



**HAL**  
open science

## Déformation du PBT et de vitrimères à base PBT obtenus par moulage/injection

Julien Boisse, Quentin-Arthur Poutrel, Sandrine Hoppe, Farge Laurent,  
Stéphane André

► **To cite this version:**

Julien Boisse, Quentin-Arthur Poutrel, Sandrine Hoppe, Farge Laurent, Stéphane André. Déformation du PBT et de vitrimères à base PBT obtenus par moulage/injection. DEformation des POLymères Solides 31ème édition (DEPOS 31), Oct 2023, Anglet, France. hal-04312554

**HAL Id: hal-04312554**

**<https://hal.science/hal-04312554>**

Submitted on 28 Nov 2023

**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.

# Déformation du PBT et de vitrimères à base PBT obtenus par moulage/injection

Julien BOISSE <sup>a</sup>, Quentin-Arthur POUTREL <sup>b</sup>, Sandrine HOPPE <sup>b</sup>, Laurent FARGE <sup>a</sup>, Stéphane ANDRÉ <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France

<sup>b</sup> Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000 Nancy, France

## Introduction et résumé

Nous analyserons d'abord les transformations microstructurales qui interviennent au sein d'un PBT mis en forme par moulage/injection lorsqu'il est déformé en traction au-dessus de sa température de transition vitreuse. L'analyse est basée sur des expériences SAXS-WAXS (Diffusion des rayons X aux petits et grands angles) réalisées sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL. Préalablement, des mesures obtenues par corrélation d'images ont permis de mesurer la déformation vraie ( $\varepsilon$ ) au centre de l'éprouvette, exactement au point où le faisceau X traverse le matériau. Dans un second temps, nous étudierons l'influence de la « vitrimérisation » sur la microstructure du polymère. Le processus de « vitrimérisation » consiste à introduire des liaisons de réticulation « mobiles » au sein d'un polymère précurseur, le mécanisme de migration des liaisons étant thermiquement activé. Inventés en 2011, les vitrimères constituent une nouvelle classe de matériaux qui possèdent des propriétés rhéologiques inédites à l'état fondu comme à l'état solide.<sup>1</sup>

## Mécanismes de déformation au sein du PBT

Nous avons réalisé des essais de traction à trois températures (120°C, 150°C, 180°C) comprises entre la transition vitreuse ( $T_g \approx 55^\circ\text{C}$ ) et la température de fusion ( $T_f \approx 225^\circ\text{C}$ ).<sup>2</sup> Sur la figure 1, nous montrons l'évolution de la contrainte nominale ( $\sigma_N$ ), de la distance de corrélation ( $d$ , mesurée sur les clichés SAXS le long l'axe de traction) et du paramètre d'orientation ( $P$ ) du polymère ( $P=0$  : orientation nulle,  $P \rightarrow 1$  : forte orientation) pour un essai réalisé à 120°C. Quand le polymère est peu orienté ( $\varepsilon < 0.7$ ), nous avons utilisé la correction de Lorentz pour calculer la distance de corrélation  $d$ .

Les courbes de la Figure 1 révèlent trois régimes (I, II et III) qui peuvent être décrits brièvement de la façon suivante :

- Régime I,  $\varepsilon < \varepsilon_Y \approx 0,3$  ( $\varepsilon_Y$  : déformation à la striction) : Le paramètre d'orientation du polymère varie peu. Les lamelles orientées perpendiculairement à l'axe d'étirage s'écartent. La structure lamellaire initiale est globalement préservée.
- Régime II,  $0,3 < \varepsilon < 1,0$  : Le polymère s'oriente fortement. La décroissance de  $d$  est la conséquence de la fragmentation lamellaire. Le régime II correspond donc à la transition lamellaire/fibrillaire. Cependant, l'étude de la courbe « contrainte-déformation » en représentation « Haward-Thackray » permet de vérifier que les chaînes peuvent encore être décrites dans le cadre de l'approximation gaussienne.
- Régime III,  $\varepsilon > 1,0$  : Le polymère est à présent fortement orienté. La phase de fragmentation des lamelles est terminée. La phase fibrillaire est établie. Les chaînes sont fortement étirées et la contrainte augmente rapidement avec la déformation. L'approximation gaussienne n'est plus valable.

L'analyse de l'ensemble de nos données révèle que les seuils qui séparent les régimes I, II et III dépendent peu de la température. Cela peut être vérifié sur la Figure 2 où l'évolution de  $P$  est tracée aux trois températures d'essai.

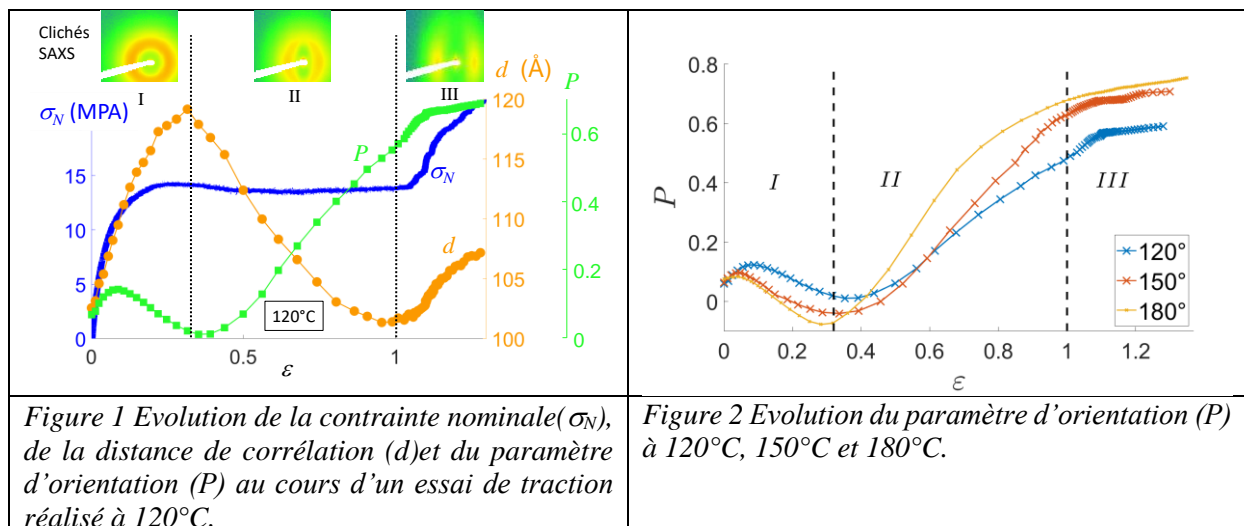


Figure 1 Evolution de la contrainte nominale ( $\sigma_N$ ), de la distance de corrélation ( $d$ ) et du paramètre d'orientation ( $P$ ) au cours d'un essai de traction réalisé à 120°C.

Figure 2 Evolution du paramètre d'orientation ( $P$ ) à 120°C, 150°C et 180°C.

## Influence de la vitrimerisation sur les mécanismes de déformation

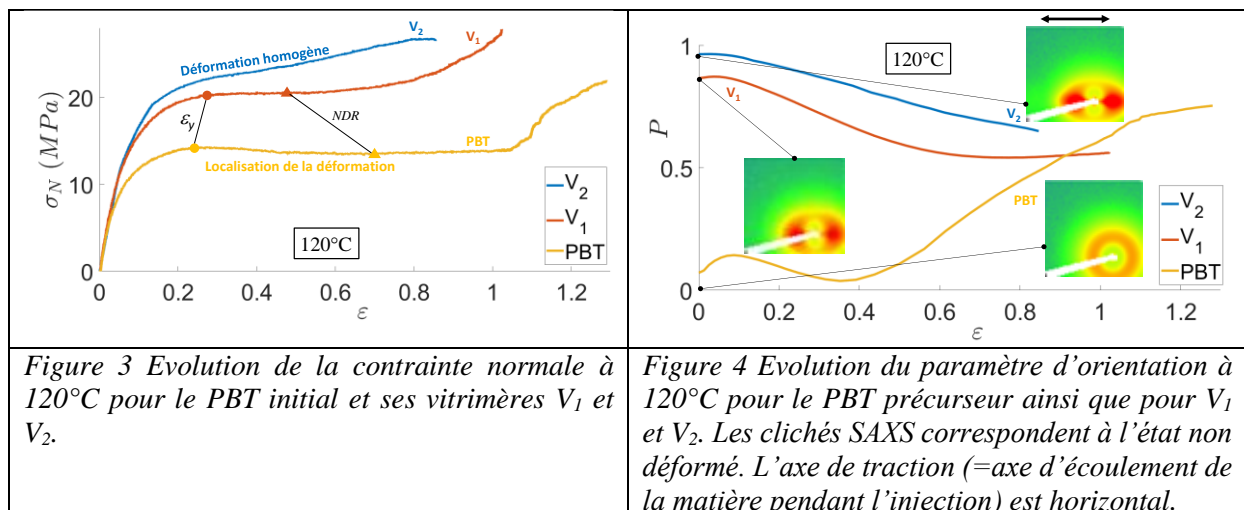
En reprenant un protocole expérimental de la littérature<sup>3,4</sup>, nous avons préparé deux vitrimères à précurseur PBT, dénommés  $V_1$  et  $V_2$  correspondant respectivement à un ajout de 1% et 2% en masse de réticulant (résine DGEBA). Sur la Figure 3, nous avons représenté l'évolution à 120°C de la contrainte nominale pour ces deux polymères ainsi que pour le PBT précurseur. La vitrimerisation améliore très significativement la résistance mécanique : pour une déformation donnée, la contrainte augmente. Par ailleurs, le point de striction disparaît de la courbe  $\sigma_N(\epsilon)$  pour le vitrimère  $V_2$ . La déformation est alors homogène dans la partie centrale des éprouvettes.<sup>4,5</sup> Dans une étude précédente, nous avons montré que la striction disparaît quand la différence devient nulle entre 1) la déformation à la striction ( $\epsilon_y$ ) qui correspond au début de la localisation de la déformation observé au maximum de  $\sigma_N$ , et 2) le « natural draw ratio » (NDR) qui correspond au début de la délocalisation de la déformation (ou stabilisation de la striction) observé au minimum de  $\sigma_N$ .<sup>5</sup> Des clichés SAXS obtenus à l'état non déformé (voir inserts de la Figure 4) montrent que la microstructure des vitrimères est partiellement de type « shish-kebab », morphologie fortement anisotrope couramment observée lorsque des polymères réticulés à forte viscosité sont mis en forme par moulage/injection. La structure shish-kebab est induite par la forte contrainte de cisaillement qui prédomine dans les régions proches des parois du moule.

La diminution de l'extensibilité du réseau macromoléculaire qui entraîne l'amélioration des propriétés mécaniques possède *a priori* deux origines :

- 1) La diminution de la distance entre les nœuds du réseau, conséquence directe de la réticulation.
- 2) L'orientation initiale des vitrimères : les chaînes sont déjà étirées le long de l'axe de traction à  $\epsilon=0$ .

Sur la figure 4, nous avons représenté l'évolution du paramètre d'orientation à 120°C pour le PBT précurseur ainsi que pour  $V_1$  et  $V_2$ . Initialement, la microstructure des vitrimères est fortement orientée ( $P \approx 1$ ). La déformation en traction entraîne une diminution du paramètre d'orientation de ces matériaux. Cela correspond à la destruction progressive de la morphologie « shish-kebab » très fortement anisotrope.

Nous travaillons à la mise au point d'un procédé alternatif de mise en forme de ces vitrimères pour nous affranchir de l'orientation initiale qui est induite par la phase d'injection. Il sera alors possible d'étudier spécifiquement l'influence propre de la réticulation du polymère sur les propriétés mécaniques.



## Références

- 1 Montarnal, D (2011), *Science*, 334(6058), 965-968.
- 2 Farge, L. et al.; arXiv February 13, 2023, soumis à *Polymer*.
- 3 Demongeot, A et al. (2017). *Macromolecules*, 50(16), 6117-6127.
- 4 Farge, L. et al. (2021), *Macromolecules*, 54(4), 1838-1849.
- 5 Farge, L., (2022). *Journal of Polymer Science*, 60(13), 1962-1975.