

Petite Classe 5 (CORRIGE)

Mécanismes de déformation des polymères.

Soufflage bi-étirage de bouteilles

Exercice 1 : La préforme amorphe et ses comportements

a) Sachant que lors du soufflage la préforme d'une épaisseur de 2 à 4 mm devient une bouteille de 0,5 à 0,3 mm d'épaisseur, dans quelle gamme de température faut-il se placer ?

Compte tenu des variations d'épaisseur le matériau doit supporter un taux de bi-orientation 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.

b) Que peut-on dire du comportement à faibles déformations (Figure 1b) ? S'agit-il d'un corps élastique linéaire et que peut-on imaginer des processus de déformation ?

La légende stipule que la déformation est réversible, on peut donc envisager une déformation de type élastique. Le module apparent dépend de la vitesse. Le matériau est donc 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.

Exercice 2 : La transition vitreuse

a) Lorsque l'on applique au PET une très faible déformation (0,01) sinusoïdale en torsion on obtient les courbes représentées sur la Figure 2 où G' est le module réel, G'' est le module imaginaire (ou de perte) et $\tan \delta$ est l'angle de perte.

1) De quel type de modules s'agit-il ?

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.

2) Rappelez leurs définitions. On pourra s'aider d'une analogie avec l'impédance électrique.

La démonstration est identique au cas de la traction. On impose une déformation γ et on mesure la contrainte σ . Si t est le temps et ω la fréquence angulaire de la sollicitation :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad [1]$$

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

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \\ \sigma = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \end{cases} \quad [2]$$

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

$$\begin{cases} G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \\ G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \end{cases} \quad [3]$$

En notation complexe on aurait pu écrire :

$$\begin{cases} \gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} & \sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \\ G^* = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) = G' + i G'' \end{cases} \quad [4]$$

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

3) A quoi pourrait-on comparer G' sur la Figure 1 ?

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

b) Commentez les zones I à VI de la Figure 2b. Pour cela on s'aidera du thermogramme de la Figure 2c qui présente les échanges de chaleur observés sur ce matériau lors d'un chauffage et d'un refroidissement à 10 °C/min. On analysera les valeurs relatives de G' et G'' et la valeur de $\tan \delta$. On se souviendra que pour obtenir le PET amorphe il aura fallu le tremper violemment à l'issue de l'injection de la préforme pour bloquer sa cristallisation qui reste thermodynamiquement possible.

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 (e.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 est donc thermodépendant et décroissant.

De même, le matériau reste visco-élastique comme en témoigne la valeur de G'' non nulle bien que faible. Cela se traduira technologiquement par un module dépendant de la vitesse ou des phénomènes

de fluage et de relaxation. Du point de vue des processus cela suppose qu'il y a toujours un terme dissipatif.

La zone II est la zone de transition α 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 rapidement.

La Figure 2c de l'énoncé montre un décalage de ligne de base sur le thermogramme, image d'une brusque variation de capacité calorifique (C_p), contemporain de cette perte de module. Ceci illustre que la transition α concerne l'ensemble des 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' illustrant le caractère fortement 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 alpha ou 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 le temps représentatif de la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples mais solidaires les unes avec les 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 pour que le matériau retrouve 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 de la Figure 2c de l'énoncé.

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 de la Figure 2c de l'énoncé 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.

c) Expliquez la différence entre les zones VII et V-VI, sachant que la zone pointillée, VII, représenterait le comportement d'un polymère amorphe non cristallisable.

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.

d) Expliquez qualitativement la différence entre la visco-élasticité de la zone VII et celle de la zone I.

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 solide.

Dans les zones VI et VII, nous rentrons dans l'état fluide 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.

e) On constate expérimentalement que les essais menés entre 90 et 110 °C sont tous quasiment complètement réversibles à la température de l'essai, c'est-à-dire que la déformation est totalement recouvrée à la fin de l'essai.

1) Comment peut-on expliquer que l'on arrive à former une bouteille ?

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 (4 MPa). Le matériau est figé dans un état métastable car une fois qu'il aura atteint une température inférieure à sa transition T_g la mobilité moléculaire sera trop faible pour l'autoriser à relaxer les contraintes en un temps « raisonnable ». Il suffit donc de le refroidir rapidement.

2) Que se passerait-il si une bouteille était portée à une température supérieure à T_g (Figure 2a) ?

Si l'on réchauffe la bouteille au-dessus de T_g les chaînes reprennent leur mobilité et les contraintes hyper-élastiques 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 la bouteille perdra sa forme et son volume.

Exercice 3 : Equivalence temps - température

a) Les données précédentes sont complétées par des essais de traction à différentes vitesses (Figure 3). Que peut-on dire des évolutions en vitesse comparativement aux évolutions en température ?

Au-delà de la variation de module que nous venons de détailler, l'ensemble du comportement évolue avec la température. Sur la Figure 1 de l'énoncé 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 de l'énoncé 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) (les numéros de figure renvoient à l'énoncé).

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.

b) Il y a donc une équivalence qualitative entre la vitesse et la température. On peut mettre en évidence une telle équivalence entre le temps et la température sur des courbes de relaxation ou de fluage. On la retrouvera de même sur les modules lors de sollicitations sinusoïdales entre la fréquence et la température (Figure 4). On parle d'équivalence « temps – température ».

1) Montrez graphiquement (Figure 4 et Tableau 1) que, dans la zone de transition β , on peut, à partir d'une température de référence, superposer l'ensemble des courbes par un déplacement le long de l'axe des logarithmes des fréquences.

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

$$G'(T=95\text{ °C}, \log(\omega)) = G'(T=90\text{ °C}, \log(\omega) - \log(a_2)) \quad [5]$$

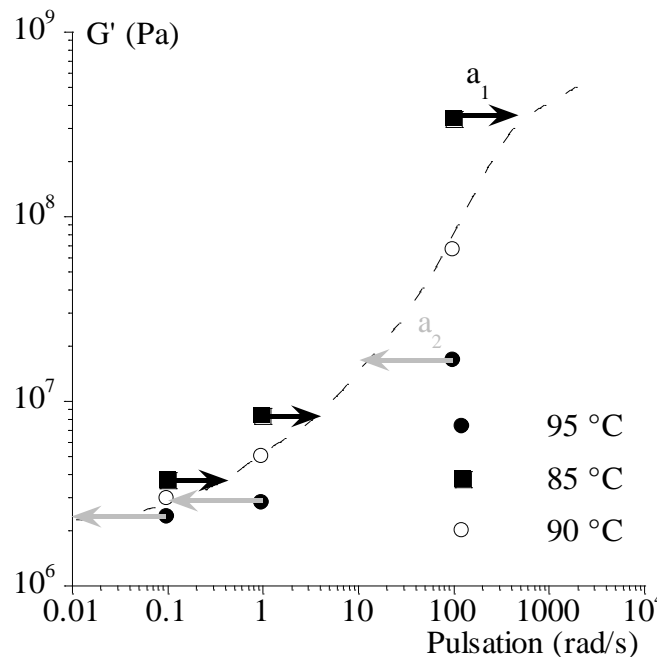


Figure 4b (de l'énoncé) dépouillée : Application du principe d'équivalence temps - température

La forme la plus connue pour a est celle de Williams, Landel et Ferry. On choisit une température de référence T_0 .

$$G'(T, \omega) = G'(T_0, \omega a_{T/T_0})$$

$$\log(a_{T/T_0}) = -\frac{C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad [6]$$

Si $T_0 = T_g$, on admet que $C_1^0 = C_1^g = 17,4$ et $C_2^0 = C_2^g = 51,6^\circ\text{C}$

Le premier de ces paramètres n'a pas d'unité. Le second a la dimension d'une température.

2) Que peut-on dire de la température de transition α ? T_α est-elle une caractéristique intrinsèque du matériau ?

T_α évolue avec la vitesse de sollicitation. De fait, elle augmente avec cette dernière. La température T_α n'est pas intrinsèque au matériau. Elle garde en mémoire l'histoire du matériau et est fortement influencée par un facteur cinétique.

3) Que devrait-on faire pour tenter de déterminer une température de transition vitreuse T_g intrinsèque, dégagée des artefacts expérimentaux ?

Une solution pour pallier ce fait serait d'extrapoler T_α 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 en torsion (ou 1 Hz).

c) Quel effet cela aurait-il sur un soufflage réalisé à 80°C si on ajoute que lors de la mise en œuvre les vitesses de sollicitation dans la préforme varient de $0,1$ à 100 s^{-1} . On admettra une équivalence

pulsation – vitesse et on pourra s'appuyer sur la Figure 5, qui illustre le comportement du PET amorphe lors du poinçonnement d'une plaque de 40 mm de diamètre avec une tige à embout hémisphérique de diamètre 20 mm.

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'un énorme « gradient » de comportement, rendant le procédé instable voire impossible. Les zones sollicitées le plus rapidement pourraient même devenir fragiles.

Exercice 4 : Utilisation d'une courbe maitresse (exemple PMMA)

a) Associer chaque courbe à la masse molaire la plus probable sur le Figure 6 de l'énoncé.

La brusque décroissance du module aux alentours de 120 °C est la transition α associée à la transition vitreuse. Pour une condition de vitesse de sollicitation donnée sa température évolue avec les masses molaires comme T_g .

On remarquera aussi que le plateau caoutchoutique est à peine discernable pour la fraction 1 et est très développé pour la fraction 4. Les fractions 2 et 3 sont intermédiaires de ce point de vue. Or le plateau devrait être d'autant plus long que les masses sont élevées puis que les enchevêtrements entre chaînes seront plus nombreux. On peut donc conclure que la numérotation de la légende est réalisée par ordre croissant des masses molaires.

Un œil exercé notera, toutefois, que le plateau semble plus court pour la fraction 3 que pour la fraction 2. Il y a donc une ambiguïté quant à l'indexation exacte des fractions 2 et 3. Les dispersions expérimentales ne permettent donc pas d'être totalement affirmatif sur ces masses.

Masse molaire (kg/mole)	Légende
93	2 ou 3
3500	4
80	1
120	3 ou 2

b) Associer chaque courbe à la masse molaire la plus probable sur le Figure 7 de l'énoncé.

Les raisonnements en température mis en place s'appliquent ici sur la vitesse (fréquence) de sollicitation. Pour une température donnée plus la T_g sera basse plus la transition α sera sensible à basse vitesse. Dès lors la numérotation des fractions est identique au cas précédent. *L'ambiguïté sur les fractions 2 et 3 n'est pas levée.*

