

TD 14 : Mécanismes de déformation des polymères.

Soufflage de bouteilles

N. BILLON

RAPPEL :

On appellera CONFIGURATION de la chaîne polymère les enchaînements covalents, c'est-à-dire tout ce qui est fixé par la chimie (succession d'atomes, longueurs de liaison et angles de valence).

On appellera CONFORMATION de la chaîne l'arrangement spatial de tous les groupements d'atomes étant donnés les degrés de liberté laissés par la chimie (positions sur les cônes de valence).

On distinguera :

- La CONFORMATION LOCALE sur la chaîne qui définit l'arrangement spatial local des groupements autour de la chaîne ou localement sur son squelette.
- La CONFORMATION GLOBALE de la chaîne qui résulte de l'arrangement de tous les segments du squelette et qui est caractérisée, en première approche, par l'écart bout à bout quadratique moyen et le rayon de giration de la chaîne.

1 La préforme vitreuse, la transition vitreuse

1-1) Compte tenu des variations d'épaisseur le matériau doit supporter un taux de biorientation de 6 à 12. Ceci est strictement impossible à basse température à cause de la rupture. La seule gamme raisonnable est au-delà de 95 °C.

- La légende stipule que la déformation est réversible, on peut donc envisager une déformation de type élastique. Le module apparent dépend de la vitesse. Nous avons donc affaire à un matériau visco-élastique. Ce type de matériau présente un comportement intermédiaire entre le solide élastique et un fluide visqueux. En termes de processus cela signifie qu'il y a dans le matériau des processus de déformation dissipatifs ; frottements internes, seuils d'activation.

1-2) Il s'agit du module de cisaillement dans la zone de visco-élasticité linéaire (faible déformation) au-delà le comportement reste visco-élastique mais perd sa linéarité.

- Il pourrait être comparé au module initial sur la courbe 1b en gardant en mémoire que figure 1 nous voyons le module de traction et qu'en figure 2 nous parlons de cisaillement ($G = E/2(1+\nu)$ avec ν coefficient de Poisson).

- On impose une déformation γ et on mesure la contrainte σ . Si t est le temps et ω la fréquence angulaire de la sollicitation :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

La réponse est déphasée d'un angle δ par rapport à la sollicitation du fait du caractère visco-élastique :

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin(\omega t)\cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t)\sin(\delta) \\ &= G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t)\end{aligned}$$

On décompose donc la réponse en une partie en phase avec la sollicitation, caractérisée par G' , et une partie en opposition de phase, caractérisée par G'' , avec :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta)$$

En notation complexe on aurait pu écrire :

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

$$G^* = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) = G' + iG''$$

Où on retrouve les notions de modules complexe, réel et imaginaire. La tangente de l'angle de perte est $\tan(\delta) = G''/G'$.

- **La zone I correspond à l'état vitreux du polymère.** A ces températures les mouvements moléculaires accessibles pour provoquer la déformation macroscopique du polymère sont des changements de conformation locale (é.g, basculement d'un groupement sur le cône de valence). En tout état de cause, il n'y a pas de mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne. Les déformations accessibles sont donc faibles et nécessitent un apport d'énergie important donc une forte contrainte. La déformation élastique est ici contrôlée par le terme enthalpique de son énergie interne. Macroscopiquement, nous observons une élasticité à fort module comparable (en processus mais pas en valeur) à celle que l'on observe sur les métaux.

Pour vitreux qu'il soit, le polymère n'est pas figé. Il existe toujours des fluctuations temporelles et spatiales de conformation. Ces fluctuations sont contrôlées par la température : d'autant plus rapides et nombreuses que la température augmente. Il devient donc plus « facile » de déformer le matériau lorsque sa température augmente. Le module reste donc thermodépendant et décroissant.

De même, le matériau reste vico-élastique comme en témoigne la valeur de G'' qui reste non nulle bien que faible. Cela se traduira technologiquement par un module dépendant de la vitesse. Du point de vue des processus cela suppose qu'il y a toujours un terme dissipatif.

La zone II est la zone de transition associée à la **relaxation vitreuse**. La température y est suffisante pour que, progressivement, la sollicitation externe autorise des changements de conformation globale, c'est-à-dire des mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne. On va donc pouvoir, pour des contraintes de plus en plus faibles, autoriser des déformations macroscopiques de plus en plus grandes. Le module G' décroît donc rapidement.

La figure 2c montre un décalage de ligne de base sur le thermogramme, image d'une brusque variation de C_p , contemporain de cette perte de module. Ceci illustre que la transition α concerne l'ensemble de propriétés du matériau qui subissent à ce moment là de brusques variations.

Dans cette zone II le module G'' prend une valeur proche de celle de G' accentuant le caractère visco-élastique du polymère. Cette zone sera, de ce fait, souvent appelée zone visco-élastique. Le passage de cette transition se traduit par un maximum sur la courbe de $\tan \delta$.

La température à laquelle ce maximum apparaît est appelée température de transition T_α .

La zone III est la zone caoutchoutique du PET 100 % amorphe. La température est désormais suffisante pour que la chaîne balaie spontanément toutes ses conformations possibles en un temps très court devant la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopique, les chaînes apparaissent donc souples mais « attachées » les unes aux autres. Le module est faible et contrôlé par l'entropie de la chaîne et non plus l'enthalpie du système. En fait, tout se passe comme si la sollicitation externe augmentait l'écart bout à bout de la chaîne.

A noter qu'ici aussi on ne devrait pas négliger le terme visco-élastique.

La zone IV est une zone de cristallisation. Pour conserver au polymère un caractère amorphe il a fallu le tremper. Le matériau est donc dans un état fortement hors d'équilibre. Le passage de sa transition α a rendu aux chaînes suffisamment de mobilité spontanée pour que le matériau ait la possibilité de rechercher son équilibre, à savoir un état semi cristallin. La cristallisation des polymères étant pilotée par une cinétique lente, la cristallisation n'apparaît que tardivement, c'est-à-dire pas instantanément à l'issue de la transition. L'hypothèse d'une cristallisation est ici confortée par l'existence d'un pic exothermique sur le thermogramme figure 2c.

La zone V est la zone caoutchoutique du PET semi-cristallin. La phase amorphe y est toujours souple et se comporte comme dans la zone IV. Le cristal pour sa part est insensible à la transition vitreuse. Il apparaît rigide de module élevé (élasticité enthalpique, cf. autres cristaux). Il agit en charges renforçantes. De plus, pour créer le cristal on aura réduit les longueurs des chaînes amorphes. Ce phénomène résulte en une forte augmentation du module de la phase amorphe : une chaîne courte conduit à des déformations plus faibles.

La zone VI est la zone de fusion. Le thermogramme figure 2c montre un phénomène endothermique que nous pouvons associer à la fusion des cristaux. Le matériau redevient amorphe et tend à rejoindre le module de celui-ci, c'est-à-dire la zone VII.

- **La zone VII est la zone d'écoulement du polymère.** Les désenchevêtrements y sont très probables. Les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres. La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres. L'existence du cristal sur la zone V pallie cette perte de cohésion car une même chaîne peut appartenir à plusieurs lamelles. De ce fait le plateau caoutchoutique du semi-cristallin sera non seulement plus haut mais aussi plus long que celui de l'amorphe. Ces deux points expliquent qu'un semi-cristallin, tel le PP ou le PE, peut être utilisé au dessus de sa transition α , tandis qu'un amorphe sera limité à son plateau vitreux. Pour utiliser un amorphe au-delà de sa transition il faut le réticuler. Ce sont les élastomères, qui combinent état caoutchoutique et non désenchevêtrement et ont donc un plateau caoutchoutique théoriquement infini (en fait limité par la dégradation chimique).

- Sur la zone I les déformations sont majoritairement réversibles à la température de l'essai car elles font intervenir majoritairement des changements de conformations. Lorsque la sollicitation cesse le matériau retourne spontanément à sa conformation d'équilibre définie par sa température. La visco-élasticité est donc de type solides.

Dans les zones VI et VII, nous rentrons dans l'état fondu où progressivement l'essentiel de la déformation sera due à un déplacement relatif des chaînes, les changements de conformations devenant minoritaires mais non nuls. Le déplacement relatif des chaînes est un processus irréversible. On rentre dans le domaine visco-élastique fluide.

1-3) Dans la gamme de soufflage le matériau est dans son état caoutchoutique. Son comportement est majoritairement hyper-élastique, c'est-à-dire réversible. Il est possible de lui imposer des déformations élastiques très importantes. Dans le procédé on fige cette déformation par trempe sur le moule froid. C'est un des rôles de la phase de soufflage à 40 bar. Le matériau est figé dans un état métastable car une fois qu'il aura atteint une température inférieure à sa transition α la mobilité moléculaire sera trop faible pour l'autoriser à relaxer les contraintes. Il suffit donc de le refroidir rapidement.

- Si l'on réchauffe la bouteille au dessus de T_{α} les chaînes reprennent leur mobilité et les contraintes hyperélastiques figées lors de la trempe sont relaxées. Cela se traduira par une très forte contraction parallèlement aux directions de traction et une dilation dans les directions perpendiculaires. D'un point de vue technologique le bouteille perdra sa forme et son volume.

1-4) Au-delà de la variation de module que nous venons de détailler, l'ensemble du comportement évolue avec la température. Sur la figure 1 on voit clairement le comportement passer progressivement d'un comportement de type hyper élastique à un comportement vitreux ductile.

De manière analogue la figure 2 montre une évolution similaire pour une température donnée avec la vitesse. Qualitativement on peut remarquer des similitudes : 105 °C et 0.01 s⁻¹ (figure 3a) avec 95 °C et 0.001 s⁻¹ (figure 3b); 95 °C et 0.01 s⁻¹ (figure 3b) avec 85 °C et 0.001 s⁻¹ (figure 3c); 85 °C et 0.01 s⁻¹ (figure 3c) avec 75 °C et 0.001 s⁻¹ (figure 3d).

Donc, solliciter plus rapidement à une température donnée revient à solliciter à la même vitesse mais à une température inférieure. Réciproquement, solliciter plus lentement à une température donnée revient à solliciter à la même vitesse mais à une température supérieure.

1-5) Portons sur une échelle log-log le module en fonction de la pulsation pour les trois températures données en exemp le. Choisissons la courbe à 90 °C comme référence. Les deux autres courbes peuvent être ramenées sur cette courbe par simple translation (figure 4b). L'ampleur de la translation dépend de la température. Ce qui veut dire que :

$$G'(T = 85^\circ\text{C}, \lg(\omega)) = G'(T = 90^\circ\text{C}, \lg(\omega + a_1))$$

$$G'(T = 95^\circ\text{C}, \lg(\omega)) = G'(T = 90^\circ\text{C}, \lg(\omega - a_2))$$

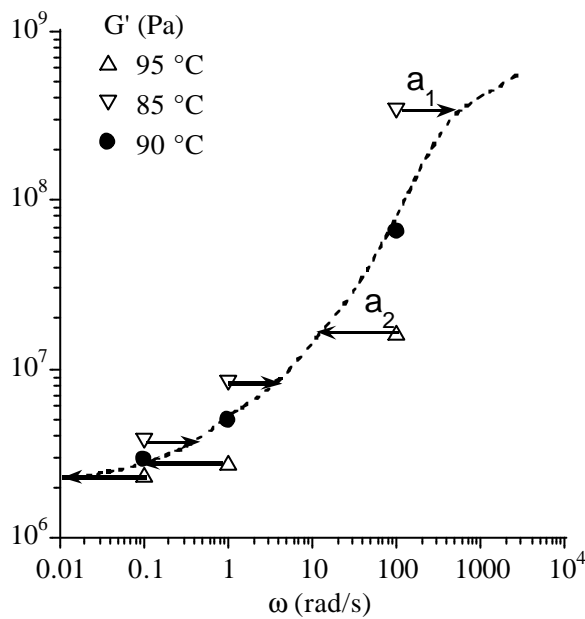


Figure 4b

La forme la plus connue pour a est celle de William Landel et Ferry :

$$\lg(a_T) = \frac{-C_1^0 (T - T_0)}{-C_2^0 + T - T_0}$$

$$\text{Si } T_0 = T_g \text{ on admet } \begin{cases} C_1^g = C_1^2 = 17.44 \\ C_2^g = C_2^2 = 51.6 \end{cases}$$

Un exemple de courbe maîtresse est donnée figure 4c dans le cas d'un polystyrène

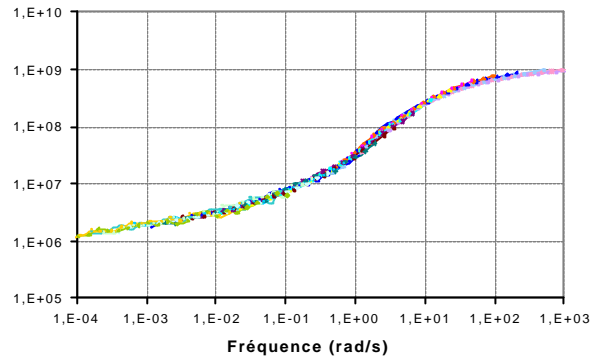


Figure 4c : Courbe maîtresse pour un polystyrène. G' est en Pa.

$$T_0 = 100 \text{ on admet } \begin{cases} C_1^0 = 11.8 \\ C_2^0 = 72 \end{cases}$$

- $T\alpha$ évolue avec la vitesse de sollicitation. De fait, elle augmente avec cette dernière.
- A une température donnée un polymère sera vitreux à haute vitesse et caoutchoutique à basse vitesse. Si le soufflage avait lieu à 80°C les zones sollicitées lentement seraient «à l'entrée» du plateau caoutchoutique alors que les zones sollicitées rapidement seraient «à la sortie» du plateau vitreux. La préforme serait donc le siège d'une énorme évolution de comportement, rendant le procédé instable voire impossible.
- $T\alpha$ n'est pas intrinsèque au matériau. Elle garde en mémoire l'histoire du matériau et est fortement influencée par un facteur cinétique.
- Une solution pour pallier ce fait serait d'extrapoler $T\alpha$ à vitesse nulle et c'est cette température que nous pourrions appeler température de transition vitreuse T_g . Dans la pratique on se contente d'une extrapolation à 1 rad/s.

2 La préforme amorphe et ses comportements.

2-1) Soit l'énergie interne du système U . Le premier principe nous apprend que :

$$dU = dQ - PdV + dW$$

dQ est la quantité de chaleur échangée, soit $T dS$ (T température, S entropie) pour un processus irréversible.

P est la pression et V le volume. Si le matériau est incompressible $dV = 0$.

dW est le travail des forces extérieures, f_c . Si on introduit l'énergie libre d'Helmoltz, F :

$$dW = dF = dU - TdS$$

Si on admet que l'énergie interne est peu sensible à l'écart bout à bout on voit que le moteur de l'élasticité est la variation d'entropie liée à l'extension de la chaîne :

$$dW = -T dS$$

Le système est une chaîne à laquelle on impose une force f_c , soit :

$$f_c = -T \frac{\partial S}{\partial r} = -kT \frac{\partial \ln(\Phi(r))}{\partial r}$$

Si on donne à la fonction densité sa forme Gaussienne :

$$f_c = \frac{3kT}{nl^2} r$$

- La force n'est nulle que pour r nul, c'est-à-dire quand les deux extrémités de la chaîne sont confondues, ce qui n'a aucun sens physique. Rien n'empêche cette chaîne de s'étendre à l'infini, en particulier au-delà de nl qui est l'extension limite physiquement. Le choix d'une fonction plus pertinente pour Φ permet d'écrire f_c de manière plus réaliste (raideur fonction inverse de Langevin de r/nl).

- Il faut maintenant décrire le polymère comme un ensemble de chaînes, modéliser les interactions (points de réticulations, enchevêtrements ...) puis écrire l'énergie libre, F , du système et son évolution avec la déformation. Les contraintes principales sont déduites de cette énergie et du tenseur d'élongation λ (p est une pression hydrostatique) :

$$\sigma_i = \lambda_i \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} + p$$

Il faut aussi donner à la densité de probabilité une forme plus réaliste. La limite Gaussienne a en effet le défaut de ne pas rendre compte des durcissements.

2-2) Le PET semi-cristallin est fragile le PET amorphe est ductile.

- Il n'y a pas de règle générale. Un polymère amorphe vitreux peut être ductile ou fragile de même qu'un polymère semi cristallin.
- On peut imaginer que des processus élémentaires différents existent suivant les polymères, la température et la vitesse. Là encore le comportement macroscopique dépend des ordres de grandeurs respectifs des temps caractéristiques de la sollicitation et des temps caractéristiques des processus élémentaires. Ces derniers déterminent le comportement macroscopique des polymères. Certains conduisent à de plus grandes déformations et rendent le polymère « ductile » d'autres conduisent à une rupture précoce et rendent le polymère « fragile ». Ces processus, s'ils peuvent être modifiés par la microstructure, ne dépendent pas que de la microstructure.

2-3) Le critère de von Mises est insuffisant car il ne peut reproduire le comportement du matériau différent suivant les sollicitations (figure 6c). Il faut que le critère de plasticité prenne en compte aussi la pression hydrostatique pour « décentrer » l'ellipse.

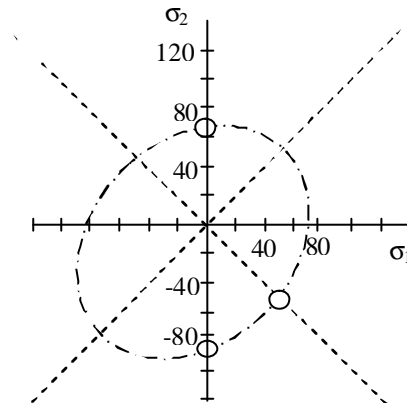


Figure 6c.

2-4) Les polymères amorphes sont le siège d'une orientation moléculaire. Les polymères semi-cristallins sont de plus le siège d'une texturation de la phase cristalline. Dans le cas du PET, le matériau cristallise du fait de la déformation au-delà d'un étirage de 2,5.