

Mécanismes de déformation dans les polymères semi-cristallins

DETREZ Fabrice

Table des matières

1	Comportement en traction	2
2	Déformation d'un sphérolite	3
3	Glissement cristallin	5
4	Craquelures	7
5	Transformation fibrillaire	8

1 Comportement en traction

Les polymères à morphologie sphérolitique ont des propriétés élastiques initialement isotropes. La figure 1 illustre le comportement classique en traction uniaxiale.

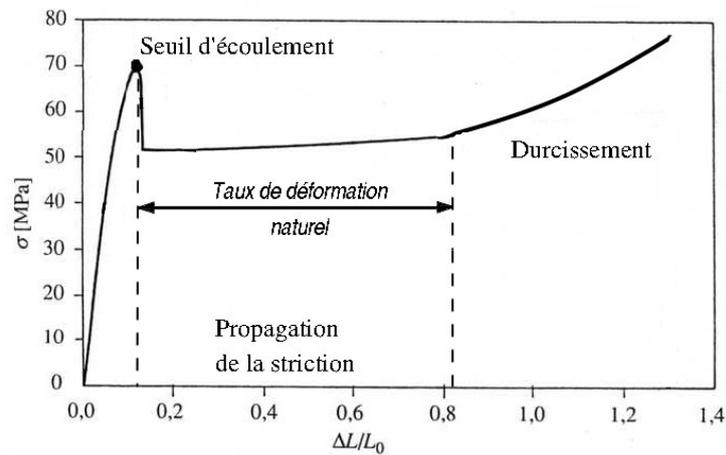


FIG. 1 – Courbe de traction typique d'un polymère semi-cristallin

La courbe contrainte déformation peut être découpée en trois phases :

le domaine élastique et anélastique : est un domaine de déformation homogène. Avant le crochet de contrainte associé au seuil d'écoulement, on y observe l'apparition de fines bandes de cisaillement. Peu après le seuil d'écoulement, on assiste à la formation d'une bande de Piobert-Lüders (Figure 2a). Dans les polymères, elle est couramment appelée striction. Le critère de Considère [1] est souvent utilisé pour prédire son apparition [2].

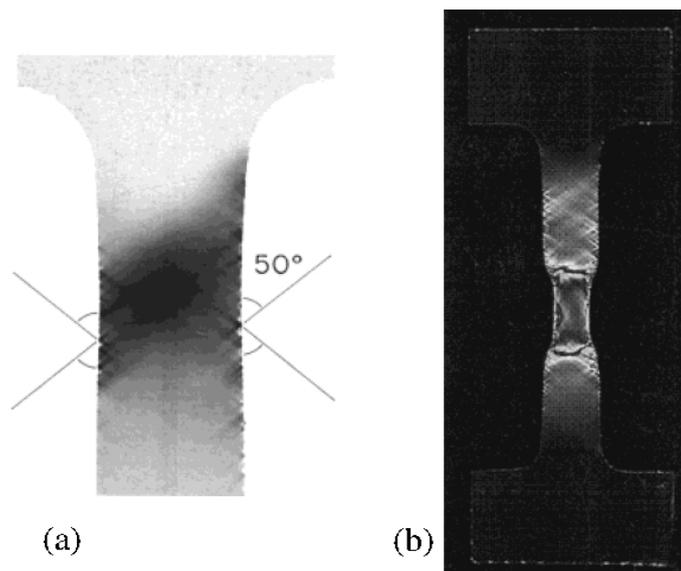


FIG. 2 – (a) Epreuve de PP déformée au seuil d'écoulement [3]. (b) Striction dans le PP observée entre polariseurs croisés [4]

le plateau d'écoulement : la striction se propage le long de l'éprouvette en transportant une déformation appelée taux de déformation naturel. La figure 2b montre la propa-

gation de la bande de Lüders dans un échantillon de PP entre polariseurs croisés ; de fines bandes de cisaillement s'observent au niveau des épaulements.

le durcissement : démarre lorsque la striction s'est propagée sur la totalité de l'éprouvette.

Dans cette phase, la déformation redevient homogène et la morphologie est fibrillaire.

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

2 Déformation d'un sphérolite

Lorsqu'on étudie la déformation d'un sphérolite, il est d'usage de définir (Figure : 3)

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

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

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

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

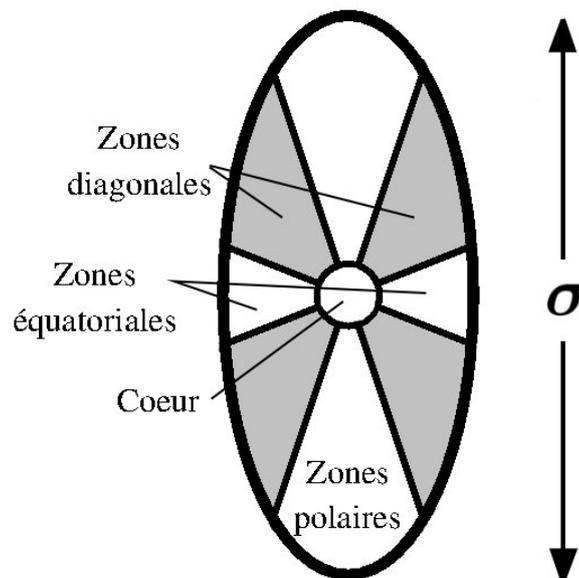


FIG. 3 – Cartographie d'un sphérolite

En 1965, Hay et Keller [5] ont étudié la déformation en traction uniaxiale *in situ* de sphérolites de polyéthylène basse densité (LDPE) en microscopie optique à lumière polarisée. Leurs observations ont mis en évidence l'hétérogénéité de la déformation au sein du sphérolite. Les zones équatoriales se déforment en premier. Au cours de la déformation, on assiste à une forte localisation de la déformation dans ces zones équatoriales et diagonales. Par contre, les zones polaires ne semblent pas se déformer.

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

En 1974, Bowden et Young ont présenté un scénario possible pour la déformation des sphérolites étirés en déformation plane [6]. La figure 4 présente la localisation des mécanismes proposés par ces auteurs.

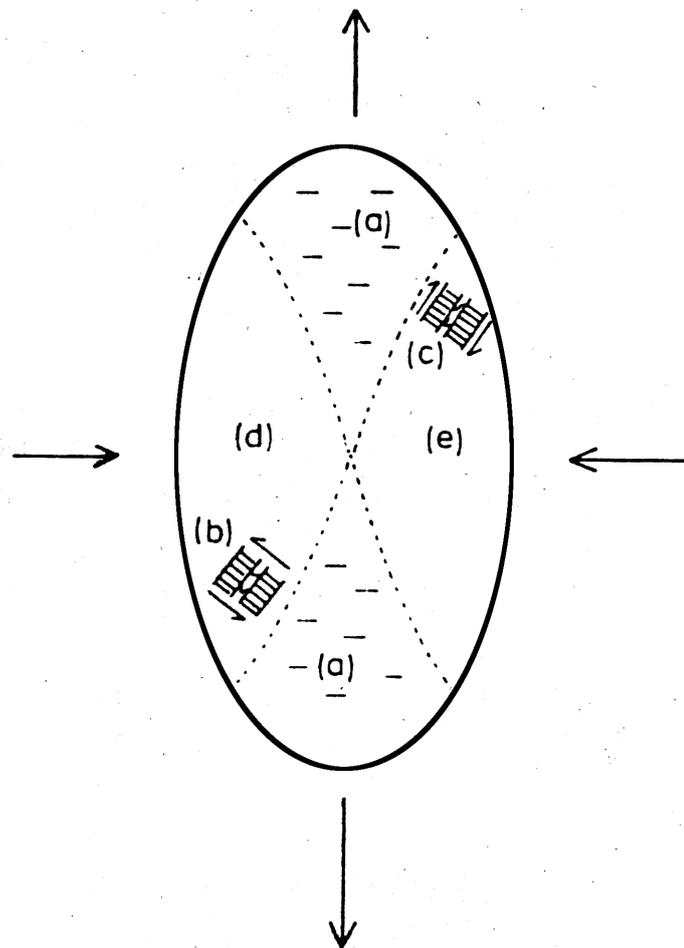


FIG. 4 – Schéma du scénario de déformation d'un sphérolite de polyéthylène haute densité [6] : (a) fragmentation, (b) glissement cristallin suivant l'axe des chaînes, (c) glissement interlamellaire, (d) maillage ou transformation de phase, (e) glissement cristallin perpendiculaire à l'axe des chaînes

Dix ans plus tard, Weynant a réalisé une étude similaire de la déformation des sphérolites de poly(1-butène) [7]. Dans le cas d'échantillons constitués uniformément de sphérolites de diamètre $160 \mu\text{m}$, il a observé la localisation de la déformation dans les zones équatoriales. Il a réalisé également des échantillons autoensemencés, constitués de gros sphérolites ($370 \mu\text{m}$) noyés dans une matrice de petits sphérolites. Dans ces échantillons, la localisation s'amorce au niveau du cœur du sphérolite pour s'étendre aux zones équatoriales puis aux zones diagonales. Il a interprété ses observations par le scénario suivant

- zones équatoriales :
 1. forte localisation de la déformation dans les zones équatoriales par séparation interlamellaire (Figure 5c) ;
 2. flexion des lamelles sous l'action des molécules liantes étirées (phénomène modélisé par Nitta [8]) ;
 3. glissement cristallin induit par la flexion des lamelles.
- zones diagonales :
 1. propagation de la déformation depuis les zones équatoriales ;
 2. glissement interlamellaire (Figure 5b) ;
 3. cisaillement intralamellaire, glissement cristallin ;
- zones polaires :
 - fragmentation des lamelles pour accommoder la déformation.

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

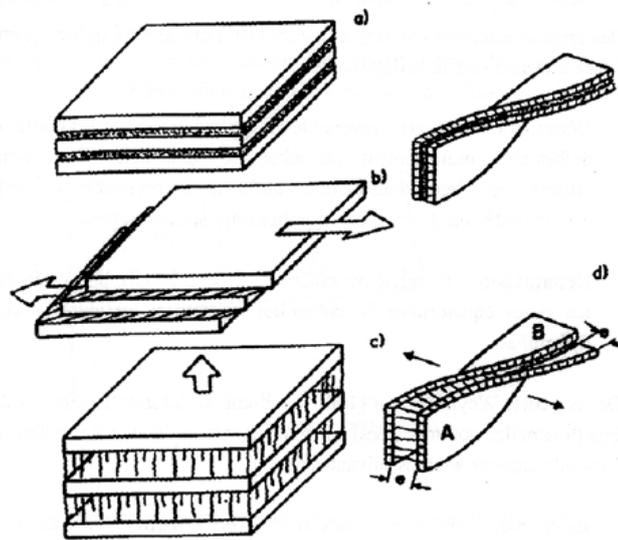


FIG. 5 – Mécanismes de déformation des paquets de cristallites : (a) état non déformé, (b) glissement interlamellaire, (c) séparation interlamellaire, (d) cas de lamelles torsadées (A : séparation, B : glissement)

3 Glissement cristallin

En combinant les SAXS pour obtenir la direction de la normale aux lamelles \underline{n} et les WAXS pour obtenir l'orientation des chaînes \underline{c} , Young et Bowden ont mis en évidence l'inclinaison de \underline{n} par rapport à \underline{c} au cours de la déformation du polyéthylène haute densité orienté [9]. Les auteurs ont attribué le phénomène au glissement cristallin homogène (*fine slip*) (Figure 6a). Toutefois dans certains cas, l'inclinaison entre la normale aux lamelles \underline{n} et l'axe des chaînes \underline{c} n'évolue pas avec la déformation. Young et Bowden ont interprété ce phénomène par la notion de glissement hétérogène (*coarse slip*) [10] (Figure 6b).

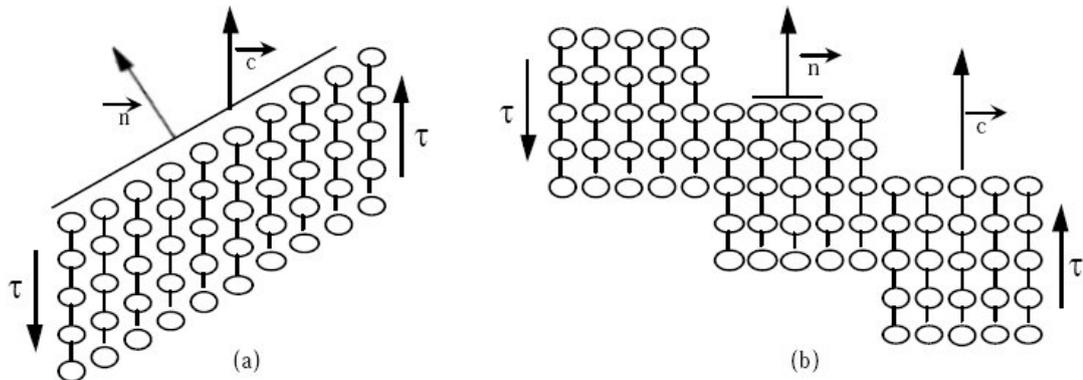


FIG. 6 – Schéma des deux mécanismes de cisaillement : (a) glissement homogène (*fine slip*), (b) glissement hétérogène (*coarse slip*)[10]

Durant un essai de traction sur des échantillons non orientés, la morphologie cristalline initialement isotrope (sphérolitique) se transforme en une morphologie fibrillaire. En combinant les WAXS et les SAXS, les deux types de glissement ont été observés aux grandes déformations sur des échantillons initialement isotropes [11]. Le glissement hétérogène a été observé sur le polyéthylène haute densité (PEHD) et le glissement homogène sur le polyéthylène basse densité (PEBD) aussi aux grandes déformations.

4 Craquelures

A l'oeil nu, les craquelures (*craze* en anglais signifiant « petite fissure ») ressemblent à de petites fissures perpendiculaires à l'axe de traction. Elles ont été observées pour la première fois dans les polymères amorphes vitreux. Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) [12] révèlent qu'un réseau de vides et de fibrilles étirées s'établit entre les deux faces de chaque craquelure (Schéma Figure 7a).

Des observations en microscopie électronique en transmission (MET) ont permis de mettre en évidence des craquelures dans les zones équatoriales de sphérolites déformés (Figure 7b). Dans les semi-cristallins les craquelures sont de plus petite dimension car leur propagation est freinée par les cristallites. Même si les lamelles peuvent persister au milieu des fibrilles, elles sont progressivement consommées avec l'ouverture des craquelures.

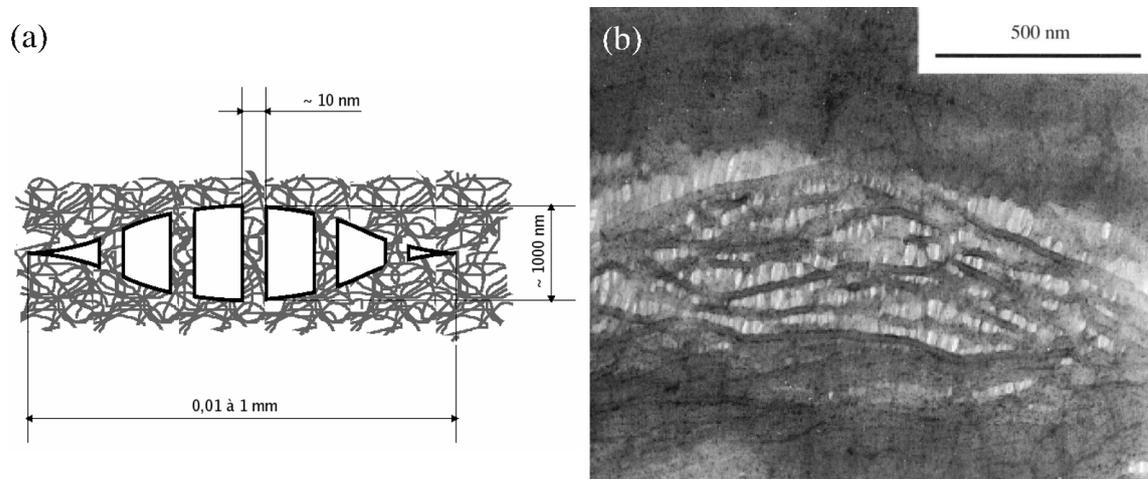


FIG. 7 – (a) Schéma d'une craquelure dans un polymère amorphe vitreux. (b) Image MET d'une craquelure au niveau des zones équatoriales d'un sphérolite de PP [13]

Dans un polymère pur, les craquelures apparaissent de façon aléatoire et hétérogène. Il semble que les craquelures proviennent de défauts tels que des impuretés, des porosités initiales ou des rayures en surface. Il existe plusieurs théories décrivant la genèse des craquelures [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20], mais aucune ne fait l'unanimité à cause des difficultés à observer les premières étapes du craquelage et à relier les contraintes locales aux contraintes macroscopiques.

Il existe deux modes de propagation des craquelures : l'ouverture (perpendiculaire au plan de la craquelure) et la propagation du sommet (propagation dans le plan de la craquelure). Le modèle proposé par Kramer [16] est le plus répandu pour la propagation du sommet des craquelures ; il est basé sur le mécanisme d'instabilité de ménisque de Taylor.

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

5 Transformation fibrillaire

En 1971, Peterlin [21] a proposé le premier un modèle moléculaire pour décrire la transformation fibrillaire qui s'opère lors du passage de la striction. Puisque le PEHD étudié est très cristallin, la phase amorphe n'est pas prise en compte, ni même la structure sphérolitique (Figure 8).

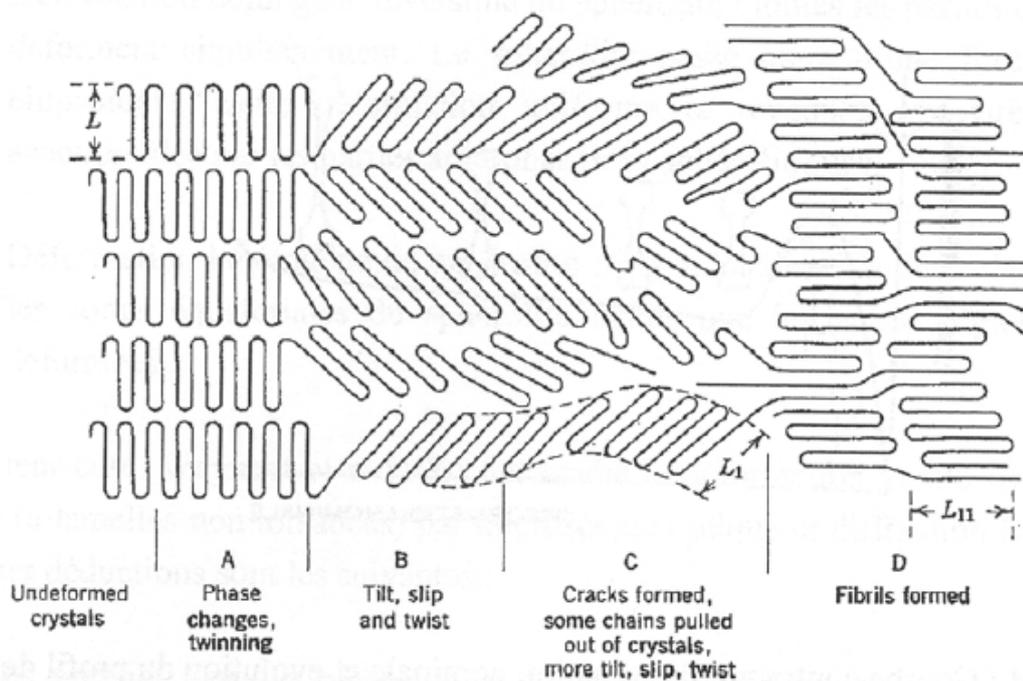


FIG. 8 – Transformation fibrillaire de lamelles initialement alignées dans l'axe de traction [21]

Le processus peut être décrit en plusieurs étapes :

Figure 8A au début de la déformation, on assiste à des transformations de phase et au maillage ;

Figure 8B juste avant le passage de la striction, les lamelles sont cisailées et pivotent par glissement homogène, induisant une orientation oblique des chaînes par rapport à l'axe de traction ;

Figure 8C à l'amorçage de la striction, les lamelles se fragmentent et les chaînes se débloquent (*pull-out*) avant de recristalliser parallèlement à l'axe de traction ;

Figure 8D après le passage de la striction, les fibrilles continuent à se déformer par dépliage de chaînes et glissement inter-blocs des fibrilles. Les macromolécules s'étirent de plus en plus suivant l'axe de traction. C'est ce processus qui conduit à une augmentation régulière du module du matériau en fonction du taux d'étirage, sans modification notable de la fonction d'orientation cristalline [22].

Schultz [23] puis Petermann *et al* [24] ont amélioré le modèle en y introduisant notamment du glissement interlamellaire de la phase amorphe et de la cristallisation induite par étirage. Le modèle de Schultz [23] est en outre plus général et plus réaliste puisqu'il s'appuie sur un paquet, de cristallites et de couches amorphes, incliné par rapport à l'axe de traction. Ce modèle se décompose en trois étapes décrites sur la figure 9

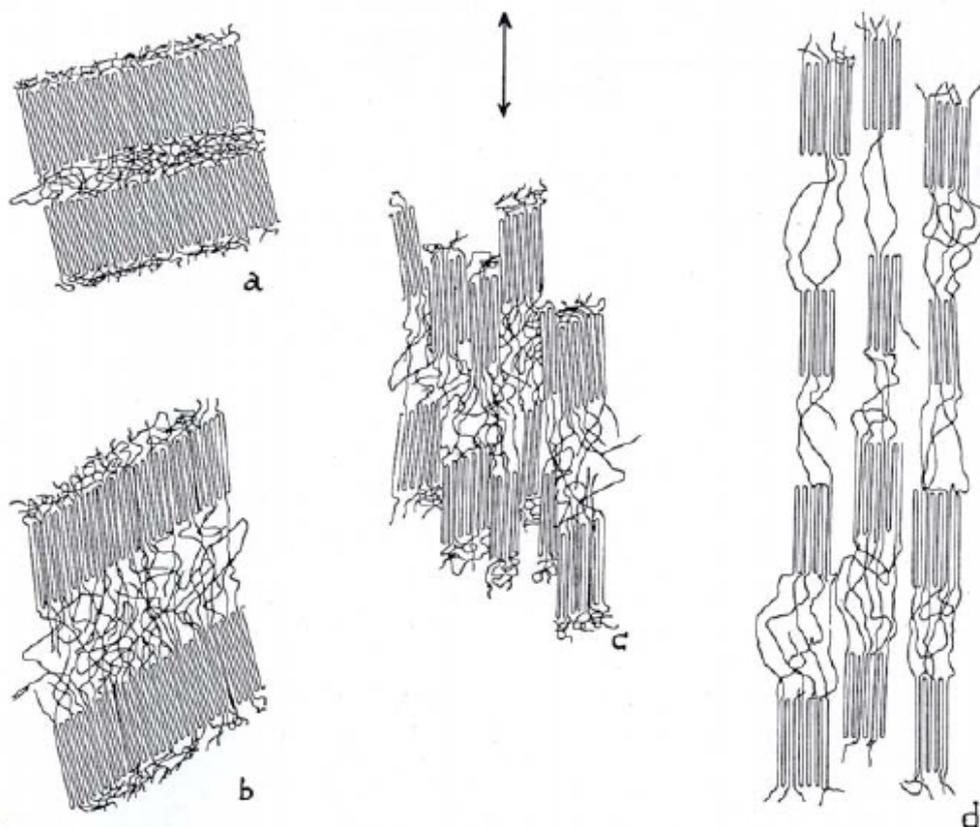


FIG. 9 – Transformation fibrillaire de lamelles inclinées par rapport à l'axe de traction [25]

Figure 9a architecture moléculaire initiale de deux lamelles séparées par une phase amorphe (modèle bicouche).

Figure 9b extension des molécules de liaison par séparation et glissement interlamellaire, puis basculement des chaînes par cisaillement cristallin homogène avant l'apparition de la striction.

Figure 9c fragmentation des lamelles par cisaillement hétérogène à l'origine de la striction.

Figure 9d alignement des chaînes des nanoblocs cristallins dans l'axe de sollicitation, formation de la morphologie fibrillaire après le passage de la striction.

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

Références

- [1] A. Considère. *Annales des ponts et chaussées*, chapter L'emploi du fer et de l'acier dans les constructions, pages 574–775. ENSPC, 1885.
- [2] C. G'Sell. Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides. *Revue. Phys. Appl.*, 23 :1085–101, 1988.
- [3] E. Staniek, R. Séguéla, B. Escaig, and P. François. Plastic behavior of monoclinic polypropylene under hydrostatic pressure in compressive testing. *J. Appl. Polym. Sci.*, 72 :1241–47, 1999.
- [4] R. Séguéla, E. Staniek, B. Escaig, and B. Fillon. Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure. *J. Appl. Polym. Sci.*, 71 :1873–85, 1999.
- [5] I.L. Hay and A. Keller. Polymer deformation in terms of spherulites. *Kolloid-Z.Z.Pol.*, 204 :43–74, 1965.
- [6] P.B. Bowden and R.J. Young. Deformation mechanisms in crystalline polymers. *J. of Mat. Sci.*, 9 :2034–51, 1974.
- [7] E. Weynant. *La déformation plastique et la transformation de phase cristalline II → I du polybutène 1 isotatique*. Thèse de doctorat, INSA Lyon et Université de Claude Bernard-Lyon I, 1981.
- [8] K.-H. Nitta and M. Takayanagi. Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 38 :1037–44, 2000.
- [9] R.J. Joung, P.B. Bowden, J.M. Ritchie, and J.G. Rider. Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene. *J. of Mat. Sci.*, 8 :23–36, 1973.
- [10] R.J. Young and P.B. Bowden. Twinning and martensitic transformations in oriented high-density polyethylene. *Phil. Mag.*, 29 :1061–73, 1974.
- [11] V. Gaucher-Miri and R. Seguela. Tensile yield of polyethylene and related copolymers : mechanical and structural evidence of two thermally activated processes. *Macromolecules*, 30 :1158–67, 1997.
- [12] C.J.G. Plummer, N. Cudré-Mauroux, and H.H. Kausch. Deformation and entanglement in semicrystalline polymers. *Polym. Eng. Sci.*, 34 :318–29, 1994.
- [13] H.-H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, and P. Decroly. *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physique*. 2001.
- [14] R.P. Kambour. Structure and properties of crazes in polycarbonate and other glassy polymers. *Polymer*, 5 :143–55, 1964.
- [15] A.M. Donald and E.J. Kramer. Effect of molecular entanglements on craze microstructure in glassy polymers. *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 20 :899–909, 1982.
- [16] E.J. Kramer. Microscopic and molecular fundamentals of crazing. *Adv Polym Sci*, 52-53 :275–334, 1983.
- [17] E.J. Kramer. Craze fibril formation and breakdown. *Polym. Eng. Sci.*, 24 :761–9, 1984.
- [18] E.J. Kramer and L.L. Berger. Fundamental processes of craze growth and fracture. *Adv Polym Sci*, 91-92 :1–68, 1990.
- [19] E. Piorkowska, A.S. Argon, and R.E. Cohen. Size effect of compliant rubbery particles on craze plasticity in polystyrene. *Macromolecules*, 23 :3838–48, 1990.
- [20] A.S. Argon and R.E. Cohen. Crazing and toughness of block copolymers and blends. *Adv Polym Sci*, 91-92 :301–51, 1990.
- [21] A. Peterlin. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Sciences*, 6 :490–508, 1971.

- [22] A. Peterlin. Drawing and annealing of fibrous material. *J.Appl.Phys.*, 48 :4099–108, 1977.
- [23] J.M. Schultz. *Polymer Materials Science*, chapter 11. Prentice hall, 1974.
- [24] J. Petermann, W. Kluge, and H. Gleiter. Electron microscopic investigation of the molecular mechanism of plastic deformation of polyethylene and isotactic polystyrene crystals. *J.Polym.Sci.*, 17 :1043–51, 1979.
- [25] J.M. Schultz. Reviw : Deformation mechanisms in crystalline polymers. *Polym.Mat.Sci.*, pages 2034–51, 1974.