

Sylvie CASTAGNET, Jean-Claude GRANDIDIER, Laurence CHOCINSKI, Carole NADOT
Fabienne TOUCHARD, David MELLIER

Contact : sylvie.castagnet@ensma.fr

Partenariats : Texas Tech University (USA) (2009-2011)

Thèses : Girard 2003, Roguet 2006, Dasriaux 2012, Teixeira-Pinto 2012, Nguyen 2013, Sanfourche (en cours)

Le laboratoire travaille depuis une trentaine d'années sur différents aspects du comportement mécanique et de l'endommagement des polymères semi-cristallins, avec une démarche qui s'efforce de préciser les mécanismes de déformation et d'endommagement d'une part, et de formuler parallèlement des lois de comportement macroscopiques implémentables dans des codes de calculs par éléments finis pour la prédiction de la réponse mécanique de structures. De nombreux projets et thèses passés ont été consacrés à la durabilité long-terme en fluage, à l'endommagement par cavitation et à la résistance à la fissuration lente (Girard 2003). Depuis dix ans, les travaux se sont centrés sur la part viscoélastique du comportement, en raison notamment de son rôle déterminant dans les applications long-terme comme le fluage, la fissuration lente ou la fatigue à grand nombre de cycles.

Approche macroscopique du comportement viscoélastique – Notion d'état relaxé

Dans un premier temps, les travaux ont été menés dans un cadre macroscopique, avec une attention particulière portée sur la nature de l'état relaxé vers lequel le polymère semi-cristallin évolue viscoélastiquement à partir d'un état hors-équilibre. Deux hypothèses fréquemment admises pour les semi-cristallins au-dessus de leur transition vitreuse ont été remise en cause. Il a d'abord été montré (Roguet 2006) qu'il n'existait pas d'état relaxé de type hyperélastique, même en augmentant la température et en diminuant la vitesse pour approcher cet état relaxé de manière asymptotique. Il a également été démontré que cet état relaxé ne pouvait pas être de nature purement entropique. Des mécanismes de fusion-recristallisation activés en cours de déformation (mis en évidence par rayons X) déplacent en effet continuellement l'état de relaxation maximale. Cette phénoménologie a été introduite dans un modèle écrit dans le cadre de la Thermodynamique des Processus Irréversibles par variables internes.

Ces travaux ont par la suite été partiellement ré-investis dans la modélisation thermo-viscoélastique fortement couplée du comportement cyclique du polyéthylène (Nguyen 2013).

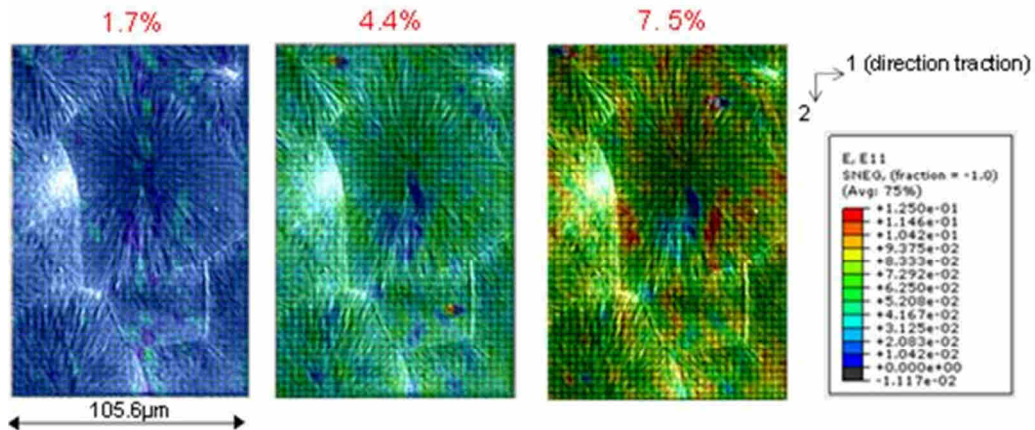
Approche multi-échelles – Rôle de l'amorphe confiné – Vers l'estimation d'un VER

L'enjeu des études qui ont suivi était de considérer, sous un angle mécanique, les spécificités de la phase amorphe en milieu semi-cristallin et les questions qu'elles posent aux hypothèses récurrentes des modèles par transition d'échelles. La phase amorphe est principalement responsable de la réponse viscoélastique. Elle est constituée des segments de chaînes « restants » après cristallisation. Dans les couches nanométriques inter-lamellaires, ses caractéristiques sont alors éloignées de celles d'un amorphe pur massif. La morphologie sphérolitique est par ailleurs très complexe, et actuellement impossible à acquérir par des mesures directes avec suffisamment de précision pour donner lieu à des calculs numériques en champs complets.

Dans ce contexte, la modélisation par transition d'échelles des semi-cristallins repose sur des hypothèses très fortes et non étayées sur : la schématisation du matériau, la loi de comportement locale du constituant amorphe, la représentativité de la moyenne par phases des champs mécaniques et la taille du Volume Élémentaire Représentatif (VER) sur lequel l'étape de localisation est conduite. Ces hypothèses fortes interviennent de façon simultanée, de sorte qu'il est difficile d'incriminer l'une ou l'autre lorsque ces modèles sont mis en défaut. L'objectif du travail mené ces dernières années était donc de les examiner séparément.

- Pour étudier de façon isolée l'effet du nano-confinement de la phase amorphe sur les modifications de sa réponse viscoélastique, une collaboration a été analysée en collaboration avec le Pr. McKenna (Texas Tech University, USA). Pour cela, des simulations numériques ont été confrontées aux expériences de gonflement de films amorphes nanométriques sous AFM qu'il développe.
- Toujours s'agissant de la phase amorphe confinée, les caractéristiques de l'évolution de la phase amorphe vers des états de moindre énergie ont été étudiées, pour tenter de discriminer des mécanismes de type vieillissement physique d'un amorphe vitreux de ceux d'une cristallisation secondaire (Dasriaux 2012).
- Les hétérogénéités de déformation à l'échelle sphérolitique ont été regardées via des mesures de champs cinématiques par corrélation d'images numériques sous MEB appliquées à deux semi-cristallins (diamètre moyen des sphérolites : 9 et 60 μm). Comme illustré ci-dessous, les champs de déformation ramenés au maillage de la

configuration non-déformée peuvent être superposés à la microstructure observée avant l'essai de traction. De telles mesures sont très délicates sur ce type de matériaux à cette échelle, principalement en raison de leur viscosité et de leur non-conductivité. Ces expériences ont confirmé une moindre déformabilité du cœur des sphérolites, une déformation plus marquée dans les zones équatoriales et l'apparition de bandes de cisaillement trans-sphérolitiques précurseurs de la plasticité.



Evolution des champs de déformation mesurés par corrélation d'images numériques sous MEB dans le PP en traction à différents niveaux de déformation macroscopique (direction de traction).

- L'analyse statistique de ces champs a permis de fournir une première estimation de l'ordre de grandeur de ce que pourrait être un Volume Élémentaire Représentatif dans ces polymères. Des méthodes déterministes et statistiques, proposées dans la littérature pour estimer la taille d'un VER mécanique, ont été appliquées aux champs de déformation mesurés pour estimer la taille minimale du domaine sur lequel la déformation moyenne est représentative de sa valeur macroscopique. La taille minimale du domaine nécessaire pour estimer la déformation moyenne avec une précision de l'ordre du % avec un nombre de réalisations raisonnable (~10) correspond à plusieurs dizaines de sphérolites. Ce résultat nouveau est important pour la modélisation micromécanique de ces matériaux. En effet, ces ordres de grandeur rendent difficiles la simulation de microstructure, a fortiori si l'on considère la complexité de description morphologique du sphérolite.

En raison des forts liens entre viscoélasticité, diffusion de fluides et température, ces travaux trouvent actuellement des prolongements dans les études sur les couplages thermo-diffuso-mécaniques décrits séparément.

Sélection de publications associées

- J. Teixeira-Pinto, C. Nadot-Martin, F. Touchard, M. Gueguen, S. Castagnet, Towards the size estimation of a Representative Elementary Domain in semi-crystalline polymers, *Mechanics of Materials*, 95, pp. 116–124, 2016.
- J.M. Teixeira Pinto, F. Touchard, S. Castagnet, C. Nadot-Martin, David Mellier, DIC strain measurements at the micro-scale in semi-crystalline polymers, *Experimental Mechanics*, 53(8), pp. 1311-1321, 2013.
- M. Dasriaux, S. Castagnet, L. Thilly, L. Chocinski-Arnault, S.A.E Boyer, Evolution of the amorphous fraction of PEEK during annealing at atmospheric and high pressure above the glass transition temperature, *Journal of Applied Polymer Science*, 130 (2), pp. 1148 – 1157, 2013.
- S. Xu, P.A. O'Connell, G.B. McKenna, S. Castagnet, Nanomechanical properties in ultrathin polymer films: Measurement on rectangular vs circular bubbles, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50, pp.466-476, 2012.
- S. Castagnet. High-temperature mechanical behavior of semi-crystalline polymers and relationship to a rubber-like "relaxed" state, *Mechanics of Materials*, 41, pp. 75-86, 2009.
- E. Roguet, S. Castagnet, J.C. Grandier. Relaxed state in a semi-crystalline polymer: experimental characterization and modelling, *Polymer Science, Ser. A*, 50(5), pp. 514-522, 2008.
- E. Roguet, S. Tencé-Girault, S. Castagnet, J.C. Grandier, G. Hochstetter. Micro mechanisms involved in the atypical tensile behavior observed in Polyamide 11 at high temperature, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45, pp. 3046-3059, 2007.
- S. Castagnet, D. Girard. Sensitivity of Damage to Microstructure Evolution Occurring During Long-Term High-Temperature Annealing in a Semi-Crystalline Polymer, *Journal of Materials Science*, 42, pp. 7850-7860, 2007.
- D. Girard, S. Castagnet, J.L. Gacougnolle, G. Hochstetter. On the relevance of a notch creep test for the comprehension and prediction of slow crack growth in PVDF, *Polymer Testing*, 26(7), pp. 937-948, 2007.