

$$\sigma = \sqrt{\frac{G_{IC} E}{\pi a}} \quad \text{Eq. I- 29}$$

pour le cas d'une fissure de longueur $2a$ dans une plaque soumise à une contrainte uniaxiale homogène σ , γ étant l'énergie liée à la création d'une surface et E le module d'Young du matériau.

6.3.4. Fragilisation « locale ». Rôle des coupures de chaînes

Dés 1965, Oswald et Turi ont postulé que la fragilisation est directement reliée au processus de coupures de chaînes induit par l'oxydation [116]. Plus précisément ces auteurs affirment que les coupures de chaînes détruisent les molécules liens interlamellaires permettant l'activation des processus de plasticité. D'une façon plus imagée, l'idée générale est que l'oxydation détruit le ciment amorphe assurant la cohésion de l'édifice semi-cristallin.

Dans ce cas, les relations structures-ténacité établies pour les polymères amorphes, dans la mesure où elles sont transposables aux semi-cristallins nous donnent une première base pour le

scénario « à taille de défaut constant », c'est-à-dire pour le modèle homogène. Revenons à la figure I-18 et considérons un échantillon de masse molaire initiale de l'ordre de 10^6 g/mol subissant un vieillissement par coupure de chaîne statistique. Sa masse molaire va diminuer, cependant, tant que cette dernière n'atteint pas $\sim 10^5$ g/mol, la ténacité reste constante (autrement dit aucune modification du comportement à la rupture n'est observée). Lorsque la masse molaire va passer de 10^5 à $5 \cdot 10^4$ g/mol, la ténacité va chuter d'un facteur 100, ce qui implique que des défauts initialement insignifiants (100 fois plus petit que la taille critique par exemple) vont devenir actifs en amorçage de fissure (en étant maintenant 100 fois plus grands que la taille critique). On voit qu'ici également la transition ductile-fragile peut être relativement brutale.

Les résultats obtenus pour les polymères amorphes sont-ils directement transposables aux polymères semi-cristallins ? Des éléments épars dans la littérature permettent une réponse positive. Dans le cas du PP, tous les praticiens ont pu observer que la fragilisation intervient à un taux de conversion de l'oxydation bas, mais peu de données quantitatives ont été publiées sur le sujet, mentionnons cependant les travaux de Severini et al. [117] qui étudient la dégradation environnementale du polypropylène et qui observent une chute des propriétés mécaniques en traction uniaxiale pour une masse molaire en poids inférieure à 200 kg/mol parallèlement à une diminution de la polymolécularité. De même les résultats de Kagiya et al. montrent que la transition ductile fragile induite par radiooxydation correspond à une masse

molaire en poids de l'ordre de 180 kg/mol et à une dose de 20 kGy [118].

On voit que la rupture d'un nombre relativement faible de chaînes suffit à fragiliser le polymère : ce dernier se comporte comme si quelques chaînes jouant un rôle primordial dans la déformation plastique étaient plus sensibles que les autres à l'oxydation, ce qui apparaît difficile à justifier.

On notera que la première interprétation proposée par Oswald et Turi mentionnée plus haut [109] est contemporaine au modèle proposé par Peterlin qui introduit le concept de « molécules liens » [119]. Nous avons vu que le rôle crucial de ces molécules liens dans les mécanismes de déformation plastique du polypropylène : Si ces molécules liens sont sectionnées, elles ne peuvent plus alors transmettre les efforts permettant le cisaillement des zones cristallines. Ces molécules sont-elles particulièrement vulnérables à l'oxydation ? Leur configuration est-elle de nature à « amplifier » les effets d'un petit nombre de coupures de chaînes ? La masse molaire correspondant à la fragilisation est-elle dépendante de la morphologie cristalline ? Il n'y a pas à notre connaissance de réponse claire à ces questions qui vont constituer l'objectif principal de nos investigations.

7. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons tout d'abord passé en revue les mécanismes responsables de la déformation plastique du polypropylène. Les facteurs influant sur la transition ductile-

fragile ont été identifiés, en particulier la masse molaire. Il apparaît qu'en dessous d'une certaine masse molaire ($M_w \approx 190\text{kg/mol}$), la diminution de la connexion interlamellaire ne permet plus d'activer le processus de cisaillement intralamellaire.

Nous avons vu ensuite que si l'oxydation du polypropylène a été largement étudiée, le phénomène de fragilisation qui en résulte n'est pas bien clair. C'est pourtant ce dernier point qui nous permettra de prédire la transition ductile-fragile et donc la durée de vie du polymère. Malgré les nombreuses critiques, nous persistons à penser que l'utilisation de la cinétique chimique apparaît comme le seul outil permettant de rendre compte du processus d'oxydation du polypropylène. En conséquence, notre programme de recherche peut être résumé par le schéma proposé à la figure I-35 : La chaîne de causalité conduisant à la fragilisation est représentée par les flèches.

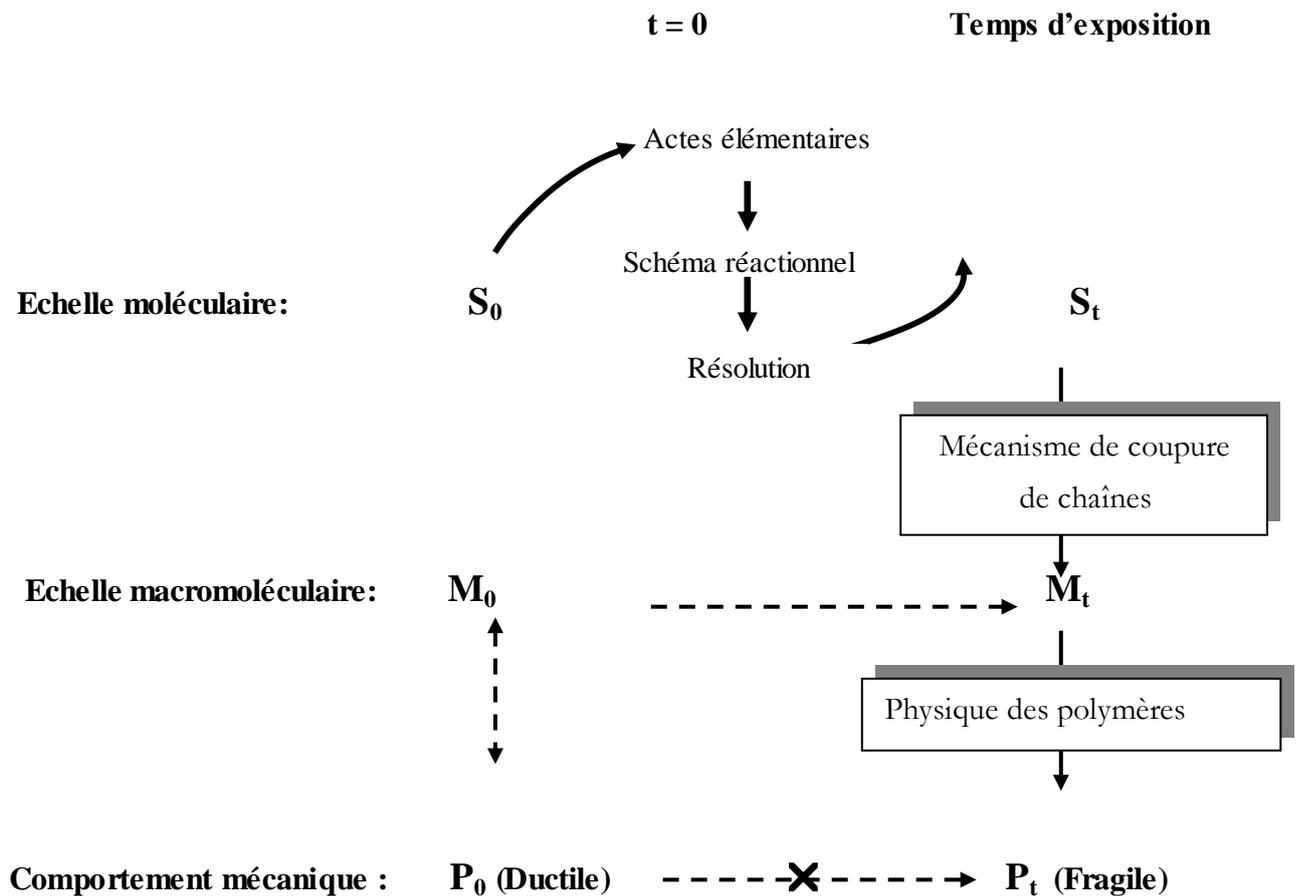


Figure I- 35 : Schéma de principe pour prédire la fragilisation induite par oxydation. Le passage direct entre P_0 et P_t correspondrait à une démarche empirique

8. Références bibliographiques

- [1] Khoury, F., Passaglia, E., *morphology of crystalline synthetic polymers*, dans Treatise on solid-state chemistry vol. 3 : crystalline and noncrystalline solids, éd. par Bruce Hannay, Plenum Press (1976).
- [2] Advances in Polymer Science, "Crazing in polymers" vol. II, **91/92** (1990).
- [3] Li J.M.C., Wu J.B.C., J. Mat. Sci., **11** (1976) 434.
- [4] Li J.M.C, Polym. Eng. Sci., **24** (1984) 750.
- [5] Hay I.L., Keller A., J. Polym. Sci., Part. C, **30** (1970) 289.
- [6] Weynant, E., Haudin, J.M., G'Sell, C., J. Mat. Sci., **15**, 2677-2692 (1980).
- [7] Schultz, J., *Polymer Materials Science*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1974).
- [8] Peterlin, A., J. Mat. Sci., **6**, 490-508(1971).
- [9] Pope, D.P., Keller, A., J. Pol. Sci. Phys. Edn., **13** (1975) 533.
- [10] Petermann J., Kluge W., Gleiter H., J. Polym. Sci., **17** (1979) 1043.
- [11] Kestenbach H.J., Petermann J., Polymer, **35** (1994) 5217.
- [12] Allan, P., Bevis, M., Phél. Mag., **4** (1970) 555.
- [13] Tanaka, K., Ceto, T., Hara, T., J. Phys® Soc. Jpn, **17** (1972) 873.
- [14] Lin, L., Argon, A.S., J. Mat. Sci., **29** (1994) 294.
- [15] Bowden, P.B., Young, R.J., J. Mat. Sci., **9**, 2034-2051(1974).
- [16] G'Sell, C., Revue de Physique Appliquée, **23** (1988) 1085.
- [17] Young, R.J., Bowden, P.B., Phél. Mag., **29** (1974) 1061.
- [18] Gaucher-Miri, V., Séguéla, R., Macromolecules, **30** (1997) 1158.
- [19] Kramer E.J., Advances in Polymer Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Ed. H.-H. Kausch), Chap. 1 (1983).
- [20] Döll W., Advances in Polymer Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (Ed. H.-H. Kausch), 106-168 (1983).
- [21] Kramer E.J., Berger L.L., Advances in Polymer Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Ed. H.-H. Kausch), Chap. 1 (1991).
- [22] Donald A. M., Kramer E.J., Polymer, **23**, 461-465 (1982).
- [23] Brown N., Lu X., Huang Y.L., Qian R., Makromol. Chem. Symp., **41**, 55-67 (1991).
- [24] Hui C.Y., Ruina A., Creton C., Kramer E.J., Macromolecules, **25**, 3948-3955 (1992).
- [26] Berger L.L., Macromolecules, **22**, 3162-3167 (1989).
- [27] De Gennes P.G., J.Chem.Phys.55, 572-577 (1991).
- [28] Sha Y., Hui C.Y., Kramer E.J., J. Mater. Sci., **34**, 3695-3707 (1999).
- [29] Brown H.R., Macromolecules, **24**, 2752-2756 (1991).
- [30] Gensler R., Plummer C.J.G., Grein C., Kausch H.-H., Polymer, **41**, 3809-3819 (2000).
- [31] Greco R., Ragosta G., Plastics and Rubber Processing and Applications, **7**, 163-171 (1987).
- [32] Wu S., J. Polym. Sci. Part B: Polymer physics, **27**, 723-741 (1989).
- [33] Hui C.Y., Kramer E.J., Polym. Eng. Sci. , **35**, 419-425 (1995).
- [34] Van Krevelen D.W., Properties of polymers, 3^{ième} ed. Amsterdam, Elsevier, p. 465 (1990).

- [35] Plummer C.J.G., Kausch H.-H., *Macromol. Chem.*, **197**, 2047-2063 (1996).
- [36] Lin L., Argon A.S., *J. Mater. Sci.*, **29**, 294-323 (1994).
- [37] Avella M. dell'Erba R., Martuscelli E., Ragosta G., *Polymer*, **34**, 2951-2960 (1993).
- [38] Kennedy M.A., Peacock A.J., Mandelkern L., *Macromolecules*, **27**, 5297-5310 (1994).
- [39] Plummer C.J.G., Kausch H.-H., *J. Macromol. Sci.*, B35 (3&4), 637-657 (1996).
- [40] Peacock A.J., Mandelkern L., Alamo R.G., Fatou J.G., *J. Mater. Sci.*, **33**, 2255-2268 (1998).
- [41] Lu X., Wang X., Brown N., *J. Mater. Sci.*, **23**, 643-648 (1988).
- [42] Mandelkern L., Smith F.L., Failla M., Kennedy M.A., Peacock A.J., *J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics*, **31**, 491-493 (1993).
- [43] Lustiger A., Marzinsky C.N., Mueller R.R., *J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics*, **36**, 2047-2056 (1998).
- [44] Mandelkern L., *Acc. Chem. Res.*, **23**, 380-386 (1990).
- [45] Sakaoku K., Peterlin A., *J. Polym. Sci. Part A2*, **9**, 895-915 (1971).
- [46] Aboulfaraj M., G'Sell C., Ulrich B., Dahoun A. *Polymer*, **36**, 731-742 (1995).
- [47] Norton D.R., Keller A., *J. Polym. Sci. Part A2*, **26**, 704-712 (1985).
- [48] Loos J., Petermann J., *Polymer*, **37**, 4417-4420 (1996).
- [49] Plummer C.J.G., Gensler R., Kausch H.-H., *Physica Scripta*, **T66**, 258-261 (1996).
- [50] Baltá-Calleja F.J., Peterlin A., *J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics*, **B4(3)**, 519-540 (1970).
- [51] Bartczak Z., Galeski A., *Polymer*, **40**, 3677-3684 (1999).
- [52] Ballard D.G.H., Cheshire P., Longman G.W., *Polymer*, **19**, 379-385 (1978).
- [53] Castelein G., Coulon G., Aboulfaraj M., G'Sell C., Lepleux E., *J. Phys. III France*, **5**, 547-555 (1995).
- [54] Natta G., Corradini P., *Del Nuovo Cimento Suppl.*, **15**, 40 (1960).
- [55] Lotz B. Kopp S., Dorset D., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **319 (IIB)**, 187 (1994).
- [56] Lotz B., Wittman J.C., Lovinger A.J., *Polymer*, **37**, 4979-4992 (1996).
- [57] Bartczak Z., Cohen R.E., Argon A.S., *Macromolecules*, **25**, 4692-4704 (1994).
- [58] Gaucher-Miri V., François P., Séguéla R., *J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics*, **34**, 1113-1125 (1996).
- [59] Coulon G., Castelein G., G'Sell C., *Polymer*, **40**, 95-110 (1998).
- [61] Bowden P.B., Young R.J., *J. Mater. Sci.*, **9**, 2034 (1974).
- [62] Butler M.F., Donald A.M., Ryan A.J., *Polymer*, **38**, 5521-5538 (1997).
- [60] Séguéla R., Staniek E., Escaig B., Fillon B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1873-1885 (1999).
- [63] Pope D.P., Keller A., *J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics*, **13**, 533 (1975).
- [64] Petermann L. Schultz J.M., *J. Mater. Sci.*, **13**, 50 (1978).
- [65] Bartczak Z., Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E., *Polymer*, **37**, 2113-2123 (1996).
- [66] Clark E.S., *J. Macromol. Sci.* **B4**, 499 (1970).
- [67] Van der Sanden M.C.M., Meijer H.E.H., Tervoort T.A., *Polymer*, **34**, 2961-2970 (1993).
- [68] Plummer C.J.G., Menu P., Cudré-Mauroux N., Kausch H.-H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 489-500 (1995).
- [69] Schultz J.M., *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 770-785 (1984).
- [70] Knight J.B., Calvert P.D., Billingham N.C., *Polymer*, **26**, 1713-1718 (1985).

- [71] Friedrich K., *Advances in Polymer Science* (Ed. H.-H. Kausch), Springer Verlag Berlin, 225 (1983).
- [72] Way J.L., Atkinson J.R., Nutting J., *J. Mater. Sci.*, **9**, 293-299 (1974).
- [73] Keith H.D., Padden F.J., JR., Vadimsky R.G., *J. Polym. Sci. Part A2*, **4**, 267-281 (1966).
- [74] Brown N., Ward I.M., *J. Mater. Sci.*, **18**, 1405-1420 (1983).
- [75] Sugimoto M., Ishikawa M., Hatada K., *Polymer*, **36**, 3675-3682 (1995).
- [76] Baumegaertel M., Winter H.-H., *J. Non-Newt. Fluid. Mech.*, **44**, 15 (1992).
- [77] Carrot C., Revenu P., Guillet J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1887-1897 (1996).
- [78] Eckstein A., Suhm J., Friedrich C., Maier R.-D., Sassmannshausen J., Bochmann M., Mühlaupt R., *Macromolecules*, **31**, 1335-1340 (1998).
- [79] Kurata M., Tsunashima Y., *Polymer Handbook*, 3^{ième} édition, Brandrup J., Immergut E.H., Ed., John Wiley, New York (1989).
- [80] Wu S., *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 823-830 (1992).
- [81] Flory P.J., Yoon D.Y., *Nature*, **272**, 226-229 (1978).
- [82] Guttman C.M., DiMarzio E.A., Hoffman J.D., *Polymer*, **22**, 1466-1479 (1981).
- [83] DiMarzio E.A., Guttman C.M., Hoffman J.D., *Faraday Disc.* **68**, 210 (1978).
- [84] DiMarzio E.A., Guttman C.M., *Polymer*, **21**, 733-744 (1980).
- [85] Guttman C.M., DiMarzio E.A., *Macromolecules*, **15**, 525-531 (1982).
- [86] Séguéla R., Rietsch F., *J. Mater. Sci.*, **23**, 415-421 (1988).
- [87] Kumar S.K., Yoon D.Y., *Macromolecules*, **22**, 3458-3465 (1989).
- [88] Ishikawa M., Ushui K., Kondo Y., Hatada K., Gima S., *Polymer*, **37**, 5375-5379 (1996).
- [89] Rault J., Robelin-Souffaché E., *J. Polym. Sci. Part B: Polymer physics*, **27**, 1349-1373 (1989).
- [90] Rault J., *Ann. Chim. Fr.*, **15**, 237-247 (1990).
- [91] Lacher R.C., Bryant J.L., Howard L.N., Sumners D.W., *Macromolecules*, **19**, 2639-2643 (1986).
- [92] Gedde U.W., Jansson J.-F., *Polymer*, **26**, 1469-1476 (1985).
- [93] Bolland J.L.B., Gee G., *Trans. Farad. Soc.* **42**, 236-243 (1946) et **42**, 244-252 (1944).
- [94] Gillen K., Wise J., Clough R., *Polym. Deg. Stab.*, **47**, 149-161 (1995).
- [95] Benson S.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 972-979 (1965).
- [96] Rozantsev E.G., Kagan E. SH., V.D. Sholle, Ivanov, V.B., Smirnov V.A., *Discovery, Chemistry and Application of Hindred Amines* In Peter P. Klemchuk editor, *Polymer Stabilisation and Degradation*, ACS Symposium Series 280, American Chemical Society, Washington, D.C. (1985).
- [97] Stivala S.S., Reich L., Kelleher P.G., *Makromol. Chem.*, **59**, 28-42 (1963).
- [98] Billingham N.C., Calvert P.D., *The Physical Chemistry of Oxidation and Stabilisation of Polyolefins*, Scott G. editor. *Developments in Polymer Stabilisation*. London : Applied Science Publishers Ltd. p.139 (1980).
- [99] Boss C.R., Chien J.C.W., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **4**, 1543 (1966).
- [100] Kiryushkin S.G., Schlyapnikov Y. A., *Polym. Deg. Stab.*, **23**, 185 (1989).
- [101] Billingham N.C., Prentice P., Walker T.J., *J. Polymer Sci.: Symposium* **57**, 287-297 (1976).
- [102] Richters P., *Macromolecules*, **3**, 262-265 (1970).
- [103] Billingham N.C., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **28**, 145-163 (1989).

- [104] Celina M., George G.A., Lacey D., Billingham N.C., *Polym. Deg. Stab.*, **51**, 115-124 (1996).
- [105] Blakey I., George G.A., *Polym. Deg. Stab.*, **70**, 269-275 (2000).
- [106] Mucha M., Kryszewski K., *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 743-752, (1980).
- [107] George G.A., Celina M., Lerf C., Cash G., Weddell D., *Macromol. Symp.*, **115**, 69-92 (1997).
- [108] Wyzgoski M.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1689-1704 (1981).
- [109] Rabello M.S., White J.R., *Polym. Deg. Stab.*, **56**, 55-73 (1997).
- [110] Audouin L., Langlois V., Verdu J., de Bruijn J.C.M., *J. Mater. Sci.*, **29**, 569-583 (1994).
- [111] So P.K., Broutman L.J., *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1173-1179 (1986).
- [112] Schoonenberg G.E., *J. Mater. Sci.*, **23**, 1580-1590 (1988).
- [113] Gijssman P., Kroon M., Van Oorschot M., *Polym. Deg. Stab.*, **51**, 3-13 (1996).
- [114] Pabiot J., Verdu J., *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 32-37 (1981).
- [115] Wilski H., *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 1-14 (1987).
- [116] Oswald H.J., Turi E., *Polym. Eng. Sci.*, **5**, 152-158 (1965).
- [117] Severini F., Gallo R., Ipsale S., *Polym. Deg. Stab.*, **22**, 185-194 (1988).
- [118] Kagiya T., Nishimoto S., Watanabe Y., Kato M., *Polym. Deg. Stab.*, **12**, 261-275 (1985).
- [119] Peterlin A., *J. Polymer Sci.*, **C9**, 61 (1965).

Résumé:

Une des conséquences majeures de l'oxydation des polymères est le processus de coupure de chaînes. C'est ce processus qui est souvent évoqué pour expliquer leur fragilisation limitant leur durée de vies.

L'objectif de nos travaux est de relier d'une façon quantitative l'évolution des produits d'oxydation et le processus de fragilisation sous l'effet de la température.

Cependant la nécessité de pouvoir prédire la durée du polymère, autrement dit le moment de sa fragilisation, oblige à identifier et à relier d'une manière quantitative les différentes modifications responsables de cette fragilisation.

L'évaluation des conséquences de la température sur les propriétés mécaniques est basée sur le comportement en traction uni-axiale; il apparaît donc que l'effet de la température sur le polyéthylène rend ce dernier morphologiquement quasi-vivant: sa structure tend à s'ordonner sans que cependant, le taux de cristallinité n'augmente d'une façon importante.

Notant que dans la thermo-oxydation du polyéthylène, le phénomène de réticulation est minoritaire par rapport à celui de coupure de chaînes.

Il nous appartient de voir si ces modifications morphologiques liées à la température sont susceptibles ou non d'influencer le processus de fragilisation

Mots clés: Polymère; Température; Oxydation; Propriétés mécaniques

Abstract:

A major consequence of the oxidation of polymers is the process of breaking chains. It is this process that is often cited to explain their weakness limiting their useful lives.

The objective of our work is to connect a quantitative way the evolution of the oxidation products and the process of weakening under the effect of temperature.

However, the need to predict the length of the polymer, ie the moment of weakness, requires to identify and connect to quantitatively different changes responsible for this embrittlement.

The assessment of the impact of temperature on the mechanical properties is based on the behavior in uniaxial tension, so it appears that the effect of temperature on polyethylene makes it morphologically almost alive: its structure tends to s' order without, however, the degree of crystallinity does not increase in a significant way.

It behooves us to see if these morphological changes due to temperature or may not influence the process of weakening.

Keywords: Polymer, Temperature, Oxidation, Mechanical properties