

Etude par diffraction/diffusion des rayons X de la structuration sous étirage et de la plasticité des polymères.

Grégory STOCLET

Unité Matériaux Et Transformations (UMET), UMR 8207, Université de Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille.

F-59000 Lille, France

Préambule :

Même si l'évolution structurale induite lors de la déformation des polymères est un vaste sujet de recherche qui a suscité l'attention de nombreux groupes de recherche depuis plusieurs décennies, de nombreuses questions restent encore ouvertes et actuellement toujours sujettes à débat^{1,2,3}. Le fort intérêt manifesté par la communauté scientifique pour cette thématique, qui date peu ou prou du moment où les matériaux polymères se sont développés, vient naturellement du fait que cette structuration du matériau induite lors d'une déformation, par exemple lors de sa mise en forme, dictera pour partie ses propriétés finales. De même, l'étude des mécanismes de plasticité est un sujet d'intérêt car il permet de comprendre, voire contrôler, le comportement mécanique des polymères lors de leur utilisation. Ainsi cet article résume nos travaux concernant, d'une part l'étude des mécanismes de plasticité mis en jeu lors de la déformation des polymères amorphes à l'état vitreux et la possibilité de modifier leur comportement mécanique et, d'autre part, concernant l'étude de la structuration sous étirage uniaxial à l'état caoutchoutique de polymères initialement amorphes.

Plasticité des polymères amorphes déformés à l'état vitreux.

L'objectif de cet axe de recherche est d'étudier et comprendre le comportement mécanique des polymères amorphes déformés à l'état vitreux en termes de mécanismes élémentaires de plasticité. Cette thématique, même si elle date des années 1970's, a connue ces dernières années de nouvelles avancées, en particulier grâce aux développements techniques récents comme l'utilisation du rayonnement synchrotron, qui permet de réaliser des études *in situ*⁴, ou d'autres techniques telles que la tomographie⁵. Notre premier apport majeur à ce sujet a été la détermination des interactions existantes entre deux mécanismes élémentaires de plasticité à savoir, comme l'illustre la Figure 1, le craquelage (ou crazing en anglais), qui est un mécanisme endommageant et responsable de la fragilité du matériau et la plasticité par bandes de cisaillement qui à l'inverse est un mécanisme permettant de la plasticité sans endommagement du matériau.

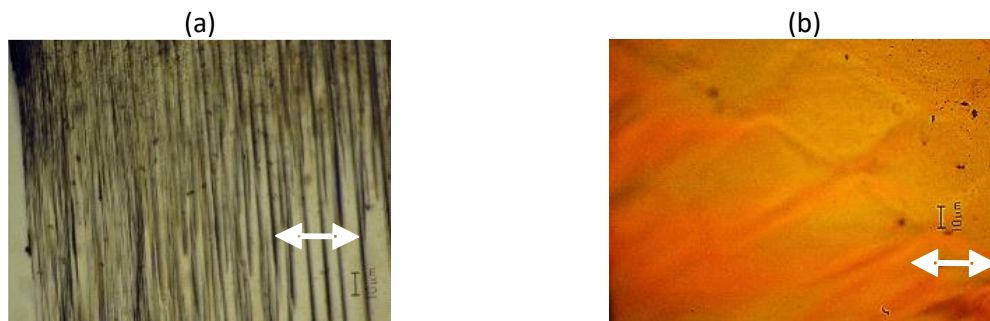


Figure 1 : Images obtenus en microscopie optique illustrant la déformation d'un polymère amorphe vitreux se déformant (a) par crazing et (b) par bandes de cisaillement (l'axe de sollicitation est horizontal).

A partir d'études réalisées in situ par diffusion des rayons X durant l'étirage nous avons pu étudier, pour la première fois, la chronologie d'apparition de ces deux mécanismes et également expliquer comment les interactions entre crazes et bandes de cisaillement pouvaient donner lieu à une structure stable permettant la déformation plastique du polymère⁴. Plus particulièrement nous avons mis en évidence que, lors de la déformation, la croissance des crazes était bloquée par la présence des bandes de cisaillement. Nous avons ainsi pu montrer que l'inhibition du crazing n'est pas une condition nécessaire pour rendre le matériau ductile mais plutôt que la condition nécessaire est la possibilité d'activer de la plasticité par bandes de cisaillement. Dans le cadre de travaux ultérieurs, nous nous sommes intéressés à déterminer s'il était possible de modifier le caractère intrinsèquement fragile des polymères amorphes intrinsèquement fragiles car présentant une masse entre enchevêtrements élevée, pour les rendre ductiles. En effet il a déjà été rapporté, dans le cas du polystyrène, qu'un traitement thermomécanique permettait de rendre ce matériau intrinsèquement ductile, fragile⁶. Un comportement similaire a également été rapporté dans le cas du PLA, l'hypothèse pour expliquer cette transition fragile-ductile étant que c'est la phase cristalline induite lors du traitement thermomécanique qui est responsable de cette transition⁷. Cependant, le PS utilisé dans la référence [6] ne pouvant cristalliser, cette hypothèse ne permet pas de globaliser une transition fragile-ductile induite par orientation macromoléculaire à l'ensemble des polymères amorphes vitreux. Afin d'éclaircir ce point nous avons mené des recherches sur le polylactide (PLA)⁸, le polyéthylène furanoate (PEF)⁹ et le polystyrène (PS), tous à l'état amorphe, qui nous ont permis de montrer qu'il était possible de rendre ces matériaux amorphes intrinsèquement fragiles, ductiles, en leur appliquant un traitement thermomécanique approprié. Plus particulièrement il a été mis en évidence, comme l'illustre la Figure 2 issus de résultats obtenus dans le cas du PLA, qu'une transition entre d'un comportement fragile vers un comportement ductile avait lieu lorsqu'un degré critique d'orientation macromoléculaire était atteint¹⁰ (et que cette transition était indépendante de la présence de cristaux au sein du matériau contrairement à ce qui avait pu être proposé dans la littérature⁷). A noter que dans nos travaux l'orientation macromoléculaire du matériau est induite par un étirage biaxial de celui-ci à l'état caoutchoutique.

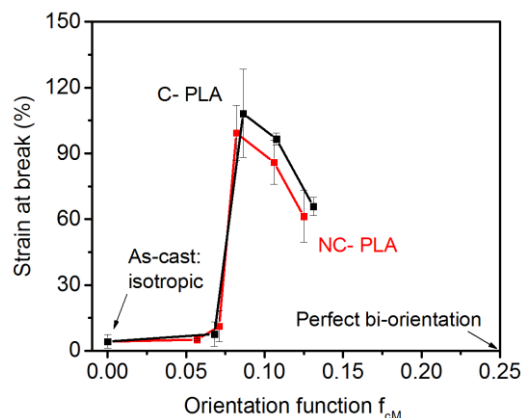


Figure 2 : Evolution de la déformation à rupture d'un film de PLA en fonction du degré d'orientation macromoléculaire (C-PLA : grade de PLA cristallisable, NC-PLA : grade de PLA non cristallisable, degré d'orientation macromoléculaire mesuré par trichroïsme infrarouge.)

Des analyses approfondies ont également permis de déterminer l'origine de cette transition en termes de mécanismes de plasticité expliquant ainsi la transition fragile - ductile observée. En effet, il a été montré grâce à des analyses par diffusion des rayons X aux petits angles couplées à des analyses par microscopie que l'orientation macromoléculaire du matériau inhibe progressivement le phénomène de crazing et permet l'activation d'une plasticité par bandes de cisaillement. Il a également été montré dans ces travaux que l'orientation macromoléculaire i) n'a pas d'effet significatif sur la géométrie des crazes formés et ii) induit une augmentation de la contrainte critique de nucléation des crazes (σ_{cr}) comme l'illustre la Figure 3.

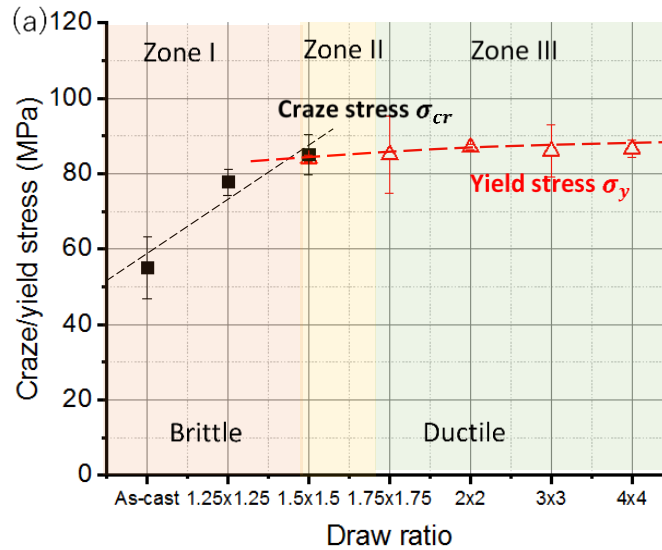


Figure 3 : Evolution de la contrainte critique de nucléation des crazes et de la contrainte au seuil de plasticité en fonction du taux de biétirage (i.e.) de l'orientation macromoléculaire du PLA (grade cristallisable). (Zone I : seul des crazes sont observées, Zone II : des crazes et des bandes de cisaillement sont observées et Zone III : seules des bandes de cisaillement sont observées).

Ainsi, comme le montre la Figure 3 cette transition fragile-ductile induite par traitement thermomécanique du matériau est due au fait que l'orientation macromoléculaire entraîne une augmentation de la contrainte critique de nucléation des crazes. La contrainte critique de nucléation des bandes de cisaillement étant elle plutôt indépendante du degré d'orientation macromoléculaire, il devient ainsi, pour un degré d'orientation critique, plus facile de générer des bandes de cisaillement que des crazes, conduisant à un comportement ductile du matériau. A noter que ce comportement a été montré dans le cas du PLA mais également pour le PEF et le PS, tendant ainsi à montrer que cette transition fragile-ductile induite par orientation macromoléculaire peut être généralisée à l'ensemble des polymères amorphes vitreux intrinsèquement fragiles.

Les perspectives de ces travaux sont de comprendre pourquoi et comment l'orientation macromoléculaire induit cette augmentation de la contrainte critique de nucléation des crazes. En outre il est possible que l'orientation macromoléculaire induite par déformation provoque une redistribution des enchevêtrements au sein du matériau menant, entre autres, à la formation de clusters d'enchevêtrements comme l'illustre la Figure 4.

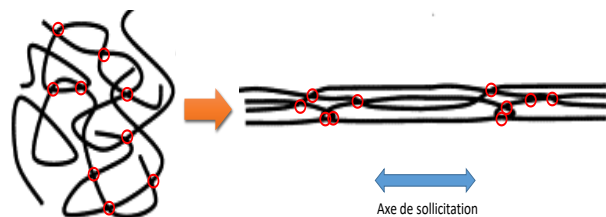


Figure 4 : représentation schématique de l'évolution de la distribution des enchevêtrements au sein du polymère lors d'un étirage uniaxial.

La mise en évidence de ces clusters semblant être difficilement accessible expérimentalement, le recours à des méthodes de simulation, comme la dynamique moléculaire, se révèle être une piste de choix afin d'explorer cette hypothèse.

Structuration sous étirage de polymères déformés à l'état caoutchoutique.

L'objectif principal de cet axe de recherche est de comprendre quelle est l'influence des paramètres de sollicitation (i.e. température d'étirage, vitesse d'étirage...) sur la structuration d'un polymère sous étirage et, de fait, sur ses propriétés d'usage. Ces travaux ont été principalement réalisés sur des polyesters biosourcés (e.g. le polylactide (PLA) et le polyéthylène furanoate (PEF)) et ont tout d'abord permis de montrer que, pour les polyesters initialement amorphes et déformés à l'état caoutchoutique, la nature de la phase induite sous étirage est intimement liée aux conditions de sollicitation. En outre il a été montré, comme l'illustre la Figure 5 dans le cas du PLA, et de manière analogue au PET et au PEF¹¹, qu'un étirage à une température proche de de la température de transition vitreuse (T_g), induite la formation d'une phase mésomorphe dans le matériau alors que c'est une phase cristalline qui est induite lorsque la température d'étirage est augmentée et/ou la vitesse d'étirage diminuée. Néanmoins pour des température « trop » élevée il n'y a plus de structuration du matériau lors de la déformation, celui-ci restant complètement amorphe.

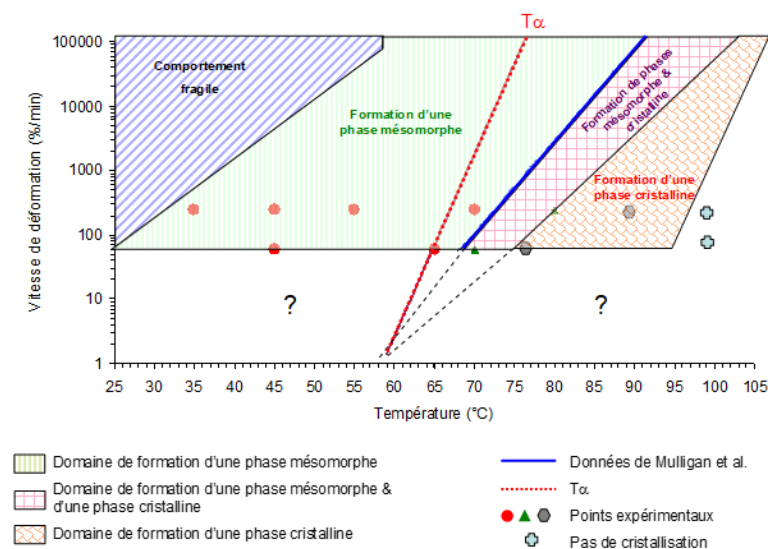


Figure 5 : cartographie illustrant la nature de la phase induite sous étirage uniaxial dans le cas du PLA en fonction des conditions d'étirage.

De manière générale les résultats obtenus sur les différents polyesters étudiés à permis de montrer que ces relations entre conditions de sollicitation et structuration du matériau sous contrainte pouvaient être généralisées et que ce sont les aspects de dynamique (macro)moléculaire qui gouvernent cette structuration. Plus particulièrement il a été mis en évidence que si le temps de relaxation des macromolécules (défini par la température d'étirage) est plus long que le « temps de sollicitation » (défini par la vitesse de déformation imposée), c'est une phase mésomorphe (i.e. paracristalline) qui est induite. A l'inverse si le temps de rétraction des macromolécules est plus court que le temps de sollicitation (cas des température élevées) alors aucune structuration du matériau n'est observée. Ainsi, pour avoir une cristallisation induite sous contrainte (cas le plus favorable et recherché pour améliorer les propriétés d'usage du matériau) il faut que le temps de sollicitation imposé au matériau soit plus faible que le temps de rétraction mais supérieur au temps de relaxation. Au travers de ces travaux, nous nous sommes également intéressés à déterminer la structure et le rôle de la phase mésomorphe induite sous étirage. S'agissant de la structure de cette dernière les résultats obtenus, notamment par diffraction/diffusion des rayons X, pour le PLA et le PEF convergent avec ceux obtenus précédemment dans le cas du PET, à savoir que cette phase mésomorphe est une phase structurée présentant un degré d'ordre intermédiaire entre la phase amorphe et la phase cristalline du polymère, avec en point commun, la présence d'un ordre latéral sur des courtes distances quel que soit le polymère étudié. Concernant le rôle de la phase mésomorphe, une revue de la littérature dans le cas du PET, montre que les conclusions divergent. D'une part un rôle de phase précurseur/intermédiaire à la cristallisation est proposée¹² alors que ? d'autre part ? il semblerait que cette phase mésomorphe soit une phase thermodynamiquement

stable sans lien avec la cristallisation du matériau¹³. Nos résultats obtenus dans le cas du PLA montrent que, contrairement au PET, cette phase présente une signature thermique en DSC avec la présence d'un pic de fusion et une enthalpie standard de fusion estimée à 70J/g¹⁴ et que, comme l'illustre la Figure 6, il ne semble pas y avoir de lien entre la formation d'une phase cristalline au sein du matériau et la présence ou non d'une phase mésomorphe. En d'autres mot nos résultats tendent à montrer que la phase mésomorphe est plutôt une forme para cristalline stable sans rôle particulier sur la cristallisation du polymère.

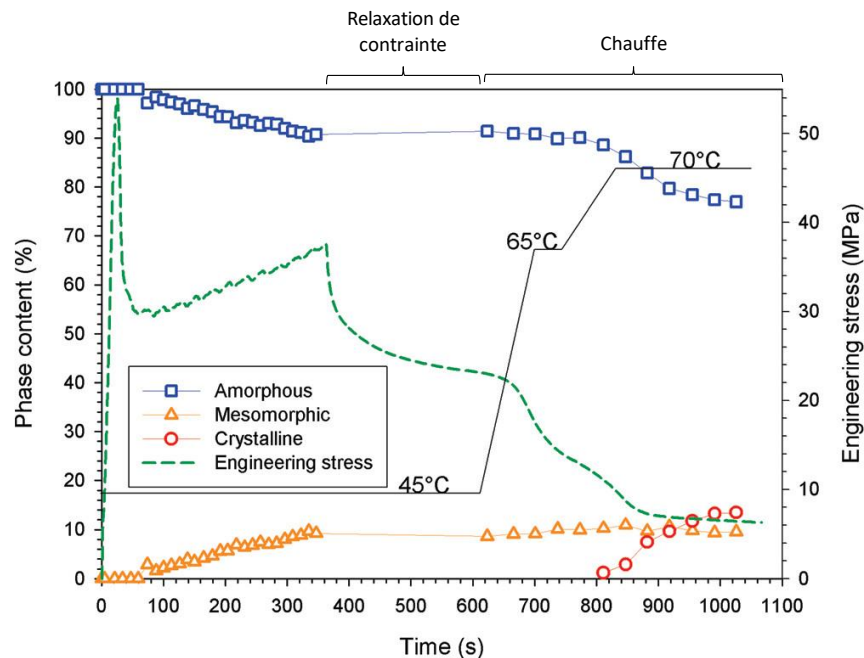


Figure 6 : Evolution des taux de phases amorphe, mésomorphe et cristalline dans le cas dans un échantillon de PLA initialement amorphe soumis successivement à une déformation uniaxiale ($T_d=45^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0.04\text{s}^{-1}$), une relaxation de contrainte et un traitement thermique.

Les perspectives concernant cette thématique de recherche sont d'affiner la caractérisation des relations pouvant exister entre dynamique macromoléculaire et nature de la phase induite sous étirage. Pour cela le point clé sera de pouvoir mesurer, in situ, sous étirage l'évolution de la dynamique (macro)moléculaire du matériau lors de l'étirage et de corréliser ces observations avec l'évolution structurale.

Conclusion :

Cet article synthétise nos apports concernant d'une part l'étude de la plasticité des polymères amorphes déformés à l'état vitreux et, d'autre part, l'évolution structurale induite sous étirage uniaxial de polyesters initialement amorphes déformés à l'état caoutchoutique. S'agissant de la plasticité des polymères amorphes déformés à l'état vitreux nous avons pu montrer i) qu'une condition nécessaire à l'étirabilité d'un polymère amorphe vitreux est que le mécanisme de plasticité par bandes de cisaillement soit activé (ce mécanisme ayant un rôle stabilisateur vis-à-vis du mécanisme de crazing) et ii) que l'orientation macromoléculaire, induite par une déformation préalable du matériau à l'état caoutchoutique, permet d'induire une transition fragile-ductile au sein du matériau. Cette transition s'explique par l'augmentation de la contrainte critique d'activation du crazing avec l'augmentation de l'orientation macromoléculaire qui favorise ainsi de la plasticité par bandes cisaillement. Nos travaux futurs s'orienteront donc sur la compréhension et la détermination de l'origine de l'augmentation de la contrainte critique de nucléation des crazes avec l'augmentation de l'orientation. A noter que ces résultats ont une retombée directe d'un point de vue applicatif. En effet, comme par exemple pour le PLA dont l'un des inconvénients majeurs mis couramment en avant est sa fragilité, nous avons montré ici qu'un traitement thermomécanique adapté lors de sa mise en œuvre permettrait de rendre ce matériau fragile et tenace.

Concernant l'évolution structurale induite par déformation uniaxiale à l'état caoutchoutique de polyesters initialement amorphes, nos travaux ont permis de montrer que i) la nature de la phase induite sous étirage était intimement liée aux conditions de sollicitation et ii) qu'il semble exister un lien entre dynamique (macro)moléculaire et nature de la phase induite sous étirage. Egalement, des éléments de compréhension ont été apportés s'agissant de la nature et du rôle de la phase mésomorphe induite sous déformation à l'état caoutchoutique des polymères amorphes. En particulier nos travaux semblent montrer que la phase mésomorphe pour ces polymères est une phase thermodynamiquement stable qui ne joue pas le rôle de précurseur à la cristallisation.

Remerciements : Je remercie tout particulièrement pour leur participation de près ou de loin à ces travaux, mes collègues de l'équipe « Ingénierie des Systèmes Polymères » au sein de L'UMET, l'ensemble des chercheurs avec qui j'ai pu collaborer, ainsi que tous les étudiant(e)s qui ont participé à faire avancer cette recherche. Je remercie également chaleureusement tous mes collaborateurs sur les grands instruments où les mesures de diffraction et diffusion des rayons X ont été effectuées, en particulier toute l'équipe de D2AM à l'ESRF (Grenoble). Enfin, je souhaite également remercier les différents financeurs (Université de Lille, Région Hauts de France, ANR) pour leurs soutiens qui ont permis de mettre en œuvre ces projets de recherche, le Fond Européen de Développement Régional pour le financement de notre équipement de diffraction/diffusion des rayons X de laboratoire ainsi que la plateforme de caractérisation avancée de l'institut Chevreul (Université de Lille).

Références :

¹ Lin, Y.; Chen, W.; Meng, L.; Wang, D.; Li, L.

Recent Advances in Post-Stretching Processing of Polymer Films with in Situ Synchrotron Radiation X-Ray Scattering.

Soft Matter, 2020, 16 (15), 3599–3612.

<https://doi.org/10.1039/c9sm02554e>.

² Xu, S.; Zhou, J.; Pan, P.

Structural Evolutions of Initially Amorphous Polymers during Near-T-g Stretching: A Minireview of Recent Progresses.

Macromolecular Chemistry and Physics, 2022, 223 (2).

<https://doi.org/10.1002/macp.202100427>.

³ Zhang, Y.; Ben Jar, P.; Xue, S.; Li, L.

Quantification of Strain-Induced Damage in Semi-Crystalline Polymers: A Review.

Journal of Materials Science, 2019, 54 (1), 62–82.

<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2859-2>.

⁴ G. Stoclet, J.M. Lefebvre, R. Séguéla, C. Vanmansart,

In-situ SAXS study of the plastic deformation behavior of polylactide upon cold-drawing.

Polymer, 2014, 55 (7), 1817-1828.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.010>.

⁵ L. Laiarinandrasana, T.F. Morgenev, H. Proudhon, F. N'Guyen, E. Maire

Effect of Multiaxial Stress State on Morphology and Spatial Distribution of Voids in Deformed Semicrystalline Polymer Assessed by X-ray Tomography.

Macromolecules 2012, 45, 11, 4658–4668.

<https://doi.org/10.1021/ma3005247>

-
- ⁶ Choi K.J., Spruiell J.E., White J.L.
Structure development in biaxially stretched polystyrene film: Part II. Theoretical analysis of orientation development.
Polym Eng Sci, 1989, 29: 1524-1527.
<https://doi.org/10.1002/pen.760292106>
- ⁷ Jariyasakoolroj P., Tashiro K., Wang H., Yamamoto H., Chinsirikul W., Kerddonfag N., Chirachanchai S.
Isotropically small crystalline lamellae induced by high biaxial-stretching rate as a key microstructure for super-tough polylactide film.
Polymer (United Kingdom), 2015, 68, 234-245.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.006>
- ⁸ Ouchiar, S, G Stoclet, C Cabaret, A Addad, et V Gloaguen.
Effect of biaxial stretching on thermomechanical properties of polylactide based nanocomposites.
Polymer, 99: 358-67. (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.020>
- ⁹ Stoclet, G, S Xu, V Gaucher, JF Tahon, S van Berkel, A Arias, C Rogeret, R Nourichard, et S de Vos.
Influence of the molecular weight on mechanical behavior and associated strain-induced structural evolution of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) upon biaxial stretching.
Polymer, 2021, 217.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123441>
- ¹⁰ Xu, S, JF Tahon, I De-Waele, G Stoclet, et V Gaucher.
Brittle-to-ductile transition of PLA induced by macromolecular orientation.
Express Polymer Letters, 2020, 14, no 11: 1034-47.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.84>
- ¹¹ G. Stoclet, J.M. Lefebvre, B. Yeniad, G. Gobius du Sart, S. de Vos.
On the strain-induced structural evolution of Poly(ethylene-2,5-furanoate) upon uniaxial stretching: An in-situ SAXS-WAXS study.
Polymer, 2018, 134, 227-241.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.11.071>
- ¹² S. Ran, Z. Wang, C. Burger, B. Chu, B.S. Hao.
Mesophase as the Precursor for Strain-Induced Crystallization in Amorphous Poly(ethylene terephthalate) Film.
Macromolecules 2002, 35, 27, 10102–10107
- ¹³ E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli, N. Billon.
Understanding of strain-induced crystallization developments scenarios for polyesters: Comparison of poly(ethylene furanoate), PEF, and poly(ethylene terephthalate), PET.
Polymer, 2020, 203, 122755.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122755>
- ¹⁴ Stoclet, G, R Seguela, JM Lefebvre, et C Rochas.
New Insights on the Strain-Induced Mesophase of Poly(D,L-lactide): In Situ WAXS and DSC Study of the Thermo-Mechanical Stability.
Macromolecules, 2010, 43 (17) 7228-37.
<https://doi.org/10.1021/ma101430c>