

# Quantification et modélisation du couplage plasticité endommagement dans les polymères semicristallins à morphologie sphérolitique

F. Detrez<sup>a,b</sup>, R. Séguela<sup>b</sup>, S. Cantournet<sup>a</sup>

a. Centre des Matériaux, MINES ParisTech, Centre des matériaux, CNRS UMR 7633, BP 87 91003 Evry Cedex

b. Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq

## Résumé :

*Le mécanisme de fragmentation des lamelles cristallines a conduit à l'hypothèse d'un couplage entre la plasticité et l'endommagement. Après identification de la contribution visqueuse, l'endommagement et la déformation plastique sont mesurés par des essais de traction charge/décharge. Ces mesures nous ont permis d'identifier une loi de couplage unique pour les matériaux de l'étude.*

## Abstract :

*The fragmentation of crystalline lamellae enables assuming that there is coupling between plasticity and damage. The viscous contribution is first identified, then subtracted from data of cyclic tensile test in order to assess the damage and the plastic deformation. The damage evolution follows the same law for all studied materials.*

**Mots clés :** Polymère semicristallin, Endommagement, Plasticité, Polyamide 6, Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Polybutène

## 1 Introduction

Pour certains polymères, les chaînes macromoléculaires peuvent cristalliser sous forme de lamelles cristallines très élançées. Les sphérolites sont de forme plus ou moins sphérique et sont constituées de lamelles cristallines orientées radialement et séparées par de la phase amorphe (Figure 1a).

L'endommagement dans ces matériaux est classiquement associé au mécanisme de cavitation. Il y est quantifié en mesurant la variation de volume [1]. Or, des travaux réalisés par microscopie à force atomique (AFM) ont révélé un intense processus de fragmentation des lamelles cristallines sur le polyamide 6 (PA6), le polybutène (PB) et le poly( $\epsilon$ -caprolactone) [2, 3, 4]. L'image hauteur AFM de la figure 1b montre des lamelles cristallines (en blanc) fragmentées, lors d'un essai de traction. Ce mécanisme apparaît tous d'abord au cœur du sphérolite puis dans les zones où les lamelles sont alignées avec l'axe de traction.

L'objectif de cette étude est d'approfondir l'approche expérimentale de ce mécanisme élémentaire de déformation pour le quantifier dans le but d'identifier une loi de comportement. Néanmoins, des approches micromécaniques ont permis de mettre en évidence le rôle prépondérant du facteur de forme des lamelles sur les propriétés élastiques [5, 6].

Peterlin [7] a introduit le mécanisme de fragmentation comme un mécanisme de plasticité. Or, la fragmentation s'avère être aussi un mécanisme d'endommagement car elle diminue le facteur de forme des lamelles dont dépendent les propriétés élastique [5, 6]. Dans cette étude, nous quantifions l'endommagement et la déformation plastique dans trois polymères semicristallins à morphologie sphérolitique et se déformant par fragmentations le PA6, PB et PCL [4]. Nous présentons une méthode originale de mesure de la perte des propriétés mécaniques. La méthode que nous avons développée est une alternative plus fonctionnelle pour établir une loi de comportement que la technique de mesure de variation de volume. En effet, nous ne savons pas encore relier la fraction volumique de cavité aux propriétés élastiques des polymères semicristallins.

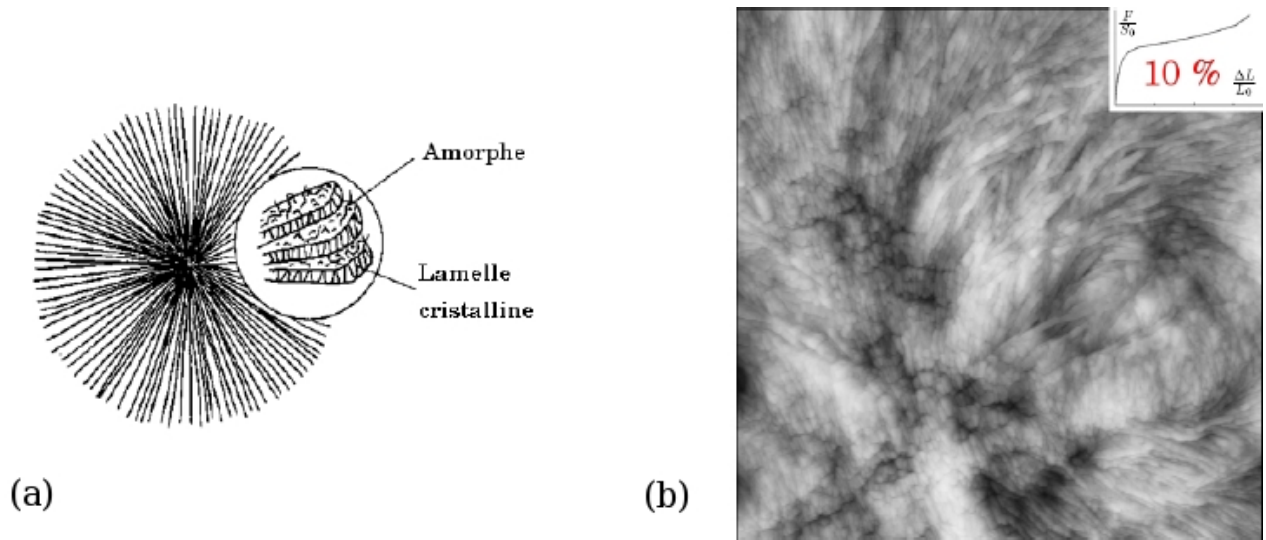


FIG. 1 – (a) Schéma d'un sphérolite, (b) Image AFM in situ d'un film de PB en traction uniaxiale : Contraste hauteur ( $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$   $z_{range} = 100 \text{ nm}$ )

## 2 Matériaux et techniques expérimentales

### 2.1 Matériaux et mise en œuvre

Les trois matériaux de l'étude se présentent sous forme de films d'épaisseur  $100 \mu\text{m}$  avec un morphologie sphérolitique en surface contrôlée. Les propriétés physico-chimiques (Température de transition vitreuse,  $T_g$ , et Température de fusion,  $T_f$ ) et celles de la microstructure (Diamètres des sphérolite,  $\varnothing$ , et taux de cristallinité,  $\chi$ ) de ces matériaux sont reportées dans le tableau 1. Ces trois polymères de cristallinité moyenne présentent des caractéristiques très différentes.

	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\chi$ (%)	$\varnothing$ ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha$	$\beta$
PA 6	$28 \pm 3$	$223 \pm 1$	$38 \pm 1$	$3 \pm 0.5$	0.56	146
PB	$-20 \pm 3$	$120 \pm 1$	$49 \pm 4$	$20 \pm 2$	0.53	30
PCL	$-55 \pm 3$	$62 \pm 1$	$58 \pm 1$	$10 \pm 5$	0.53	56

TAB. 1 – Propriétés physico-chimique, microstructurales et d'endommagement ( $\alpha$  et  $\beta$ )

### 2.2 Essais mécanique

Les essais mécaniques sont réalisés avant l'apparition de la striction. Ce choix permet de garantir une bonne qualité de la mesure de déformation par extensométrie optique, en s'affranchissant des problèmes de localisation. De plus, la morphologie cristalline n'est plus sphérolitique dans la striction mais fibrillaire.

Les essais mécaniques sont réalisés sur une machine Instron équipée d'une cellule de force de 100 N. La déformation est mesurée grâce au système Vidéo-Traction d'Apollor [8]. Cette technique est basée sur la mesure des déformations longitudinale et transverse dans un volume élémentaire représentatif défini à l'aide d'un système de sept points marqués sur l'échantillon. Ce procédé permet de mesurer les déformations de Hencky ( $\varepsilon = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right)$ ) longitudinale et transverse ( $\varepsilon_{tr}$ ) et d'obtenir la déformation volumique et la contrainte vraie sous l'hypothèse que la déformation dans l'épaisseur ( $\varepsilon_{ep}$ ) soit égale à la déformation transverse. En outre, ce système permet aussi de maintenir la vitesse de déformation de Hencky constante par un asservissement en temps réel et d'éviter l'utilisation de jauges de déformation susceptibles d'altérer le comportement mécanique du matériau. Les éprouvettes utilisées sont de type haltère (largeur utile 4 mm / longueur utile 25 mm).

#### 2.2.1 Identification de la contribution visqueuse

Pour identifier le contribution visqueuse, on suppose que la viscoélasticité du matériau est linéaire. Dans le cas unidimensionnelle, cela signifie que la contrainte vraie  $\sigma$  et la déformation de Hencky  $\varepsilon$

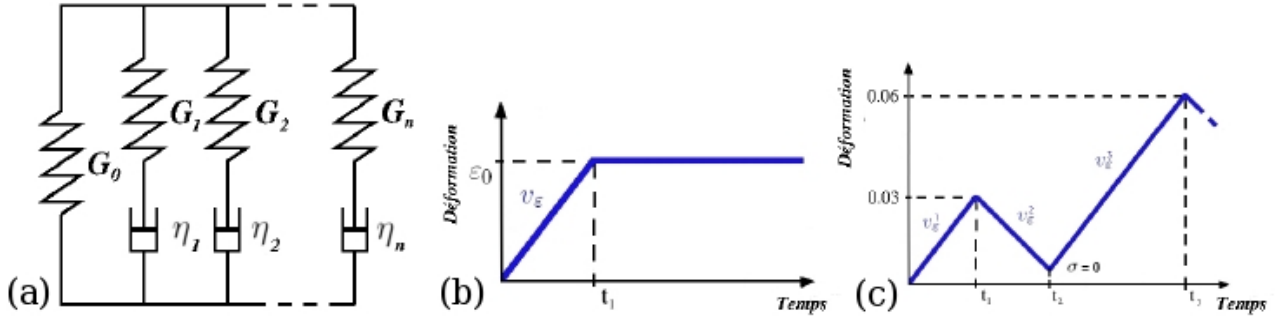


FIG. 2 – (a) Schéma du modèle de Maxwell généralisé, (b) et (c) : Evolutions de la déformation vraie en fonction du temps : pour un essai de relaxation (b) et un essai charge/décharge (c)

sont reliées par une équation différentielle linéaire

$$\sum_{i=0}^n a_i \frac{\partial^i \varepsilon}{\partial t^n} = \sum_{i=0}^m b_i \frac{\partial^i \sigma}{\partial t^m} \quad (1)$$

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

$$S(p) = H(p) E(p) \quad (2)$$

où  $S(p)$  et  $E(p)$  sont respectivement les transformées de Laplace de  $\sigma(t)$  et  $\varepsilon(t)$ .  $H(p)$  est une fraction rationnelle que l'on appellera fonction de transfert. Dans la suite, nous modéliserons le comportement par un modèle de Maxwell généralisé (Figure 2a) qui est un assemblage en parallèle d'éléments de Maxwell (un ressort  $G_i$  en série avec un amortisseur linéaire  $\eta_i$ ). Sa fonction de transfert est

$$H(p) = G_0 + \sum_{i=1}^n G_i \frac{\tau_i p}{1 + \tau_i p} \quad \text{avec} \quad \tau_i = \frac{\eta_i}{G_i} \quad (3)$$

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

La contribution visqueuse est identifiée à partir d'un essai de relaxation à la déformation  $\varepsilon_0 = 0.01$  avec une vitesse de chargement  $v_\varepsilon = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (Figure 2b). La choix d'une déformation  $\varepsilon_0$  aussi faible permet de rester dans le domaine viscoélastique linéaire et d'éviter la plasticité ou la viscoplasticité. La réponse du modèle de Maxwell à un essai de relaxation est donnée dans l'espace de Laplace par

$$S(p) = v_\varepsilon \left[ \frac{G_0}{p^2} + \sum_{i=1}^n G_i \tau_i \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{\frac{1}{\tau_i} + p} \right) \right] \left[ 1 - e^{-t_1 p} \right] \quad (4)$$

où  $t_1$  correspond au temps de fin de mise en charge. Dans l'espace temporel, la contrainte se décompose en une partie élastique  $\sigma_e = G_0 \cdot \varepsilon$  et partie visqueuse  $\sigma_v$

$$\sigma(t) = G_0 \cdot \varepsilon + \underbrace{\sum_{i=1}^n G_i \cdot \tau_i \left[ \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) v_\varepsilon \cdot u(t) - \left( 1 - e^{-\frac{t-t_1}{\tau_i}} \right) v_\varepsilon \cdot u(t-t_1) \right]}_{\sigma_v} \quad (5)$$

où  $u(t)$  est la fonction d'Heaviside (échelon unitaire). La contrainte se décompose en une partie élastique  $\sigma_e = G_0 \cdot \varepsilon$  et une partie visqueuse  $\sigma_v$ . Dans cette étude, nous travaillons seulement sur trois décades, les cinq temps de relaxation  $\tau_i$  sont fixés arbitrairement entre 1 et 1000 secondes ce qui correspond à la plage de temps balayée lors des essais charge/décharge. La contribution visqueuse est obtenue en ajustant les  $G_i$  de l'expression (5) sur les essais de relaxation grâce à l'algorithme des moindres carrés non-linéaire de Levenberg-Marquardt implémenté dans Gnuplot (Figure 3a).

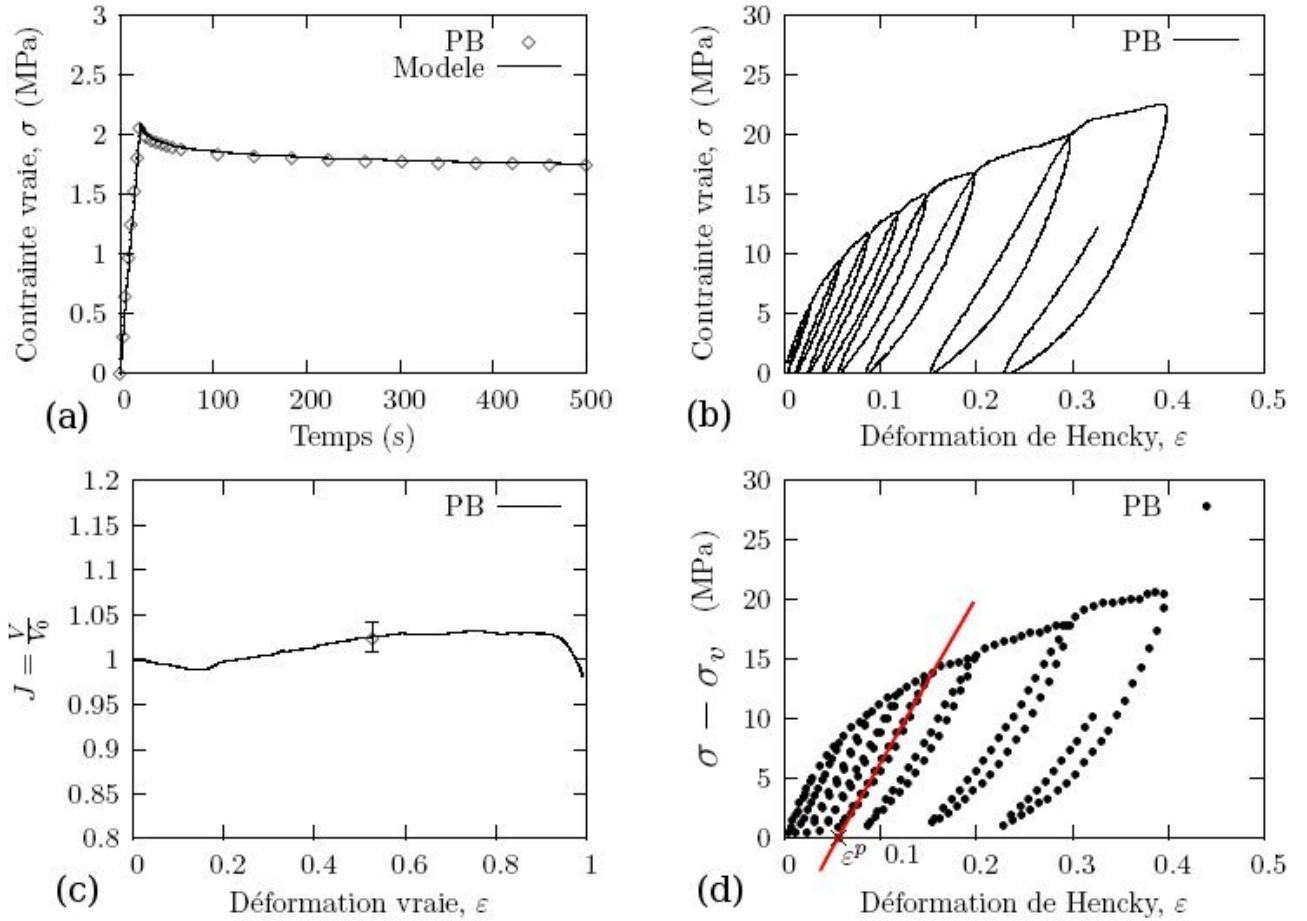


FIG. 3 – Courbe contrainte vraie/temps pour un essai de relaxation sur le PB, (b) Courbe contrainte vraie/déformation de Hencky pour un essai charge/décharge pour le PB, (c) Courbe Variation de volume/déformation de Hencky pour un essai monotone sur le PB ( $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), (d) Courbe contrainte relaxée ( $\sigma - \sigma_v$ )/déformation de Hencky sur le PB

### 2.2.2 Essais charge/décharge en contrainte relaxée

Pour quantifier le couplage entre endommagement et plasticité, nous avons réalisé des essais charge/décharge où la déformation suit une loi en dents de scie (Figure 2c)

$$\varepsilon(t) = v_\varepsilon^1 \cdot u(t) + \sum_{k=1}^m \left( v_\varepsilon^{k+1} - v_\varepsilon^k \right) u(t - t_k) \quad (6)$$

$v_\varepsilon^k$  est la vitesse de déformation de la  $k^{\text{ème}}$  rampe,  $t_k$  l'instant de son début et  $m$  le nombre de charge et décharge. Les vitesses sont choisies de norme  $\|v_\varepsilon^k\| = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  tout comme pour les essais monotones. Les temps  $t_k$  ( $k$  impair) sont choisis afin de décharger à  $\varepsilon = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.2, 0.3$ . Les autres valeurs  $t_k$  ( $k$  pair) sont prises pour recharger l'éprouvette lorsque la contrainte  $\sigma$  s'annule. La viscosité engendre des boucles d'hystérésis lors des essais (Figure 3a) et aussi une dépendance du module à la vitesse. Par conséquent, nous soustrayons la contribution visqueuse  $\sigma_v$  grâce au modèle de Maxwell que nous avons identifié sur les essais de relaxation

$$\sigma_v(t) = \sum_{i=1}^n G_i \tau_i \left[ \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) v_\varepsilon^1 \cdot u(t) + \sum_{k=1}^m \left( 1 - e^{-\frac{t-t_k}{\tau_i}} \right) \left( v_\varepsilon^{k+1} - v_\varepsilon^k \right) u(t - t_k) \right] \quad (7)$$

Les hystérésis se referment sur la courbe de contrainte relaxée ( $\sigma - \sigma_v$ ) en fonction de la déformation de Hencky (Figure 3b). Dans ce cas, il est aisé de définir un domaine élastique correspondant aux zones où les contraintes en charge et en décharge se chevauchent et une déformation plastique ( $\varepsilon^p$ ) correspondant à l'intersection de l'axe des coordonnées avec le prolongement du domaine élastique.

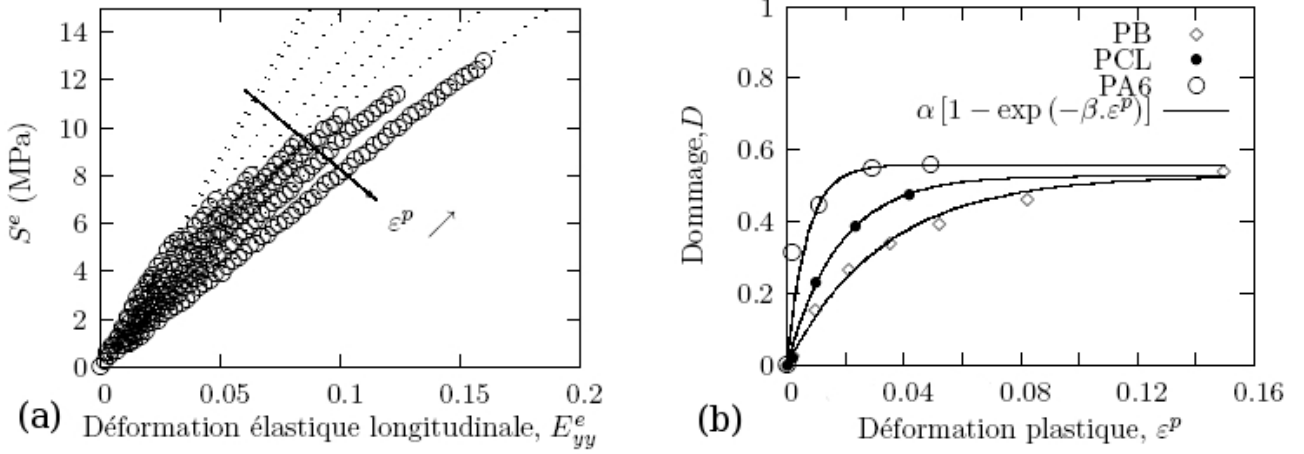


FIG. 4 – (a) Courbes contrainte déformation dans la configuration relâchée associée à chaque décharge pour un essai charge/décharge sur le PB, (b) Evolution du dommage en fonction de la déformation plastique pour le PA6, le PB et le PCL

### 3 Résultats expérimentaux

#### 3.1 Variation de volume

La variation de volume  $J$  est définie par

$$J = \frac{V}{V_0} = \exp(\varepsilon + \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{ep}) = \exp(\varepsilon + 2 \cdot \varepsilon_{tr}) \quad (8)$$

La courbe de la figure 3c montrent l'évolution de  $J$  lors d'un essai de traction monotone à vitesse de déformation de Hencky constante ( $v_\varepsilon = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). On observe une faible évolution  $J$  pour le PB ( $\approx 7\%$ ). On observe une diminution de la variation de volume, mais ces variations restent inférieures à l'erreur liée à la mesure. Pour les trois matériaux de l'étude, on n'observe pas de variation de volume significative avant l'apparition de la striction.

#### 3.2 Identification du potentiel élastique

Une fois la déformation plastique et le domaine élastique identifiés à partir des essais de charge/décharge, il reste à déterminer la forme de loi élastique. Il s'avère que l'élasticité est linéaire dans la configuration relâchée [9] (Figure 4a). Travailler dans la configuration relâchée revient à travailler en grandeur lagrangienne en prenant comme état de référence l'intersection du domaine élastique avec l'axe des abscisses. Dans la configuration relâchée, la déformation  $E^e$  est

$$E^e = \frac{1}{2} (\exp(2\varepsilon^e) - 1) \quad \text{avec} \quad \varepsilon^e = \varepsilon - \varepsilon^p \quad (9)$$

il s'agit de la version unidimensionnelle du tenseur de Green-Lagrange dans la configuration relâchée. La contrainte  $S^e$  utilisée correspond à la version unidimensionnelle du tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff II avec comme état de référence la configuration relâchée

$$S^e = J \cdot \sigma \cdot \exp(-2\varepsilon^e) \quad (10)$$

La loi entre  $S^e$  et  $E^e$  est linéaire, elle est définie par un module  $\mathbb{E}$ .

$$\mathbb{E} = \frac{S^e}{E^e} \quad (11)$$

#### 3.3 Evolution du dommage

La figure 4a montre la diminution du module élastique  $\mathbb{E}$  avec l'augmentation de la déformation plastique  $\varepsilon^p$ . Pour caractériser le couplage entre la plasticité et l'endommagement, c'est-à-dire l'évolution

du module  $\mathbb{E}(\varepsilon^p)$ , on définit une variable de dommage,  $D$

$$D = 1 - \frac{\mathbb{E}(\varepsilon^p)}{\mathbb{E}(0)} \quad (12)$$

La figure 4b montre les évolutions de  $D(\varepsilon^p)$ . Pour les trois matériaux, on observe une augmentation brutale du dommage au début de la déformation plastique. Le dommage semble saturer pour les grandes déformations plastiques vers  $D \approx 0.55$ .

## 4 Conclusions

Ces essais ont montré que l'élasticité des trois matériaux est linéaire dans la configuration relâchée ce qui nous a conduit à définir une variable de dommage dans cette configuration. Cette variable permet de mettre en évidence l'endommagement mécanique alors que la faible variation de volume ne permet de mettre en cavitation.

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

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

Sachant que la rigidité dépend du facteur de forme des lamelles [5, 6], si on suppose que chaque fragmentation lamellaire diminue le facteur de forme par deux, on en déduit que le mécanisme de fragmentation est d'autant plus endommageant lorsque le facteur de forme est important. D'autre part, chaque fragmentation propage environ la même quantité de déformation plastique. Ces deux éléments expliquent aussi l'évolution brutale de  $D$  en fonction de la déformation plastique, puis son plafonnement. On peut expliquer la saturation du dommage  $D(\varepsilon_p)$  par l'apparition de nouveaux mécanismes de déformation plastique comme le glissement cristallin.

Nous proposons une loi phénoménologique  $D(\varepsilon^p)$  satisfaisant ces constatations et reproduisant l'évolution du dommage pour les trois matériaux

$$D = \alpha(1 - \exp(-\beta\varepsilon^p)) \quad (13)$$

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

## Références

- [1] Castagnet S., Girault S., Gacougnolle J., and Dang P. Cavitation in strained polyvinylidene fluoride : mechanical and x-ray experimental studies. *Polymer*, 41, 7523–30, 2000.
- [2] Ferreiro V. Etude par Microscopie à force atomique des mécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins à liaisons hydrogène. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1999.
- [3] Thomas C. Microscopie à force atomique *in situ* et nanomécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2006.
- [4] Detrez F. Nanomécanismes de Déformation des Polymères Semi-Cristallins : Etude In Situ par Microscopie à Force Atomique et Modélisation. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2008.
- [5] Bédoui F. Etude du comportement élastique et viscoélastique linéaire des polymères semi-cristallins par approche micromécanique. Thèse de doctorat, ENSAM Paris, 2005.
- [6] Guan X. and Pitchumani R. A micromechanical model for the elastic properties of semicrystalline thermoplastic polymers. *Polymer Engineering and Science*, 44(3), 433–51, 2004.
- [7] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Sciences*, 6, 490–508, 1971.
- [8] G'Sell C., Hiver J., and Dahoun A. Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *Int. J. of Sol. and Struc.*, 39, 3857–72, 2002.
- [9] Lee E. Elastic-plastic deformation at finite strain. *J Appl. Mech.*, pages 1–6, 1969.