



HAL
open science

Etude par MFA des mécanismes de déformation dans des systèmes polymères semi-cristallins modèles à base de polycaprolactone

Fabrice Detrez, R. Seguela, G. Coulon

► **To cite this version:**

Fabrice Detrez, R. Seguela, G. Coulon. Etude par MFA des mécanismes de déformation dans des systèmes polymères semi-cristallins modèles à base de polycaprolactone. CFM 2007 - 18ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2007, Grenoble, France. hal-03362433

HAL Id: hal-03362433

<https://hal.science/hal-03362433>

Submitted on 1 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude des mécanismes de déformation d'un polymère semi-cristallin : le poly(ϵ -caprolactone)

F. Detrez, R. Seguela & G. Coulon

Université des Sciences et Technologies de Lille
Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, UMR 8008
Bâtiment C6, Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq
detrez@crans.org

Résumé :

L'évolution de la structure sphérolitique au cours de la déformation plastique a été étudiée par microscopie à force atomique, pour deux types de taille de sphérolite ($5\ \mu\text{m}$ et $10\ \mu\text{m}$). Cette technique révèle que la déformation plastique procède par fragmentation des lamelles cristallines et fibrillation. Le caractère endommageant de ces mécanismes a été étudié par la mesure de la chute du module d'élasticité lors d'essais de traction cycliques.

Abstract :

The evolution of the spherulitic structure during the plastic deformation has been studied by atomic force microscopy, for systems having two spherulite sizes ($5\ \mu\text{m}$ and $10\ \mu\text{m}$). This technique has revealed that plastic deformation proceeds via fragmentation of crystalline lamellae and fibrillation. The damaging character of these mechanisms has been studied by Young's modulus measurements during cyclic tensile tests.

Mots-clefs :

Polymère semi-cristallin, Microstructure, Endommagement

1 Introduction

Le poly(ϵ -caprolactone) (PCL) est très peu répandu comme matériau de structure. Cependant, ses propriétés de biodégradabilité dans de nombreux environnements en font un candidat potentiel pour le développement d'emballages écologiques. De plus, sa biocompatibilité avec les tissus humains lui ouvre des champs d'application dans le domaine médical. Le PCL est un polyester aliphatique obtenu par voie de synthèse. C'est un polymère semi-cristallin de structure sphérolitique qui possède également l'avantage d'être miscible avec de nombreux polymères. L'objectif de cette étude est de suivre l'évolution microstructurale au cours de la déformation et son incidence sur le comportement mécanique du PCL.

Au cours des quarante dernières années, l'évolution de la texture cristalline des polymères en cours de déformation a été principalement suivie par diffusion et diffraction des rayons X (1; 2). Dans le cas des polymères fortement cristallins tels que le polyéthylène, ces méthodes ont permis de révéler l'activation de glissements cristallins homogènes et hétérogènes, ainsi que de la fibrillation aux grands taux de déformation (3). Plus récemment, l'étude par microscopie à force atomique de polymères moins cristallins comme le polyamide 6 (PA6) (4), le poly(éthylène téréphtalate) (PET) et le poly(1-butène) (PB-1) (5) a révélé un haut degré de fragmentation des lamelles cristallines et de fibrillation bien avant le seuil d'écoulement plastique.

G'Sell *et al.* (6) ont étudié la déformation du PCL sous forme d'échantillons massifs et caractérisé l'endommagement par des mesures de variation de volume. Notre étude sera réalisée sur des films pour permettre l'observation *in situ* de l'évolution de la micro-structure sous le

microscope à force atomique. L'endommagement sera suivi par la mesure de perte de module élastique. Nous limiterons notre étude à un taux d'élongation $\lambda = L/L_0$ de l'ordre de 1.15 avant l'apparition de la striction.

2 Matériaux et méthodes expérimentales

2.1 Matériau et mise en œuvre des échantillons

Le PCL (Aldrich Chemical) de formule chimique $-(CH_2)_5 - CO - O-$ se présente sous forme de granulés. La masse moléculaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité sont respectivement de 42500 g/mol et de 1.53. Ce polymère possède une température de transition vitreuse de -55°C : la phase amorphe est donc à l'état caoutchoutique à la température ambiante. Son point de fusion se situe aux environs de 60°C .

Les granulés sont séchés sous vide à température ambiante pendant une semaine. Les films sont ensuite moulés sous presse à une température de 110°C et une pression de 50 MPa pendant 5 min. L'épaisseur des films est de $250\ \mu\text{m}$. Ces films sont alors refondus à 95°C ou 120°C pour faire varier la densité de germes résiduels, avant de subir une trempe à l'eau à 27°C pour réaliser une cristallisation isotherme à cette température durant 10 min. L'échantillon présente une surface libre permettant l'observation directe des sphérolites en microscopie à force atomique.

2.2 Microscopie à force atomique (MFA)

Les images MFA sont obtenues en mode intermittent (Tapping ModeTM) au moyen d'un appareil Dimension 3100 Digital Instruments. Les micro-leviers Nanosensors ont une constante de raideur de 48 N/m et des dimensions ($225 \times 38 \times 7\ \mu\text{m}^3$). La pointe est de forme pyramidale avec un rayon de courbure de 10 nm. L'amplitude libre d'oscillation du levier (A_{res}) est de 50 à 80 nm, sa fréquence de résonance est de 160 kHz et le facteur de qualité de 600. La fréquence de travail imposée est inférieure de 300 Hz à la fréquence de résonance. Nous pouvons obtenir deux types de contraste : un contraste topographique (image hauteur), en utilisant une amplitude de travail (A_{sp}) la plus proche possible de l'amplitude libre pour limiter l'indentation ($A_{sp}/A_{res} = 0.9$ à 0.95) et un contraste mécanique (image phase) en augmentant l'indentation ($A_{sp}/A_{res} \leq 0.85$). La machine de déformation *in situ* permet d'imager une même zone sur les échantillons à différents taux de déformation. L'échantillon est maintenu sous déformation constante durant les mesures MFA, limitant ainsi la recouvrance des modifications structurales créées lors de la phase de chargement.

2.3 Analyse enthalpique différentielle

Les thermogrammes sont obtenus au moyen d'une DSC Diamond de Perkin Elmer. Les échantillons subissent une chauffe de -20°C à 120°C à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La température de fusion est mesurée au maximum du pic endothermique. Le taux de cristallinité des échantillons, χ_c , est calculé à partir de la relation $\chi_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0$, où ΔH_m est la valeur de l'enthalpie de fusion de l'échantillon et $\Delta H_m^0 = 136\ \text{J/g}$ (7) l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin.

2.4 Essais de traction

Les essais mécaniques sont réalisés sur une machine Instron équipée d'une cellule de force de 100 N. La déformation est mesurée grâce à un système Vidéo-Traction d'Apollor (8). Cette

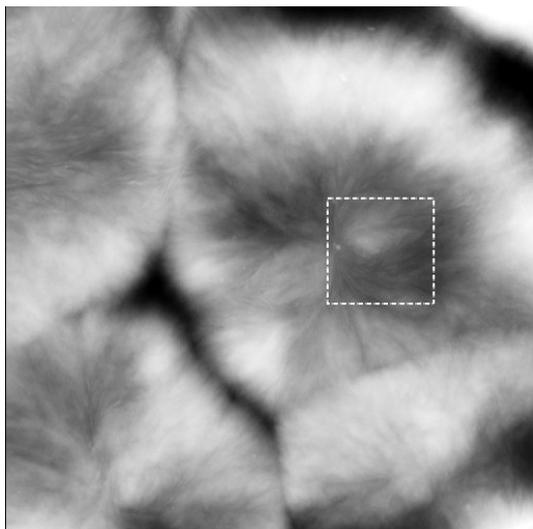


FIG. 1 – Image hauteur $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ d'un sphérolite de diamètre $10\ \mu\text{m}$,
Z range = 1500 nm

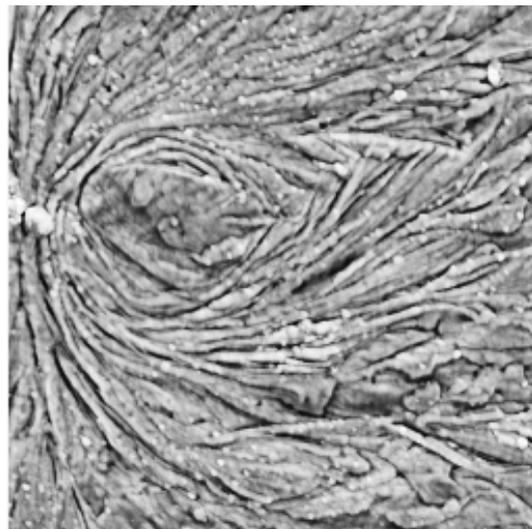


FIG. 2 – Image phase $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ du cœur du sphérolite

technique est basée sur la mesure des déformations longitudinale et transverse dans un volume élémentaire représentatif (VER) défini à l'aide d'un système de sept points marqués sur l'échantillon. Ce procédé permet ainsi de maintenir la vitesse de déformation 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 à section centrale légèrement affaiblie, pour localiser les mécanismes de déformation (largeur utile 4 mm / longueur utile 25 mm). Ces éprouvettes sont identiques à celles utilisées pour l'étude de MFA.

3 Résultats et discussion

3.1 Micro-structure

Les échantillons fondus à 95°C et à 120°C puis cristallisés à 27°C présentent des sphérolites de diamètres respectifs $5\ \mu\text{m}$ (PCL-05) et $10\ \mu\text{m}$ (PCL-10). La structure sphérolitique de la Figure 1 se caractérise par un agencement radial des lamelles cristallines à partir du cœur. Les lamelles cristallines sont séparées les unes des autres par la phase amorphe. Les lamelles cristallines sont très élancées. Leur longueur est de l'ordre de quelques microns, alors que leur épaisseur et leur largeur sont de l'ordre de quelques nanomètres. Ainsi l'épaisseur d'une lamelle correspond à une répétition de 4 ou 5 mailles cristallines. L'image phase du cœur d'un sphérolite de la Figure 2 montre la répartition de chaque phase, en noir la phase amorphe moins rigide que la phase cristalline en blanc. Les parties blanches sont constituées de plusieurs lamelles cristallines. Le rayon de la pointe du microscope à force atomique n'offre pas une résolution latérale suffisante permettant la mise en évidence de lamelles individuelles.

Le taux de cristallinité est de 58% pour les deux types d'échantillons. Le PCL-05 a une température de fusion de 62°C contre 60°C pour le PCL-10, et une largeur à mi-hauteur du pic endothermique plus importante. Ceci traduit la présence de lamelles plus épaisses dans le PCL-05, et une distribution plus large de l'épaisseur des lamelles.

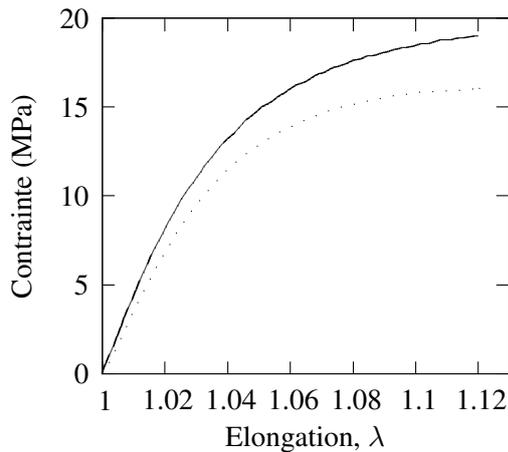


FIG. 3 – Courbes de traction, $\dot{\lambda} = 5.10^{-4} s^{-1}$
 Trait pointillé : PCL-5, trait fort : PCL-10

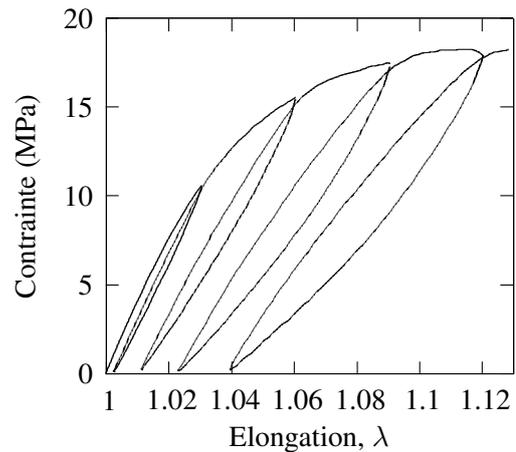


FIG. 4 – Courbe charge-décharge pour le PCL-05, $\dot{\lambda} = 5.10^{-4} s^{-1}$

3.2 Comportement en traction uniaxiale

Les courbes de traction uniaxiale de la Figure 3 présentent une partie élastique quasi-linéaire jusqu'à une élongation $\lambda = 1.02$ avant de s'infléchir graduellement et plafonner au seuil d'écoulement vers $\lambda = 1.12$. Le PCL-05 présente une contrainte au seuil d'écoulement R_s et une limite élastique R_e plus faibles que le PCL-10 (tableau 1). Même si les lamelles sont en moyenne plus épaisses dans le PCL-05, il existe des lamelles plus fines permettant l'activation de mécanismes irréversibles de déformation. La différence de taille des sphérolites joue aussi un rôle important comme l'a montré C. Thomas sur le PB-1 (5).

Lors des essais charge-décharge représentés sur les Figures 4 et 5, le module élastique des 2 échantillons diminue de façon quasi-linéaire au cours des différents cycles. Cette chute de module atteint 25% pour une élongation de $\lambda = 1.12$ (Figure 6). Ceci signifie que le comportement n'est pas parfaitement plastique et que des processus d'endommagement opèrent dès la fin du domaine élastique. L'évolution du module étant semblable pour les deux échantillons, il semble que les phénomènes d'endommagement soient analogues.

3.3 Evolution de la microstructure

Les images MFA des Figures 7 et 8 représentent l'évolution de la microstructure des deux matériaux à $\lambda = 1.12$ par comparaison aux images des Figures 1 et 2. Les zones perpendiculaires à l'axe de traction (zones équatoriales) sont fortement déformées car la phase amorphe et les cristallites sont en série par rapport à la direction de traction. Les mécanismes de fibrillation s'amorcent dans ces zones. Par contre dans les zones alignées avec l'axe de traction (zones polaires) et dans les zones diagonales, on observe la fragmentation des lamelles. Sur l'image phase (Figure 8) plusieurs lamelles ont été fragmentées et tendent à s'orienter dans l'axe de traction. Cette fragmentation des lamelles s'apparente à la fragmentation des fibres dans les matériaux composites. En effet, lorsque le facteur de forme (Longueur/Section) est élevé, comme celui des lamelles cristallines, la déformation de la matrice plus complaisante du composite induit la fragmentation des fibres.

	χ_c (%)	T_f (°C)	E (MPa)	R_e (MPa)	R_s (MPa)
PCL-5	58	62	430	6	16
PCL-10	58	60	405	8	19

TAB. 1 – Caractéristiques physiques et mécaniques des matériaux

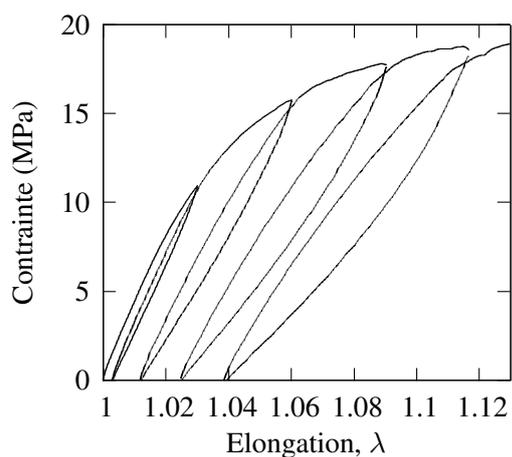
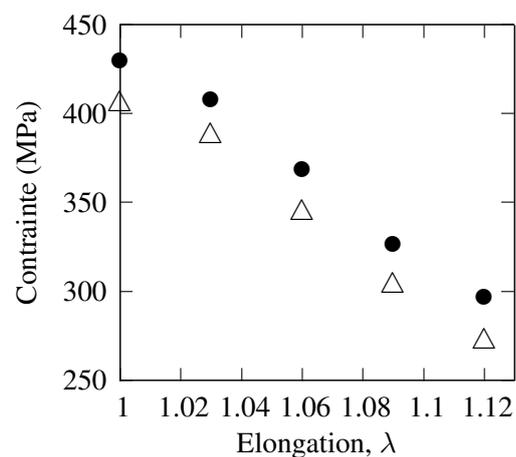
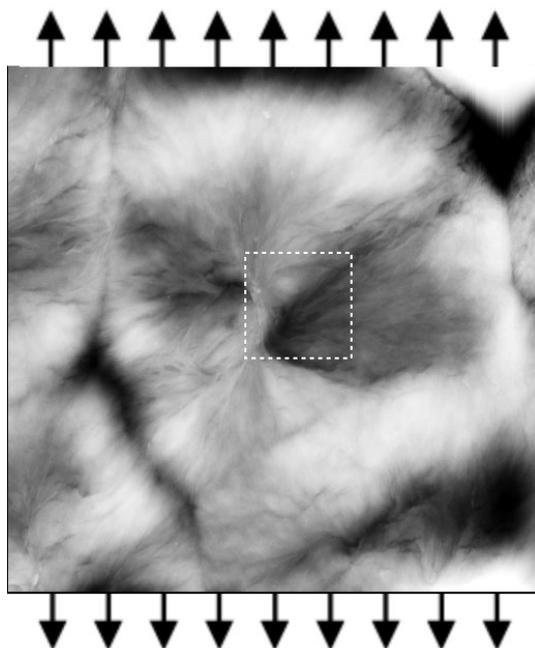
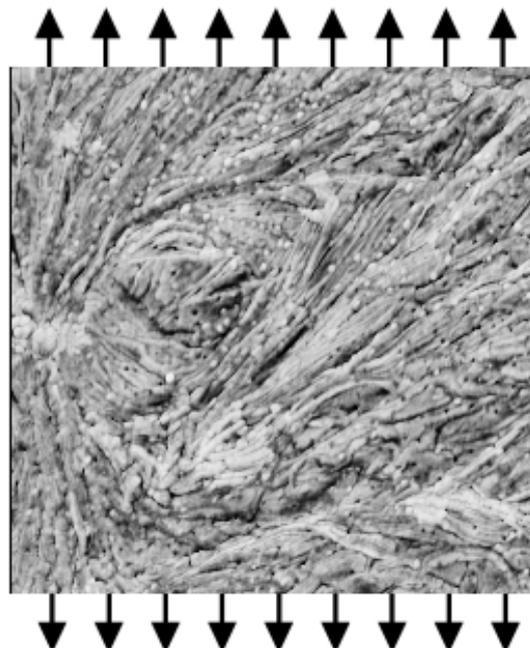
FIG. 5 – Courbe charge-décharge pour le PCL-10, $\dot{\lambda} = 5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ 

FIG. 6 – Évolution du module de Young au cours des différentes charges, PCL-5 : triangle et PCL-10 : rond

FIG. 7 – Image hauteur $15 \mu m \times 15 \mu m$ d'un sphérolite de diamètre $10 \mu m$, $\lambda = 1.12$, Z range = 1500 nmFIG. 8 – Image phase $3 \mu m \times 3 \mu m$ du cœur du sphérolite $\lambda = 1.12$

4 Conclusions

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'importance de la microstructure sur le comportement mécanique. Le matériau PCL-10 ayant les plus grands sphérolites et une répartition d'épaisseur de lamelles plus homogène a une limite d'élasticité et une contrainte d'écoulement plus élevées que le PCL-05. De plus, la mesure du module d'Young lors de cycles charge-décharge couplée aux images de microscopie à force atomique montre que le glissement cristallin n'est pas le seul responsable de la déformation irréversible. La plasticité est en effet accompagnée de mécanismes d'endommagement : la fragmentation lamellaire et la fibrillation.

Les paramètres pertinents pour caractériser ces mécanismes semblent être l'épaisseur des cristaux et la répartition de ces épaisseurs ainsi que la taille des sphérolites. De nouvelles morphologies obtenues en faisant varier la température de cristallisation ou par le biais de recuits isothermes sont actuellement à l'étude.

Références

- [1] Bowden, P.B, Young, R.J. 1974 Deformation mechanisms in crystalline polymers *Journal of Materials Science* **9** 2034-81
- [2] Haudin, J.M. 1982 Plastic deformation of semi-crystalline polymers. *Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials* (ed. B. Escaig et C. S'Gell) pp. 291-311, Les Editions de Physique, Les Ulis.
- [3] Peterlin, A. 1971 Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene *Journal of Materials Science* **6** 490-508
- [4] Ferreiro, V., Coulon, G. 2004 Shear banding in strained semi-crystalline polyamide 6 films as revealed by atomic force microscopy : Role of the amorphous phase *Journal of Polymer Science. Part B* **42** 687-701
- [5] Thomas, C. 2006 Microscopie à force atomique in situ et nanomécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins *Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I*
- [6] Rezgui, F., Swistek, M., Hiver, J.M., G'Sell, C., Sadoun, T. 2005 Deformation and damage upon stretching of degradable polymers (PLA and PCL) *Polymer* **46** 7370-85
- [7] Avella, M., Errico, M.E., Laurienzo, P., Martuscelli, E., Raimo, M., Rimendio, R. 2000 Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites *Polymer* **41** 3875-81
- [8] G'Sell, C., Hiver, J.M., Dahoun, A. 2002 Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking *International Journal of Solids and Structures* **39** 3857-72