

62197

50376
1992
73

N° d'ordre : 870

50376
1992
73

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité "Sciences des Matériaux"



Jean Michel GLOAGUEN

ETUDE DE LA REPONSE MECANIQUE DE COPOLYMERES ET DE MELANGES BIPHASES A BASE DE POLYMETHACRYLATE DE METHYLE

Soutenue le 12 Février 1992 devant la Commission d'Examen

- | | | | |
|---------------|-------------------------|---------------------------|--------------------|
| B. ESCAIG | Professeur, | U.S.T. Lille, | Président, |
| C. G'SELL | Professeur, | Ecole des Mines de Nancy, | Rapporteur, |
| J. PEREZ | Professeur, | I.N.S.A. Lyon, | Rapporteur, |
| J.M. LEFEBVRE | Chargé de recherche, | U.S.T. Lille, C.N.R.S, | Directeur de thèse |
| H. FONTAINE | Professeur, | U.S.T. Lille, | Examineur |
| P. GAILLARD | Directeur de recherche, | Atochem, | Examineur |
| C. WROTECKI | Ingénieur de recherche, | Cray - Valley, | Examineur |

030 73115 5

A Marine et Sylvie,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je remercie tous les membres du jury d'avoir bien voulu examiner ce mémoire. et j'exprime en particulier, toute ma gratitude aux Professeurs J. Perez et C. G'Sell pour avoir accepté la charge de rapporteur.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur H. Fontaine, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, de participer au jury.

Je remercie B. Escaig de m'avoir accueilli au sein du groupe "Polymère et composites".

P. Steer: initiateur de l'étude, G. Bourdrez, J.J. Debreyne m'ont guidé durant la phase initiale de ce travail au sein d'Orkem, qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance.

Je ne saurais oublier C. Wrotecki qui m'a fait partager ses innombrables connaissances en mécanique de la rupture. Les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble m'ont permis de faire aboutir la première partie de mon étude sur les RT-PMMA.

Je remercie également P. Gaillard et P. Heim pour la fourniture des renforteurs et pour m'avoir facilité l'accès aux machines de mise en oeuvre.

Je suis très sensible à l'intérêt manifesté par Monsieur J.C. Robinet tout au long de cette étude. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

A l'issue de ce travail, je me dois de remercier tout particulièrement deux personnes, sans qui cette étude ne serait pas:

-P. François pour m'avoir fait partager son expérience. Son aide dans la rédaction de la partie expérimentale du chapitre 6 m'a été d'un grand secours.

-J-M Lefebvre pour m'avoir, durant ces deux années, laissé toute liberté dans le choix de l'orientation de mes travaux. Son aide inestimable et sa bonne humeur ont largement contribué à surmonter les moments difficiles de la rédaction de ce mémoire.

Je n'oublie pas J-F Dhenin et B. Hue pour la disponibilité avec laquelle ils m'ont apporté leur aide technique.

Je remercie par ailleurs le personnel de la bibliothèque universitaire pour son aide au cours de mes recherches bibliographiques.

J'adresse mes plus vifs remerciements à B. Dupont et C Parsy pour leur disponibilité.

Enfin, que toute l'équipe du laboratoire trouve ici l'expression de mon amicale sympathie.

Une pensée particulière pour Marine et Sylvie. Leur aide de tous les instants fut déterminante.

*"Gwelloh deski mabig bian (Mieux vaut instruire le
petit enfant
Eged dastum madou dezan" Que de lui amasser des
biens)*

INTRODUCTION GENERALE

Nous présentons dans ce mémoire les résultats obtenus dans la caractérisation de la réponse mécanique non élastique de deux matériaux à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), un mélange biphasé de PMMA renforcé par des nodules d'élastomère et un copolymère statistique du styrène et du méthacrylate de méthyle à teneur variable en chacun de ses comonomères.

Dans ces travaux, les mécanismes élémentaires de déformation que nous tentons d'appréhender sont décrits d'un point de vue phénoménologique, sans référence à un modèle moléculaire spécifique de la zone déformée. Le formalisme de base s'attache à préciser les paramètres caractéristiques de la germination et de la propagation de microzones cisillées dans l'arrangement macromoléculaire désordonné de ces systèmes amorphes. Ce formalisme a été appliqué depuis de nombreuses années au laboratoire pour décrire le comportement plastique des polymères thermoplastiques, mélanges et réseaux réticulés. Il repose sur une analyse thermodynamique et cinétique de la déformation et permet de faire la part des influences respectives de la microstructure (flexibilité et dynamique locale des chaînes) et de la mésosstructure (enchevêtrement, points de réticulation, morphologie de secondes phases) sur les comportements observés.

Le dernier chapitre , consacré à l'analyse de la plasticité au seuil d'écoulement des copolymères styrène - MAM permettra d'explicitier les paramètres de l'activation thermique des événements élémentaires de propagation et de voir leur évolution avec la structure chimique du matériau.

L'étude du comportement mécanique des mélanges PMMA renforcés élastomères abordera tout à la fois déformation non élastique et rupture. Au plan de la déformation, l'accent est mis sur la phase initiale de germination des microbandes de cisaillement. Nous montrerons dans ce qui suit que l'étude de cette phase initiale du comportement plastique est la seule qui puisse permettre de distinguer les paramètres fondamentaux de la

morphologie du mélange et de corrélérer de façon indiscutable résistance à la fissuration et aptitude du matériau à la déformation non élastique.

L'articulation de cette partie principale du mémoire est la suivante: nous décrivons au chapitre 1 la notion de germe de cisaillement et la méthodologie d'évaluation de la densité de défauts plastiquement actifs créés. Cette évaluation se fait par l'intermédiaire du taux de durcissement plastique dont deux méthodes de détermination distinctes ont été successivement mises en oeuvre. Nous rappelons également dans ce chapitre les paramètres d'amorçage de la rupture (K_{1c} , J_{1c}) déterminés en parallèle avec la plasticité.

Le chapitre 2 établit les évolutions respectives des paramètres de préplasticité et de rupture en fonction de la fraction volumique de renforçateur. Les observations de l'existence d'une fraction volumique critique dans le comportement de ces grandeurs nous ont conduit au chapitre 3 à examiner en détail le rôle de la taille des particules de renfort sur l'aptitude des mélanges à nucléer les microzones cisillées. Nous dégageons de ces résultats un paramètre critique unique, la distance interparticulaire dont l'origine est discutée à la fois en termes mécaniques et moléculaires. Le chapitre 4 propose une interprétation des évolutions observées des paramètres mécaniques en termes de connectivité dans l'échantillon des microzones plastiquement actives. Enfin, le suivi de la variation de volume au cours d'essais de traction apporte quelques indications complémentaires exposées au chapitre 5.

PREMIERE PARTIE

**Rôle de la morphologie de seconde phase
dans la réponse mécanique du PMMA renforcé élastomère**

Préambule

Le comportement mécanique des matériaux renforcés par des nodules d'élastomère a fait l'objet d'un volume de travaux très substantiel. La motivation principale découle du souci d'adapter des matériaux sur mesure à un cahier des charges de propriétés structurales données sans nécessairement avoir recours à la création de nouveaux polymères. Dans cette optique, la démarche vise à améliorer les propriétés de matériaux de grande diffusion (PS, PMMA, Nylon, PP...) en incorporant une seconde phase, le plus souvent caoutchoutique dans ces matrices. L'impact d'une telle démarche au plan des propriétés mécaniques a fait l'objet de nombreuses revues et l'on peut citer en références de base l'ouvrage de C.B. BUCKNALL " Toughened Plastics ", Applied Science Publishers LTD, London, 1977 et l'article de R. WIRTH dans le volume " Mélange de polymères " de la série réalisée par le Groupe Français des Polymères.

Très schématiquement, pour situer le travail exposé ci-après, il suffit de reconnaître les éléments suivants :

- la déformation non élastique, qu'elle soit le fait de craquelures (crazing) ou de bandes de cisaillement est essentiellement hétérogène.
- l'adjonction de particules de seconde phase réduit l'hétérogénéité de la déformation en multipliant les sites d'amorçage et de stabilisation de celle-ci. Cet effet nucléant a pour origine la concentration de contrainte locale au voisinage des particules du fait de la discontinuité de module et de coefficient de Poisson par rapport à la matrice.
- plasticité, charge critique d'amorçage de fissure ou énergie dissipée à l'impact dépendent fortement des morphologies de renfort.
- adhésion d'interface, fraction volumique et taille des renforts sont des paramètres interdépendants de cette réponse mécanique.

Les références spécifiques aux travaux de la littérature seront présentées au fur et à mesure de leur confrontation à nos résultats.

Chapitre 1

Approche micromécanique de la déformation non élastique.

Paramètres caractéristiques de l'amorçage:

préplasticité et rupture

Figures du chapitre I.....	3
I - INTRODUCTION.....	4
II - APPROCHE MICROMECHANIQUE DE LA DEFORMATION NON ELASTIQUE.....	4
III - LE PARAMETRE CARACTERISTIQUE DE LA PREPLASTICITE.....	11
III - 1 - Introduction.....	11
III - 2 - Définition du taux de consolidation plastique.....	11
IV - UNE NOUVELLE METHODE POUR MESURER LE TAUX DE CONSOLIDATION PLASTIQUE.....	16
V-BIBLIOGRAPHIE SUR LA PREPLASTICITE.....	20
VI - PARAMETRES DE LA RUPTURE.....	22
VI - 1 - Introduction.....	22
VI - 2 - Détermination de K_C	23
VI - 2 - a - Introduction au facteur d'intensité de contrainte.....	23
VI - 2 - b - Détermination de K_C	25
VI - 2 - c - Géométrie des éprouvettes.....	25
VI - 3 - Détermination de J_C	28
VI - 3 - a - Par la courbe R.....	29
VI - 3 - b - Par une seule éprouvette.....	30
VI - 3 - b - i - Nécessité de changer de méthode pour les polymères chocs.....	31
VI - 3 - b - ii - Nouvelle méthode de détermination de J_C	32
VI - 3 - b - iii - Procédure expérimentale.....	34
VII - BIBLIOGRAPHIE SUR LA RUPTURE.....	36

Figures du chapitre I

- Fig.1: Modèle d'argon
- Fig.2: Modèle de Bowden-Raha
- Fig.3: Représentation de la ligne de défaut
- Fig.4: Représentation de la contrainte interne et de la contrainte effective
- Fig.5: Analyse de la courbe contrainte-déformation à vitesse de déformation constante
- Fig.6: Résumé des concepts de l'approche métallurgique de la plasticité des polymères vitreux
- Fig.7: Essai de relaxation de contrainte
- Fig.8: Essai de relaxations successives
- Fig.9: Système de contrainte en un point (r,θ)
- Fig.10: Répartition de la zone plastique en fond de fissure en fonction de l'épaisseur
- Fig.11: Influence de l'épaisseur de l'éprouvette sur la valeur de K_{Ic}
- Fig.12: Importance des autres dimensions de l'éprouvette
- Fig.13: Géométries recommandées par le European Group on Fracture
- Fig.14: Forme générale de la courbe charge-déplacement pour l'échantillon de flexion trois points

I - INTRODUCTION

Ainsi que nous l'avons évoqué dans l'introduction générale, les phénomènes de plasticité sont abordés sous l'angle de la germination et de la propagation de défauts locaux dans l'arrangement moléculaire.

L'évolution microstructurale correspondante est essentiellement hétérogène et est envisagée en termes de développement de microzones cisillées. La trace du passage de ces défauts a été suggérée par des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles [1, 2].

Dans l'étude de l'influence des paramètres morphologiques sur la réponse non élastique des PMMA renforcés, notre attention se porte principalement sur ce stade de germination intitulé stade préplastique. Les déformations non élastiques sont faibles (de l'ordre de quelques 10^{-3}) et leur méthodologie d'investigation requiert une grande rigueur dans les procédures expérimentales.

II - APPROCHE MICROMECHANIQUE DE LA DEFORMATION NON ELASTIQUE

Dans le formalisme envisagé, nous sommes amenés à analyser la courbe contrainte déformation, lors d'un test de compression à vitesse constante, suivant le comportement de ces défauts dans l'arrangement moléculaire.

Dans un premier temps, la réponse du matériau à la sollicitation sera purement élastique, caractérisée par une déformation élastique ϵ_e aux temps courts. La caractéristique essentielle de cette déformation est de revenir à zéro après décharge. Lors de la mise sous contrainte il y a distorsion de liaisons, ceci s'accompagne d'une augmentation d'énergie interne donc finalement d'une augmentation d'énergie libre qui est à l'origine de la force de rappel.

Lorsque la contrainte continue de croître le matériau ne peut plus l'accomoder par une déformation élastique homogène mais par cisaillement,

là où les chaînes disposent d'un plus grand volume libre. En fait la situation n'évolue pas de façon aussi tranchée, Perez et ses collaborateurs proposent une description du changement de microstructure à partir de défauts quasi-punctuels. Ils rendent compte ainsi du comportement anélastique, puis plastique du fait de la fraction de germes anélastiques qui ont atteint une taille critique. Plusieurs modélisations de ces germes ont été proposées. D'après Argon [3], de tels germes de cisaillement, peuvent être représentés comme étant un double décrochement le long des chaînes, la figure 1 présente ce modèle. Pour Bowden et Raha [4] le cisaillement élémentaire, existant dans cette région microscopique, est de l'ordre de 1 et elle est entièrement environnée par du matériau non déformé. Comme la périphérie d'une telle zone présente une discontinuité de cisaillement, son approche physique peut être appréhendée en terme de dislocation coin (toutefois, certains auteurs [18] estiment que cette notion de dislocation est incompatible avec une structure amorphe et préfèrent se référer à la mécanique des milieux continus).

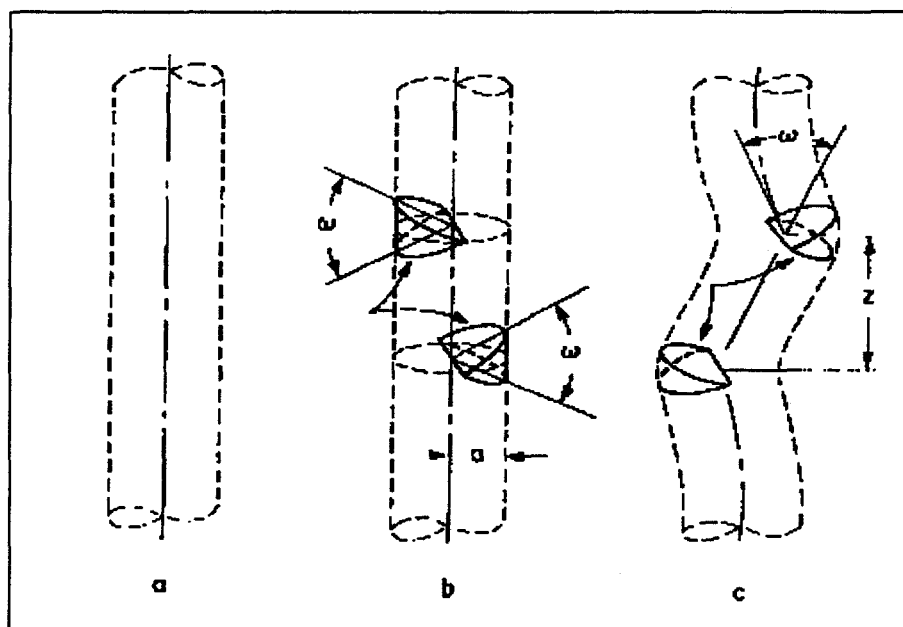


Figure 1: modèle d'Argon [3]

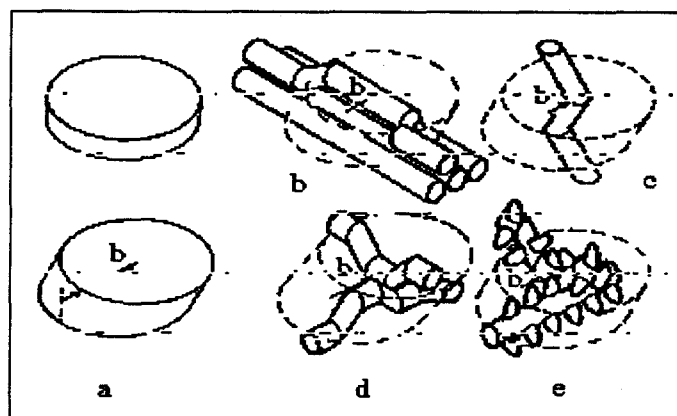


Figure 2: modèle de Bowden et Raha[4]

L' introduction du concept de dislocation apparait tout à fait intéressante pour examiner d'un point de vue phénoménologique l'évolution des paramètres mécaniques.

Nous examinons brièvement quelques aspects de la démarche proposée par Escaig [5, 6].

En l'absence de périodicité structurale dans le matériau amorphe, la création des germes va résulter en l'apparition d'une faute d'accolement qui peut être caractérisée par une énergie par unité de surface: γ [5]. Cette énergie, propre à chaque germe, induit l'apparition d'un champs de contrainte interne σ_i , tel que: $\sigma_i = \frac{\gamma}{b}$ où \vec{b} est le vecteur de bürgers de la microzone cisillée. En fait cette vision est sans doute trop simplifiée et du fait de l'absence de périodicité le concept de dislocation de Somigliana est sans doute plus approprié et peut être schématisé sur la figure ci-dessous.

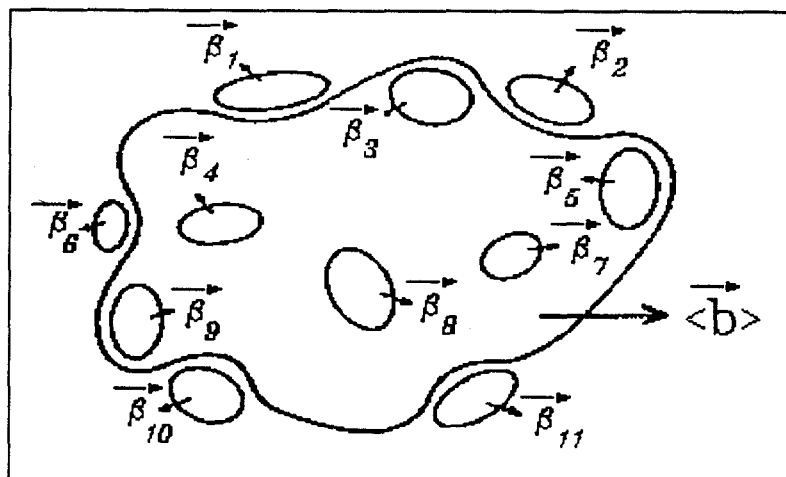


Figure 3: représentation de la ligne de défaut.

C'est une boucle de dislocation de Somigliana dont le vecteur de bürgers change tout le long de la ligne. Celle-ci est topologiquement équivalente à une dislocation 'ordinaire' de Volterra, de vecteur $\vec{b} = \langle \vec{b} \rangle$, associée à de petites boucles de dislocations secondaires de vecteurs $\vec{\beta}$ qui accomodent la perturbation locale de la structure non périodique dans les polymères ($\langle b \rangle$ est de l'ordre de 0.5 nm et β de 0.15 nm).

Ainsi, la nucléation de ces défauts va être de plus en plus difficile, car plus leur nombre sera important plus le champ de contrainte interne sera intense. On se trouve, alors dans une zone de la courbe contrainte déformation de fort durcissement structural et où la nucléation prédomine. Il est à noter que la contrainte interne dépend essentiellement de la déformation plastique puisqu'elle est directement reliée à la nucléation des défauts. Sa dépendance avec la température est relativement faible (σ_i varie de la même manière que le module de cisaillement puisque l'énergie de surface est directement proportionnelle à cette grandeur [5, 19]). Toutefois, il est inconcevable d'assimiler la contrainte interne à la contrainte appliquée à l'échantillon. En effet, le comportement mécanique des polymères est fortement dépendant de la température et de la vitesse de sollicitation. Il est donc nécessaire de faire intervenir une composante thermiquement activée, appelé contrainte effective: c'est la contrainte effectivement disponible lors du franchissement de l'obstacle localisé par les défauts. Ainsi, la formulation globale est-elle la suivante:

$$\sigma_a = \sigma_i(\epsilon_p, T) + \sigma^*(T, \dot{\epsilon}_p)$$

Cette loi d'additivité est représentée par la figure 4:

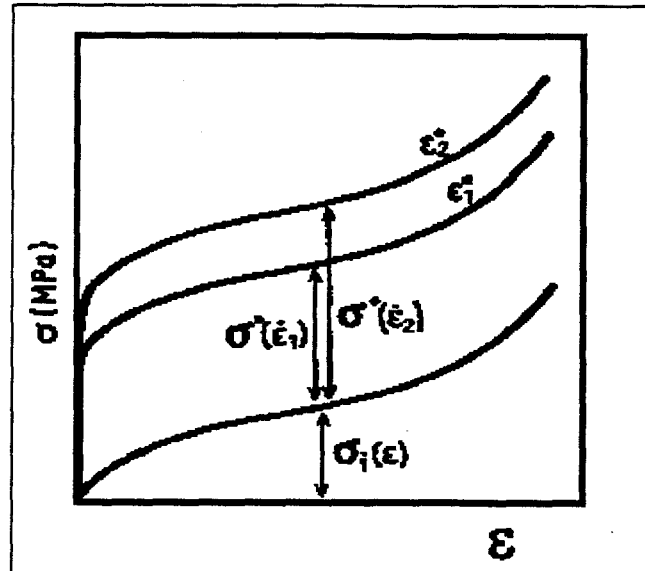


Figure 4: représentation de la contrainte interne σ_i (fonction de la déformation) et de la contrainte effective σ^ (fonction de la vitesse de déformation) d'après G'sell [7]*

La contrainte appliquée continuant d'augmenter, il va devenir de plus en plus avantageux énergétiquement de propager les défauts plutôt que de les initier dans des zones de compacité croissante; les deux phénomènes se trouvant en concurrence permanente. Nous quittons alors la zone de germination pour entrer dans le domaine de propagation. Compte tenu du caractère très localisé des obstacles rencontrés par les défauts au cours de leur propagation (enchevêtrements, rigidité des chaînes, noeuds de réticulation...), leur franchissement est fortement activé [5] donc régi par un mécanisme différent de celui de la nucléation. Ces franchissements répétés d'obstacles conduisent à la formation de paquets localisés de micro-bandes de cisaillement qui par coalescence forment à leur tour de véritables bandes. L'accumulation de ces bandes conduit au stade de l'écoulement plastique stationnaire à partir du seuil de plasticité σ_y .

En résumé

La déformation des polymères à l'état vitreux est, dans le formalisme adopté pour cette partie de l'étude, appréhendée en terme de nucléation et de propagation de défauts de plasticité type dislocation. La figure 6 résume les phénomènes observés et donne les différents paramètres permettant de les caractériser.

Nous nous attacherons dans ce qui suit à la quantification de la germination, indépendamment d'un modèle spécifique de la microzone cisailée.

Dans cette optique, la courbe contrainte déformation obtenue lors d'un essai de compression à vitesse constante peut être décomposée en trois domaines comme l'indique la figure 5.

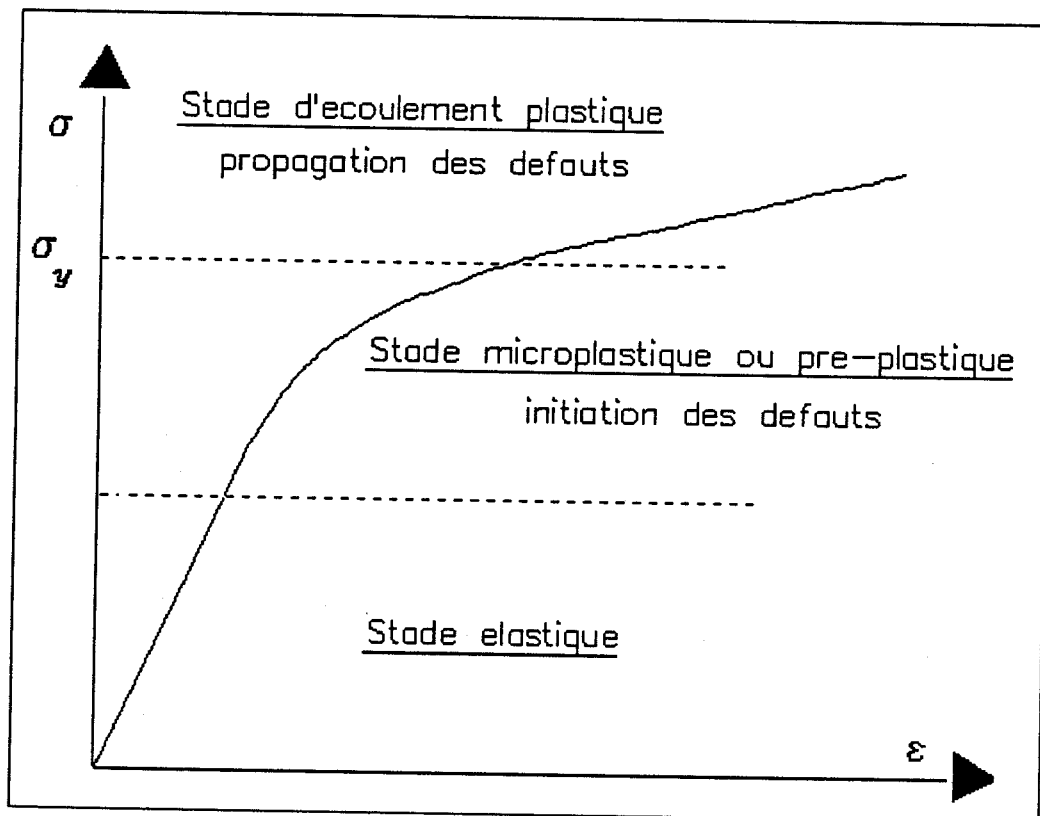


Figure 5: Analyse de la courbe contrainte-déformation (σ, ϵ) à vitesse de déformation constante

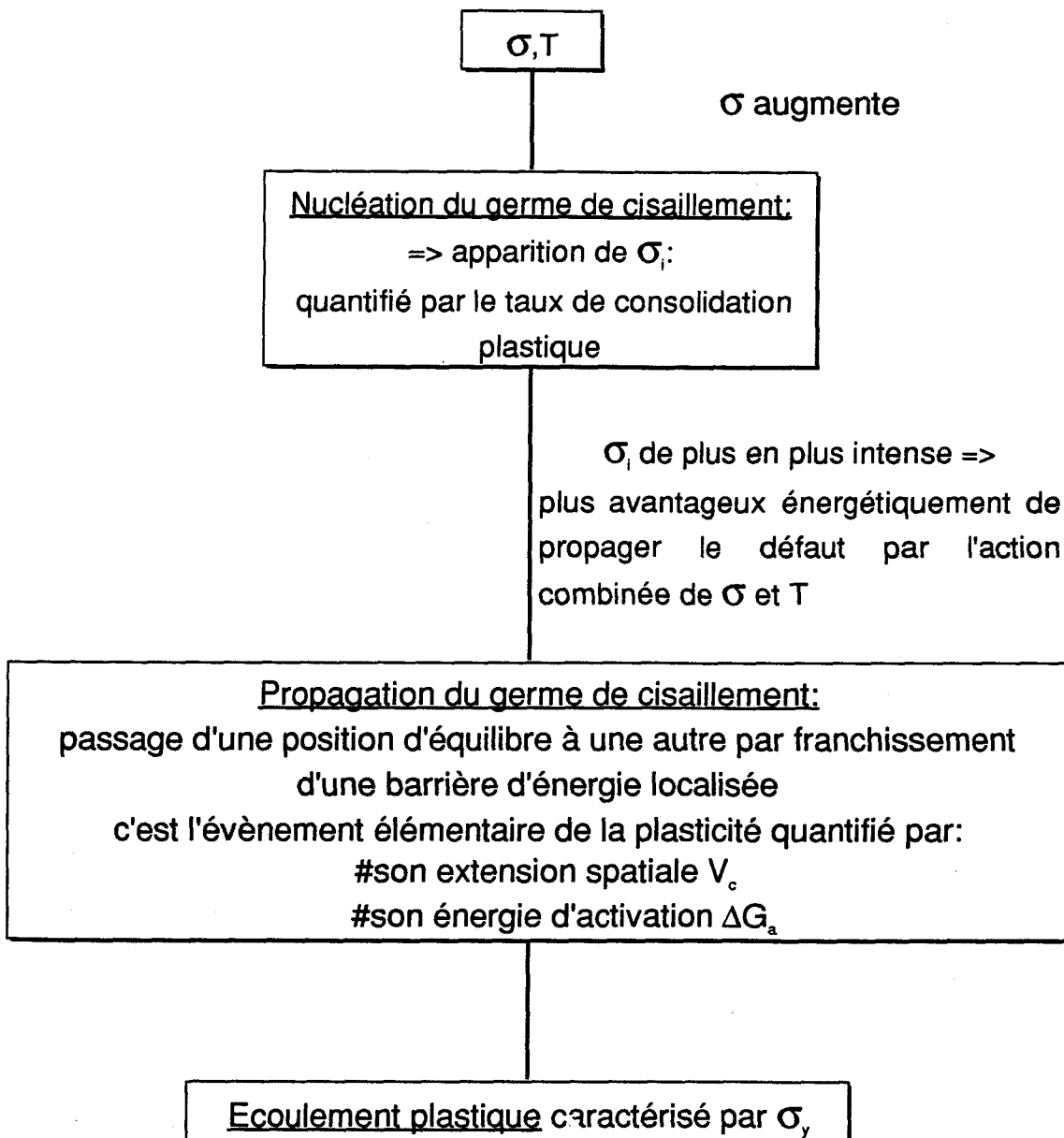


figure 6: résumé des concepts de l'approche métallurgique de la plasticité des polymères vitreux.

III - LE PARAMETRE CARACTERISTIQUE DE LA PREPLASTICITE

III - 1 - Introduction

Nous venons de voir que le stade préplastique de la déformation d'un polymère à l'état vitreux peut être, en l'absence de microcraquelures, décrit en terme de nucléation de défauts de cisaillement locaux [5, 6, 8, 9]

L'aptitude du matériau à nucléer ces défauts se manifeste par un durcissement structural notable qui peut être caractérisé par le taux de consolidation plastique K , K mesurant qualitativement la résistance du matériau à se déformer plastiquement. Il a été montré, lors de précédentes études, que ce paramètre est une sonde très fine de la mésostructure du polymère (10nm), capable de suivre par exemple l'effet sur la réponse mécanique du vieillissement physique, ou le progrès de la réticulation au cours de la post cuisson de réseaux therm durcissables.

Nous nous proposons d'analyser brièvement ce type d'essai. Le lecteur pourra, s'il le désire, se reporter aux références suivantes [6, 10] pour obtenir de plus amples informations.

III - 2 - Définition du taux de consolidation plastique

La consolidation plastique, caractéristique de l'apparition d'une sous structure déformée, peut donc être représentée par l'augmentation de cette contrainte interne, due à l'accroissement du nombre de défauts au cours des premiers stades de la déformation plastique $N(\epsilon_p)$. Ainsi, le taux de consolidation plastique peut être défini [6, 10, 11] par:

$$K = \frac{d\sigma_i}{d\epsilon_p}$$

comme la contrainte d'écoulement a été écrite sous la forme:

$$\sigma_a = \sigma_i(\epsilon_p, T) + \sigma^*(T, \dot{\epsilon}_p)$$

le taux de consolidation plastique se réécrit sous la forme:

$$K = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p} = \left(\frac{\delta\sigma_a}{\delta\varepsilon_p} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p}$$

Si l'on considère que chaque défaut de cisaillement créé contribue à la déformation totale, alors la germination de dN nouveaux défauts mobiles apporte un incrément de déformation plastique de $d\varepsilon_p = e dN$ où e est la déformation plastique associée au développement complet du défaut. Donc, si lors de l'essai mécanique à vitesse constante dN défauts sont nucléés pour un incrément de contrainte $d\sigma$ alors:

$$K = \frac{1}{e} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta N} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p} \sim \frac{1}{e} \left[\left(\frac{dN}{d\sigma} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p} \right]^{-1}$$

si l'on suppose que e est indépendant de la contrainte, ce qui doit être le cas dans le stade pré-plastique où la nucléation de défauts gouverne la réponse mécanique [5].

Ainsi, K mesure qualitativement la résistance du matériau à se déformer plastiquement:

- pour un comportement purement élastique ($d\varepsilon_p = dN = 0$) K est infini
- tandis qu'au seuil de plasticité K tend vers zéro.

III - 3 - Mesure du taux de consolidation plastique

Pour accéder à ce coefficient il est nécessaire de séparer les composantes élastique et plastique de la déformation. L'essai de relaxation permet d'accéder à ces deux composantes. En effet, la déformation totale étant maintenue constante, la déformation plastique peut se poursuivre grâce à la relaxation de la déformation élastique.

La mesure du taux de consolidation plastique K repose sur une remarque très simple. Dans le domaine préplastique, K ralentit la cinétique de la relaxation de contrainte, tandis que l'incrément de déformation plastique produit pendant la relaxation correspond à un faible accroissement du nombre de défauts, d'où une augmentation de la contrainte interne qui

s'oppose à la déformation. Ceci peut être reflété par l'équation représentant le décrétement de la contrainte en fonction du temps:

$$\Delta\sigma = -\frac{kT}{V_{\text{exp}}} \ln \left(1 + \frac{t}{c} \right)$$

où:

- k est la constante de boltzmann
- T est la température
- V_{exp} est un volume d'activation expérimental mesuré à température constante, dans les conditions de la relaxation et à l'instant initial où celle-ci est effectuée (point A) avec M module du ressort équivalent à l'association échantillon machine :

$$V_{\text{exp}} = V_0 \left(1 + \frac{K}{M} \right)$$

-c est une constante de temps telle que:

$$c = \frac{kT}{MV_0 \left(1 + \frac{K}{M} \right) \dot{\epsilon}_p(A)}$$

- V_0 le volume d'activation opérationnel mesure la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte

Le principe de ce test de relaxation de contrainte a été initialement développé par Guiu et Pratt [12] (figure 7).

Puisque K ralentit la cinétique de relaxation de contrainte, il est clair que K peut être obtenu à partir d'une série de relaxations successives d'une quantité $\Delta\sigma_0$ (figure 8). La répétition à partir du point A d'un nombre donné de relaxations accumule les effets dûs au durcissement; elle accroît les intervalles de temps nécessaires pour relaxer la contrainte d'une quantité $\Delta\sigma_0$ fixée et diminue la vitesse initiale de déformation au départ de chacune des relaxations [13].

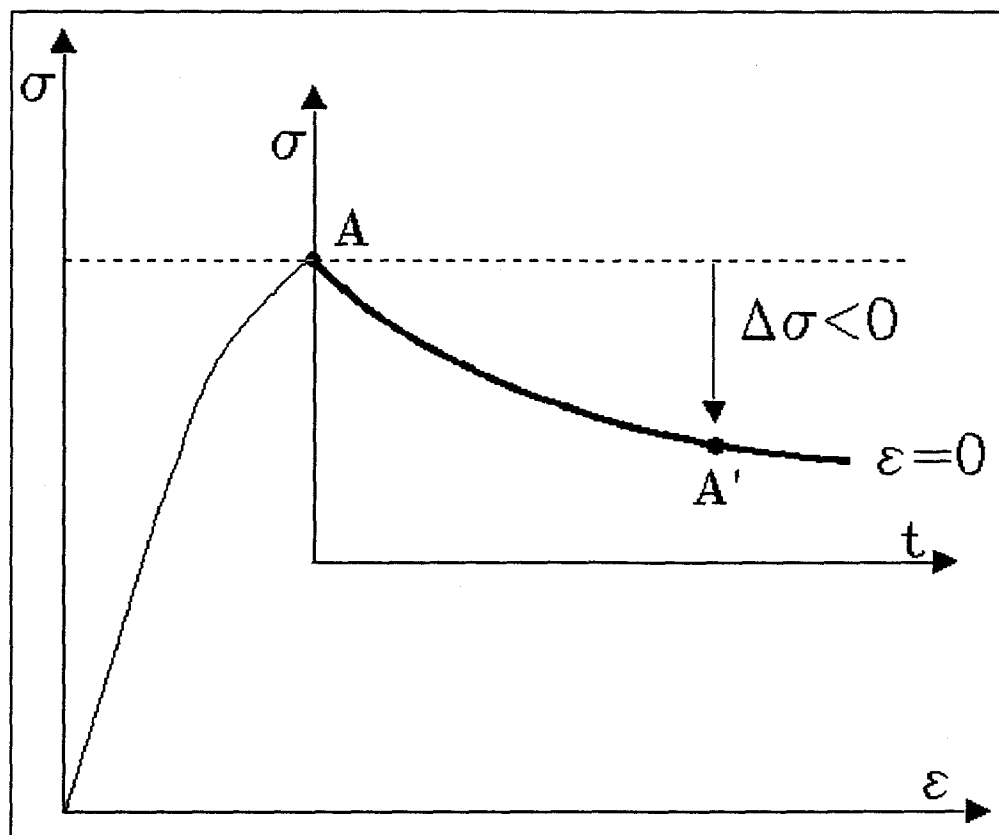


Figure 7: essai de relaxation de contrainte

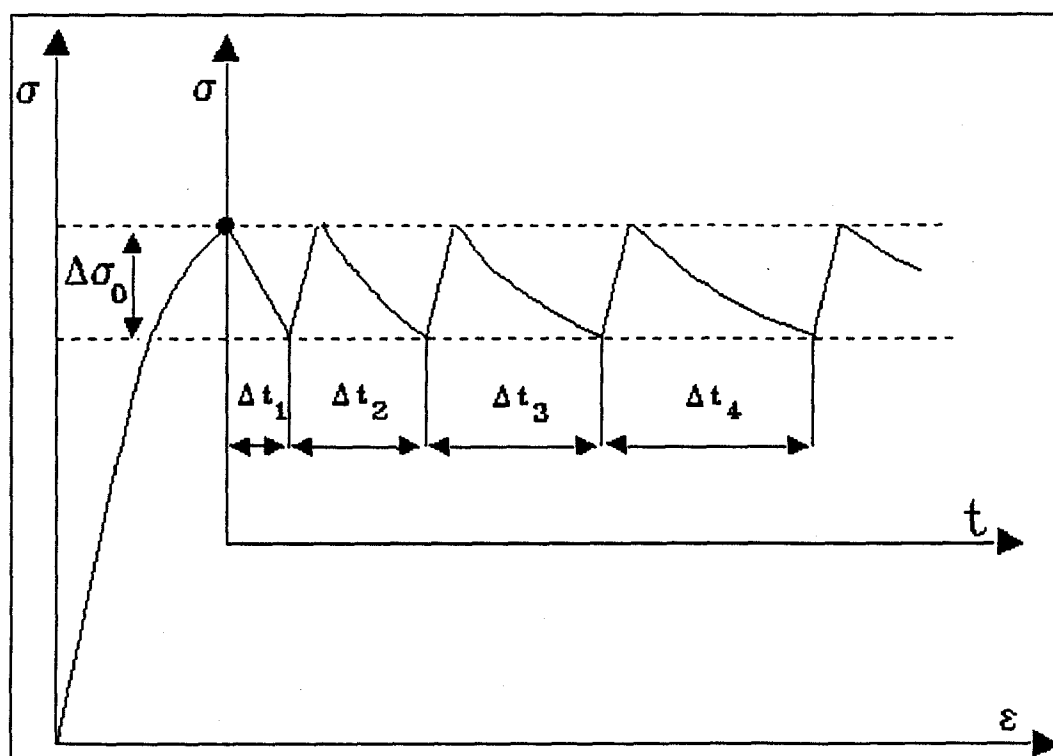


Figure 8: Essai de relaxations successives

En choisissant un $\Delta\sigma_0$ de telle manière que la quantité $\frac{V_0 \Delta\sigma_0}{kT}$ soit très faible devant l'unité, il a été montré [14] que les intervalles de temps successifs, nécessaires pour que la contrainte relaxe de $\Delta\sigma_0$ pendant la nième relaxation, augmentaient de manière exponentielle avec n, soit:

$$\Delta t_n = \Delta t_1 \exp \left[-(n-1) \frac{V_0 K \Delta\sigma_0}{M kT} \right] \text{ avec } \Delta\sigma_0 < 0$$

Ainsi, la pente de la courbe $\ln \left[\frac{\Delta t_n}{\Delta t_1} \right]$ en fonction du numéro de la relaxation donne le terme correctif $\frac{V_0 K}{M}$. Comme le volume d'activation expérimental peut être mesuré lors de la première relaxation, on peut atteindre expérimentalement les deux paramètres V_0 et $\frac{K}{M}$ (toutefois déterminer V_{exp} sur un deuxième échantillon par relaxation simple, à la même déformation plastique que les relaxations successives, permet d'améliorer la précision sur la mesure [15]). La connaissance de ces deux valeurs permet de définir complètement le taux de consolidation plastique K en écrivant:

$$K = M \frac{V_0 \frac{K}{M}}{V_0 \left(1 + \frac{K}{M} \right) - V_0 \frac{K}{M}}$$

Comme le lecteur aura pu s'en rendre compte, cette technique de mesure du taux de consolidation plastique par évaluation du durcissement du matériau lors d'un essai de relaxation est très lourde à mettre en oeuvre et pose de nombreux problèmes et ce pour diverses raisons:

i) la détermination d'une valeur de K, à une déformation plastique donnée ϵ_p , nécessite l'utilisation de deux échantillons déformés au même ϵ_p :

- le premier permettant la mesure du volume expérimental V_{exp} par relaxation simple
- le second mesurant la quantité $\frac{V_0 K}{M}$ par relaxations successives.

ii) Les deux mesures ne donnent accès qu'à une seule valeur de K pour un taux de déformation plastique donné. La fiabilité du résultat est fortement dépendante de la similitude microstructurale des deux échantillons requis et de la capacité de l'expérimentateur à réaliser les deux types de relaxation strictement au même ε_p .

iii) dans le cas des matériaux fragiles, comme les composites à matrice organique, il se peut qu'au cours des relaxations successives s'initient des micro fissures, lesquelles font obstacle à une application correcte de la méthode.

iv) enfin, des phénomènes de recuit structural peuvent apparaître pour des temps de relaxation longs [16].

Il a été établi que K est proportionnel à ε_p^{-1} , ce qui traduit, dans un domaine de ε_p limité du stade préplastique, l'existence d'une dépendance exponentielle de la contrainte pour le taux de nucléation [11].

Dès lors, il est apparu intéressant, dans la comparaison de matériaux différents, de disposer de façon plus rapide et plus fiable d'une détermination du taux de durcissement sur l'ensemble de la zone préplastique.

Cette réflexion a abouti à la mise au point par P. François et D.Melot [17] d'une nouvelle méthode de détermination de ce paramètre. Cette méthodologie ne requiert que la connaissance de la courbe contrainte déformation obtenue lors d'un essai de compression à vitesse de déformation constante.

IV - UNE NOUVELLE METHODE POUR MESURER LE TAUX DE CONSOLIDATION PLASTIQUE

Nous définissons, lors d'un essai de compression à vitesse constante, le nouveau paramètre:

$$K' = \left(\frac{\delta \sigma_a}{\delta \varepsilon_p} \right) \dot{\varepsilon}_t$$

Celui-ci se déduit très facilement de la courbe contrainte déformation.

Nous rappelons que: $K = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p}$

et en réutilisant l'expression de la contrainte appliquée

$$\sigma_a = \sigma_i(\varepsilon_p, T) + \sigma^*(T, \dot{\varepsilon}_p)$$

Nous pouvons écrire:

$$K' = \left(\frac{\delta\sigma_a}{\delta\varepsilon_p} \right) \dot{\varepsilon}_t = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p} + \left(\frac{\delta\dot{\varepsilon}_p}{\delta\sigma^*} \right)_T \left(\frac{\delta\dot{\varepsilon}_p}{\delta\varepsilon_p} \right) \dot{\varepsilon}_t$$

La dépendance de σ^* en $\dot{\varepsilon}_p$ peut être connue par la connaissance du volume d'activation opérationnel V_o . Ce volume est défini par [6]

$$V_o = kT \left(\frac{\delta \text{Ln} \dot{\varepsilon}_p}{\delta\sigma_a} \right)_{T, \sigma_i} = kT \left(\frac{\delta \text{Ln} \dot{\varepsilon}_p}{\delta\sigma^*} \right)_T$$

Mais nous savons que le volume expérimental et le volume d'activation V_o diffèrent du terme de durcissement $\frac{V_o K}{M}$:

$$V_{\text{exp}} = V_o \left(1 + \frac{V_o K}{M} \right)$$

Finalement K s'obtient par l'égalité suivante:

$$K = \frac{K' - \left(\frac{AkT}{V_{\text{exp}}} \right)}{1 + \left(\frac{AkT}{MV_{\text{exp}}} \right)} \quad \text{avec } A = \left(\frac{\delta \text{Ln} \dot{\varepsilon}_p}{\delta\varepsilon_p} \right) \dot{\varepsilon}_t$$

Ainsi, nous pouvons connaître l'évolution de $K(\epsilon_p)$ par détermination expérimentale de M , $K'(\epsilon_p)$, $A(\epsilon_p)$ et de $V_{exp}(\epsilon_p)$.

Des travaux sur des réseaux polyesters insaturés et des composites unidirectionnels à matrice époxyde ont montré que la correction nécessaire pour passer d'un paramètre à l'autre était très faible, et que lorsque l'on désire classer différents matériaux suivant leur aptitude à se déformer plastiquement, $K'(\epsilon_p)$ donne la même classification que $K(\epsilon_p)$. Ce point sera examiné dans nos matériaux.

Ce nouveau coefficient présente d'énormes avantages par rapport à la méthode utilisant les relaxations successives:

- technique plus directe et plus rapide
- ne nécessite qu'un seul échantillon
- donne l'ensemble de l'évolution en ϵ_p par un seul essai
- meilleure reproductibilité des résultats
- les matériaux fragiles peuvent être sondés sans que des phénomènes parasites viennent perturber la mesure

En résumé:

La présente démarche inspirée de la métallurgie physique montre qu'un certain nombre de comportements mécaniques, liés à la microstructure peuvent être décrits par l'intermédiaire de paramètres qui ne nécessitent pas une description détaillée des défauts moléculaires considérés. Ainsi, le taux de consolidation plastique, qui traduit l'effet du durcissement sur la relaxation, peut être évalué de manière semblable à celle suivie dans le cas des solides cristallins.

Ce paramètre est inversement proportionnel au nombre de défauts nucléés par unité de contrainte et traduit donc, dans le stade pré-plastique, l'aptitude du matériau à se déformer plastiquement.

Toutefois, sa détermination par relaxations successives pose certains problèmes. Aussi, a-t-il été fructueux de définir une nouvelle méthodologie de caractérisation qui introduit le nouveau paramètre

$K' = \left(\frac{\delta\sigma_a}{\delta\epsilon_p} \right) \dot{\epsilon}_t$, ce coefficient permettant une classification suivant l'aptitude à la plasticité identique à celle observée au de travers K.

V-BIBLIOGRAPHIE SUR LA PREPLASTICITE

1. Lefebvre J. M.:
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques,
Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois,
1982
2. Lefebvre J. M., Escaig B., Picot C.:
Polymer: **23**, 1982,1751
3. Argon H.S.:
Phil. Mag: **28**,1973,839
4. Bowden P.B. , Raha S.:
Phil Mag: **29**, 1974, 149
5. Escaig B.:
"Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline
Materials",
Ed. B. Escaig et C. G'Sell, Les Editions de Physique,
Les Ulis, 1982., 187
6. Escaig B.:
"Dislocations in Solids"
Yamada conference,
Ed. Susuki, University of Tokyo Press, 1985, 559
7. G'Sell C. , Jonas J.J.:
J. of Mat Sci., **16**, 1981, 1956
8. Li J.C.M.;
"Metallic Glasses"
A.S.M. Metals Park,Ohio, 1978, 224
9. Li J.C.M.
"Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline
materials"
Ed. B. Escaig et C. G'Sell, Les Editions de Physique,
Les Ulis, 1982, 29

10. Lefebvre J.M., Bultel C., Escaig B.:
J. Mat. Sci., **19**, 1984, 2425
11. Coulon G., Lefebvre J.M., Escaig B.:
J. Mat. Sci , **21**, 1986, 2059
12. Guiu F., Pratt P.L.:
Phys. Stat. Sol, **6**, 1964, 111
13. Boudet A., Kubin L.P.:
C.r. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris, **B 276**, 1973, 925
14. Kubin L.B.:
Phil. Mag. **30**, 1974, 705
15. Bultel C., Lefebvre J.M., Escaig B.:
Polymer, **24**, 1983, 476
16. Groh P., Conte R.:
Acta Metall, **19**, 1971, 895
17. François P., Melot D., Lefebvre J.M., Escaig B.:
accepté pour publication dans J. of Mat. Sci., 1991
18. Thierry A., Oxborough R.J., Bowden P.B.:
Phil. Mag., **30**, 1974, 527
19. Friedel J.:
"Alliages et métaux amorphes"
21ème Col. Métallurgie INSTN
C.E.N. Saclay publ., Gif-sur-Yvette

VI - PARAMETRES DE LA RUPTURE

VI - 1 - Introduction

Relativement ancienne dans ses principes (début du siècle avec Griffith [1]), la mécanique de la rupture est maintenant d'usage courant dans l'étude des structures métalliques. Comparativement, elle n'en est encore qu'aux balbutiements dans le domaine des polymères, et à cet égard en France où la formation en mécanique des polymères est limitée et les laboratoires de recherche dans cette spécialité peu nombreux.

La mécanique de la rupture se veut être un outil de description quantitatif des phénomènes de rupture. Sa version la plus simple appliquée aux corps élastiques et isotropes est connue sous le nom de Mécanique Linéaire Élastique de la Rupture (LEFM pour les anglo-saxons).

La formulation analytique de la mécanique linéaire de la rupture permet de prédire les conditions critiques d'instabilité d'un élément de structure fissuré, suffisamment épais pour être en état prédominant de déformation plane. Dans ces conditions, la fissure initiale garde une longueur constante au cours du chargement jusqu'à ce que la valeur critique du facteur d'intensité de contrainte K_c soit atteinte.

Mais, dans d'autres situations pour lesquelles l'état de contrainte plane prévaut, le critère K_c n'est plus valable. Dans les plaques minces, le fond de fissure est encadré par une importante zone plastifiée qui oppose une résistance à la propagation de la fissure.

Dans ces conditions de contraintes planes, on observe que la fissure se propage au cours du chargement, d'abord, de façon stable, par déchirure ductile, avant que l'instabilité ne soit atteinte. L'accroissement de la fissure par déchirure stable peut atteindre plusieurs millimètres, d'où l'importance du phénomène. Nous verrons plus loin dans notre développement que le critère d'instabilité critique dépend fortement de l'épaisseur de l'échantillon. Aussi, pour mesurer le facteur d'intensité de contrainte en déformation plane, doit-on alors utiliser des éprouvettes de très forte épaisseur. Les études deviennent alors peu commodes.

Pour s'affranchir des restrictions évoquées précédemment, un nouveau concept a été introduit. Rice [2] a démontré qu'une certaine intégrale J , a, dans le cas de matériaux élastiques ou à déformation plastique limitée, des propriétés remarquables. Cette grandeur J , a, pour les états plans, un rôle analogue à celui du facteur d'intensité de contraintes lorsque la déformation plastique s'étend sur une partie du ligament dans la section fissurée, ou la traverse totalement. Le bien fondé d'un critère de rupture J_{1c} est conforté par plusieurs arguments théoriques, et des résultats expérimentaux attestent d'un bon accord entre la valeur de J_{1c} mesurée sur des éprouvettes de petites épaisseurs et la valeur de K_{1c} mesurée sur des épaisseurs beaucoup plus importantes. Le principal intérêt de cette méthode est de permettre d'évaluer la ténacité d'un matériau sans tenir compte de la taille de la zone plastique et ainsi, de s'affranchir des problèmes de conditions géométriques.

Nous disposons ainsi de deux outils d'évaluation de l'amorçage de la fissuration.

VI - 2 - Détermination de K_{1c}

VI - 2 - a - Introduction au facteur d'intensité de contrainte

Le facteur d'intensité de contrainte a été introduit par Irwin [3]. C'est une approche mécanique de la résistance à la fissuration. Ce concept consiste à analyser le champ de contrainte autour du fond de fissure à l'aide des lois classiques de la mécanique.

Considérant une fissure dans une plaque soumise à une contrainte de tension perpendiculaire à la fissure (mode d'ouverture) le système de contrainte en un point (r, θ) figure 9 ci-dessous est décrit par:

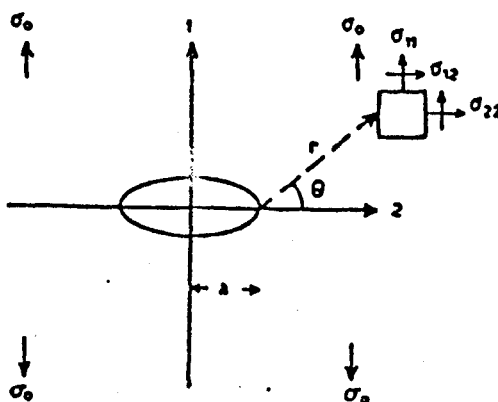


Figure 9: Système de contrainte en un point (r, θ)

$$\sigma_{\theta} = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \frac{1}{2} \left(\cos\frac{\theta}{2}\right) (1+\cos\theta)$$

$$\sigma_r = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \frac{1}{2} \left(\cos\frac{\theta}{2}\right) (3-\cos\theta)$$

$$\sigma_{r,\theta} = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \frac{1}{2} \left(\cos\frac{\theta}{2}\right) (\sin\theta)$$

où K_1 est appelé facteur d'intensité de contrainte. Ces équations montrent que la distribution des contraintes est la même pour n'importe quel chargement, K_1 étant un facteur d'intensité qui ne dépend que du chargement et de la géométrie de la fissure. Le critère de rupture est défini par un facteur d'intensité de contrainte limite K_{1c} . Cette valeur critique est intrinsèque au matériau c'est à dire indépendante de la géométrie de la fissure ou du système d'application de la contrainte.

Pour une plaque infinie sous une contrainte σ et comportant une fissure de longueur $2a$:

$$K_1 = \sigma \sqrt{\pi a}$$

La valeur critique peut être atteinte soit parce que la contrainte atteint une valeur trop forte pour un a donné soit parce que a est trop grand pour une contrainte donnée.

Le facteur K_{1c} est appelé ténacité et le Groupe Européen de la Fracture tente de normaliser la mesure de ce paramètre dans le cas des polymères [4], car seule existait une norme ASTM pour les matériaux métalliques.

Lorsque la concentration de contrainte atteint cette valeur, la fissure s'amorce et se propage. Ainsi, le paramètre K_{1c} traduit la résistance à l'initiation de fissure.

VI - 2 - b - Détermination de K_{Ic}

Dans tous les cas K est donné par:

$$K = Y \sigma \sqrt{a}$$

avec:

a: la longueur de fissure
 σ : la contrainte appliquée
 Y: le facteur de forme

Le facteur de forme a été déterminé et tabulé pour les éprouvettes courantes [6].

Dans cette étude, les essais ont été réalisés en flexion trois points (statique) aussi dans ce cas:

$$\sigma_c = \frac{3P_c S}{2BW^2}$$

avec:

P_c : la charge à l'amorçage
 S: la longueur entre appui
 B: l'épaisseur de l'éprouvette
 W: la largeur de l'éprouvette

VI - 2 - c - Géométrie des éprouvettes

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, il faut être très prudent quant au choix de la géométrie des éprouvettes. En effet, l'épaisseur des éprouvettes sollicitées conditionne en grande partie l'état de contrainte et de déformation en fond de fissure. La figure 10 donne la répartition de la zone plastique en fond de fissure en fonction de l'épaisseur.

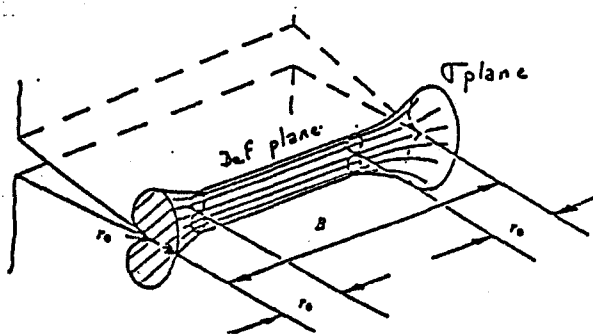


Figure 10: répartition de la zone plastique en fond de fissure

La zone en déformation plane est située au centre de l'éprouvette alors que la zone en état de contrainte plane se trouve sur les bords de celle-ci.

Une telle répartition provoque une différence de K_{Ic} en fonction de l'épaisseur. Les valeurs obtenues en contrainte plane sont supérieures aux valeurs obtenues en déformation plane comme peut le montrer la figure 11 :

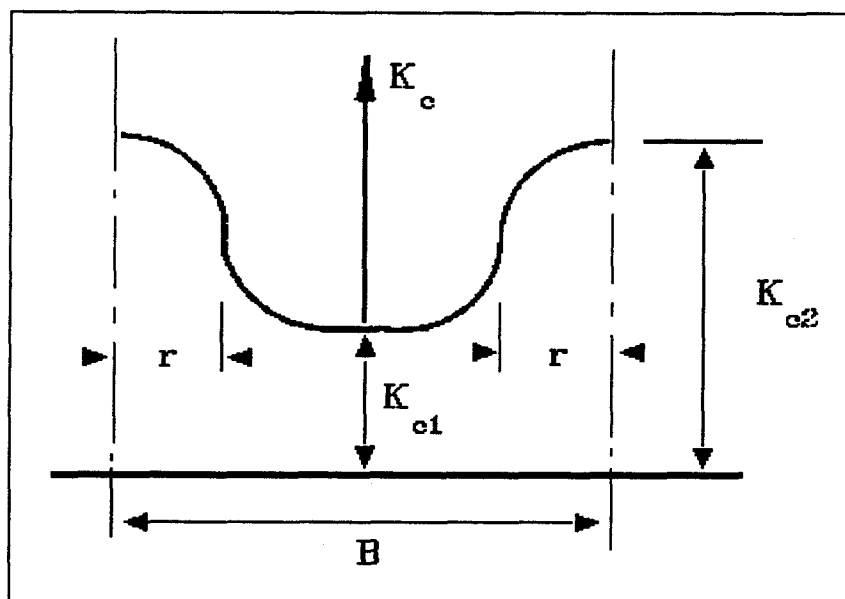


Figure 11: influence de l'épaisseur sur la valeur de K_{Ic} .

C'est pourquoi, afin d'obtenir une valeur correcte de la ténacité, il est nécessaire de se placer dans un état de déformation plane afin d'obtenir une limite inférieure de la résistance du matériau.

Les autres dimensions de l'éprouvette ont aussi leur importance par rapport à la taille de la zone plastique et peuvent conditionner des modes de rupture différents [6] (figure 12).

L'European Group on Fracture recommande d'utiliser des géométries comme l'indique la figure 12 avec une largeur aussi grande que possible; l'épaisseur peut être indépendante de la largeur, mais un rapport de $\frac{B}{W}$ de l'ordre de 0.5 évite le voilage.

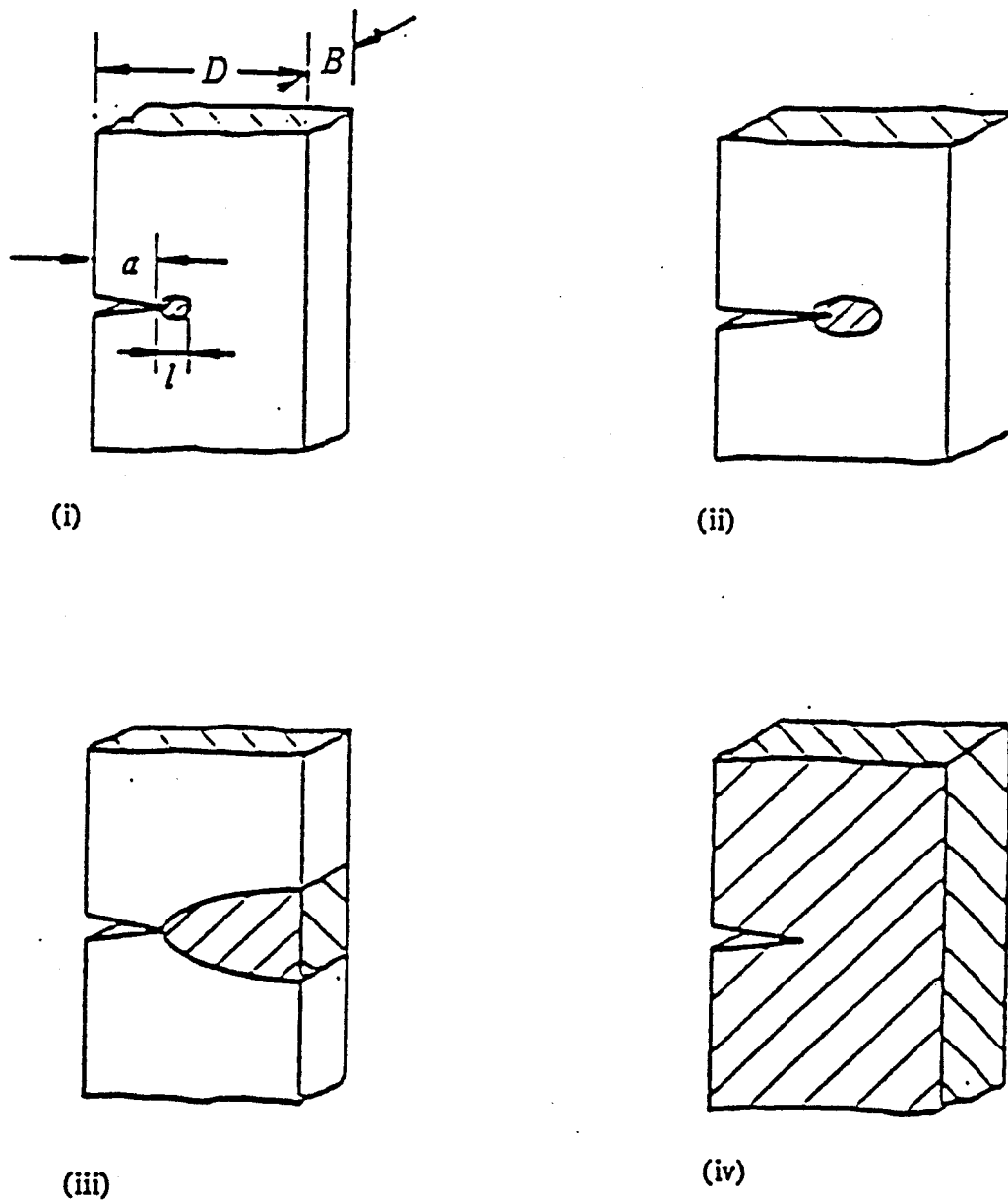


Figure 12: (i) Théorie élastique $l \ll a, D, B$
(ii) Plasticité limitée $l < D-a$
(iii) Plasticité étendue $l > D-a$
(iv) Dissipation diffuse

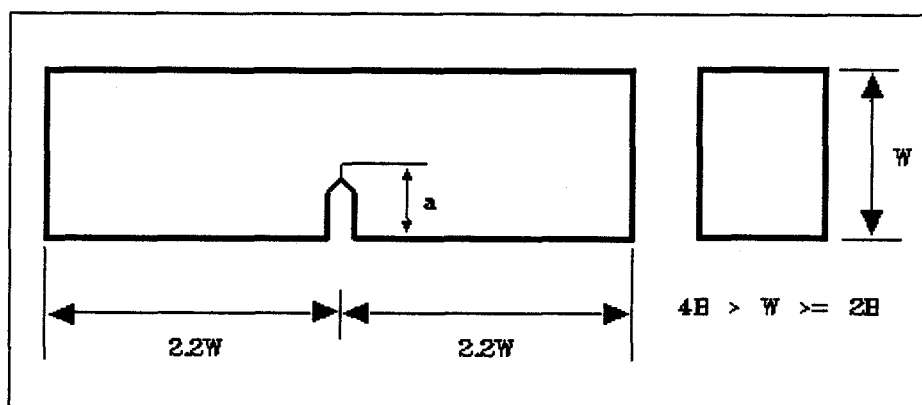


Figure 13: Géométrie des éprouvettes de flexion trois points

Remarque:

L'European Group on Fracture a établi un critère de validité quant à la détermination du facteur de concentration de contrainte:

$$B, a, (W-a) > 2.5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2$$

Ce critère permet de s'assurer que la taille de zone plastique en tête de fissure reste confinée afin de rester dans un mode de déformation plane nécessaire à une application correcte de la mécanique linéaire élastique de la rupture.

VI - 3 - Détermination de J_c

Comme le lecteur a pu s'en rendre compte, la détermination de K_{Ic} impose des conditions de géométries d'éprouvette très strictes qui peuvent s'avérer difficiles à respecter pour des matériaux ductiles ou renforcés. Dans ce cas l'utilisation de l'intégrale J permet une caractérisation complémentaire de l'amorçage que l'on peut confronter aux mesures de facteur d'intensité de contrainte.

Après avoir rappelé l'équation de base pour déterminer J_c (d'après Landes et Begley [7]), nous présenterons une nouvelle méthode d'évaluation de ce paramètre critique récemment proposée dans la littérature. Cette

dernière démarche présente l'avantage de n'utiliser qu'un seul échantillon: la connaissance de la courbe charge-déplacement et la mesure de la croissance de la fissure suffisant à la détermination de J_c .

VI - 3 - a - Par la courbe R

Si la condition de zone plastique confinée n'est plus respectée (c'est à dire état de contrainte plane), K_c n'est plus un paramètre décrivant une résistance à l'initiation de fissure. En fonction du développement de la zone plastique, la résistance à la fissuration augmente avec l'accroissement de la fissure. La courbe R ($J = f(\Delta a)$, Δa propagation apparente de la fissure) a été développée à partir de l'hypothèse selon laquelle il existe une relation unique entre la ténacité du matériau et la dimension de la zone plastique [14].

Rice, Paris et Merckle [15] ont proposé une méthode directe de calcul de J qui s'applique à des éprouvettes entaillées profondément, et sollicitées en flexion. Dans ce cas, en effet, on peut montrer que J peut être approximé par une expression simple:

$$J = \frac{2U}{B(W-a)}$$

avec: U l'énergie potentielle de l'éprouvette chargée c'est à dire l'aire sous la courbe charge-déplacement.

Si l'on enregistre la variation de la force appliquée à l'éprouvette fissurée en fonction du déplacement de son point d'application, on atteint une valeur critique de ce déplacement à laquelle se produit une déchirure dans la zone de concentration de la déformation plastique à la pointe de la fissure. Pour une longueur d'entaille donnée, ce déplacement critique permet de connaître la valeur critique J_c de J. Initialement Landes et Begley [7] considéraient que l'initiation avait lieu au maximum de la courbe charge-déplacement [16, 17], en réalité elle se produit le plus souvent avant le maximum [7, 15]. La mise en évidence du début de la fissuration est très difficile à détecter au cours du chargement d'une éprouvette. La détection de la valeur critique du déplacement peut être évitée en utilisant la méthode du chargement interrompu mise au point par Landes et Begley [7]. Cette méthode permet d'obtenir J_{1c} à partir de la courbe R. Plusieurs éprouvettes

identiques sont soumises à différentes charges puis cassées en choc, après décharge, pour mesurer la propagation apparente Δa de la fissure. L'intersection de la courbe R avec la ligne d'émoussement (blunting line) $J = 2 \sigma_y \Delta a$ donne la valeur de J_c .

L'application de l'intégrale J est limitée par des considérations géométriques et de propagation de fissure:

- Δa doit restée inférieur à 6% de la valeur du ligament non fissuré

-il faut vérifier que: $B, (W-a), \frac{W}{2} > 25 \frac{J_c}{\sigma_y}$

Bien que la technique expérimentale soit simple, la méthode nécessite l'emploi de nombreuses éprouvettes et la détermination de J_c pose encore certains problèmes d'interprétation comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

Donc, les paramètres de la fracture des polymères fragiles peuvent être déterminés sans trop de problèmes par la Mécanique Linéaire Elastique de la Rupture [6]. Pour les polymères ductiles ou renforcés, où la plasticité en fond d'entaille est importante, les hypothèses de la Mécanique Linéaire Elastique de la Rupture ne sont plus satisfaites ainsi que la méthode de Rice [2] utilisée pour leur caractérisation à la fracture [8,9]. Il devenait donc nécessaire de développer de nouvelles méthodes permettant de définir les paramètres de la rupture pour ce type de matériaux.

VI - 3 - b - Par une seule éprouvette

Cette nouvelle méthode de détermination de J_{1c} a été introduite par Jiang Zhou et collaborateurs [10]. Cette technique n'utilise qu'un seul échantillon, la connaissance de la courbe charge-déplacement et de la propagation de la fissure suffisent à la détermination complète de J_{1c} .

Elle s'appuie sur une expression empirique du déplacement plastique.

VI-3 - b - i - Nécessité de changer de méthode pour les polymères chocs

La méthode usuelle de caractérisation de l'intégrale J développée par Landes et Begley [7] et normalisée par l'ASTM [11] aboutit à des valeurs très différentes de J_{1c} suivant les laboratoires. Le tableau suivant donne un aperçu des variations que l'on peut observer:

Produits	Valeurs de J_{1c} (kJm ⁻²)	Références
ABS	2.9	Narisawa I. 1989
ABS	6	Zhang M.J. 1989
Nylon choc	4.8	Narisawa
Nylon choc	30	Huang D.D. 1987
PP	15.5	Hashemi S. 1986
PP	7.6	Fu Z.L. 1990

références du tableau:

- Narisawa I. et Takemori M.T.: Polym. Eng. Sci., 1989, 29, 671*
Zhang M.J., Zhi F.X. et Su X.R., Polym Eng. Sci., 1989, 29, 1142
Huang D.D. et Williams J.G.: J. Mater. Sci., 1987, 22, 2503
Hashemi S. et Williams J.G.: Polym. Eng. Sci., 1986, 26, 760
Fu K.L., Zhao J.T. et Sun Y.S. Su Liao 1990, 19, 21

De plus, il n'est pas rare, pour les polymères renforcés au choc, que la ligne d'émoussement n'ait aucune intersection avec la courbe R; d'où l'impossibilité de déterminer le point critique d'amorçage de la fissure [12]. Le problème ne provient pas des matériaux eux mêmes mais plutôt de la méthode utilisée pour les caractériser.

La détermination des paramètres mécaniques de la rupture des polymères s'est toujours appuyée sur les résultats obtenus sur les métaux. Or, le comportement des polymères est différent; l'émoussement en tête de fissure et le processus de rupture y sont plus complexes et la ligne d'émoussement ne peut être convenablement décrite par l'équation de Landes et Begley: $J=2 \sigma_y \Delta a$. Narisawa et Takemori [12] ont montré que le concept de la ligne d'émoussement n'est pas approprié aux polymères chocs. Chang et Williams [13] suggèrent qu'il est nécessaire de changer la méthode de détermination de J_{1c} .

Des efforts de normalisation d'une procédure appropriée sont en cours d'étude.

VI-3 - b - ii - Nouvelle méthode de détermination de J_c

La géométrie des éprouvettes reste identique à celle utilisée dans le cas de la Mécanique Linéaire Elastique de la Rupture de manière à se placer dans un état de déformation plane.

Une courbe typique de charge-déplacement est représentée sur la figure 14; S est le point où l'on stoppe le chargement de l'échantillon:

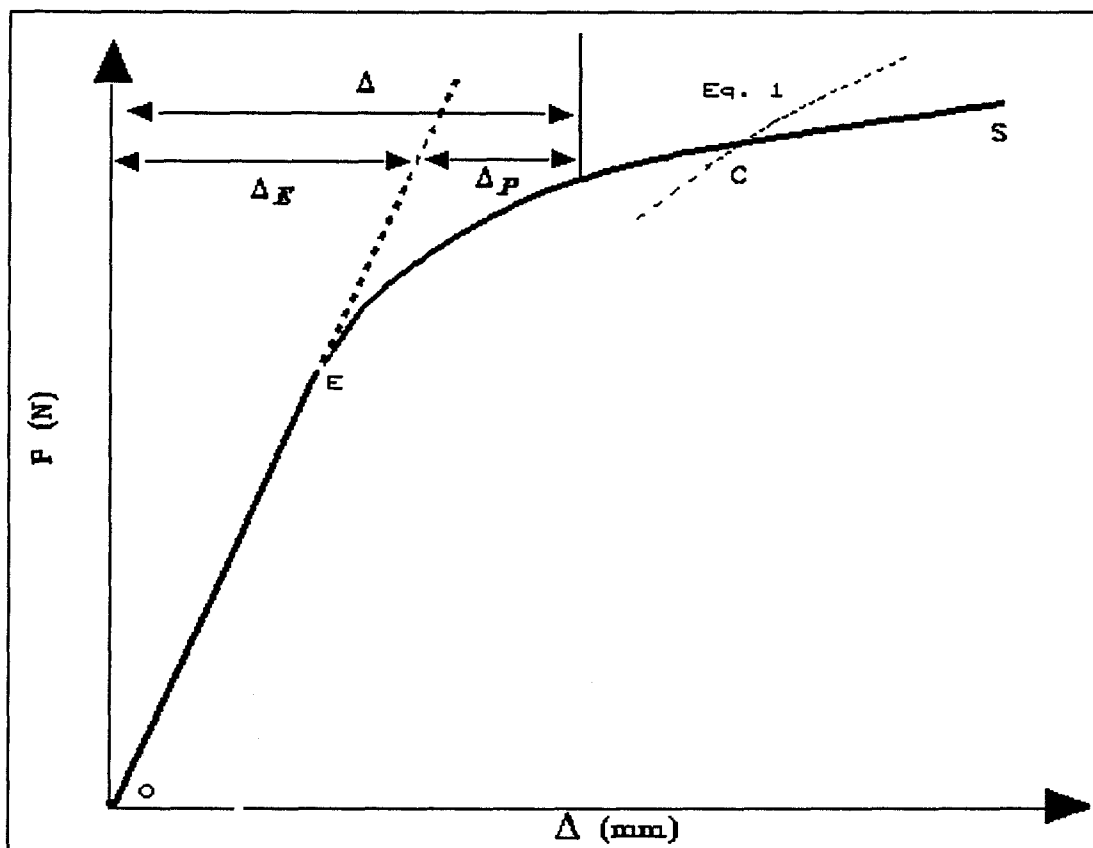


Figure 14: forme générale de la courbe charge-déplacement pour l'échantillon de flexion trois points

On considère le déplacement, en un point arbitraire, comme la superposition d'une contribution élastique Δ_E et plastique Δ_p :

$$\Delta = \Delta_E + \Delta_p$$

Pour une éprouvette de flexion, dont le rapport distance entre appuis sur largeur varie de 3 à 5, le comportement plastique peut être modélisé par l'équation empirique suivante [10]:

$$\Delta_p = A \left(\frac{P}{B(W-a)^2} \right)^m \quad \text{Eq: 1}$$

où P : charge au point considéré
 A et m : deux constantes

Cette équation constitue la base de cette nouvelle méthode de détermination de J_p par une seule éprouvette.

Nous pouvons écrire cette égalité sous la forme:

$$\log \Delta_p = \log A + m \log \left(\frac{P}{B(W-a)^2} \right)$$

laquelle peut être utilisée pour vérifier la validité de l'expression empirique, et pour déterminer les constantes A et m .

En accord avec cette modélisation, la différentielle totale de la déformation plastique est:

$$d\Delta_p = \Delta_p \left(\frac{m}{P} \right) dP + \Delta_p \left(\frac{2m}{(W-a)} \right) da$$

Ainsi, la différence de déplacement plastique entre S , point où l'on stoppe la mise en charge, et le point critique de l'initiation de la fissure C , peut s'exprimer par:

$$\Delta_{S_p} - \Delta_{C_p} = \Delta_{C_p} m + \Delta_{C_p} 2m \frac{\Delta a}{(W-a)}$$

soit:

$$\Delta_{c_p} = \frac{\Delta_{s_p}}{1 + m \frac{(P_s - P_c)}{P_c} + 2m \frac{\Delta a}{(W-a)}} \quad \text{Eq: 2}$$

où Δa est la progression apparente de la fissure.

En utilisant cette expression du déplacement plastique et la courbe charge-déplacement, le point critique d'initiation de la fissure peut être trouvé, et ainsi J_{1c} peut être déterminée à partir de sa valeur approchée, donnée par Rice:

$$J = \frac{2U}{B(W-a)} \quad \text{Eq: 3}$$

VI-3 - b - iii - Procédure expérimentale

Plusieurs points sont considérés dans le domaine de non linéarité de la courbe charge-déplacement. On décompose leur déplacement en ses contributions linéaire et plastique. Seule la partie plastique nous intéresse.

Ayant pris soin de bien définir les dimensions de l'éprouvette, la partie plastique est ensuite ajustée par l'équation 1 ce qui permet de déterminer m .

Après avoir mesuré la propagation de la fissure, la courbe décrite par l'équation 2 est superposée à la courbe charge-déplacement expérimentale. L'intersection de ces deux courbes nous donne le point critique correspondant à l'initiation de la fissure.

En mesurant l'aire sous la courbe OEC, J_{1c} est déterminée par l'équation 3.

Remarque: Il est à signaler que les points utilisés pour déterminer la valeur de m , par l'équation 1, doivent se situer dans une zone comprise entre la fin

de linéarité et le point C. En effet, pour les points situés au-delà de C l'épaisseur de ligament non fissuré ne serait plus constant puisque la fissure se serait propagée. Cependant, il a été montré que l'erreur ne serait que de quelques % puisque la zone de propagation de la fissure reste faible devant les dimensions du ligament.

En résumé:

La Mécanique Linéaire Elastique de la Rupture nous permet de caractériser la résistance d'un matériau à l'initiation de fissure. Quand la concentration de contrainte atteint une valeur critique K_{Ic} la fissure s'amorce. Toutefois, ce paramètre est assujéti à des contraintes de géométrie d'éprouvettes très strictes.

Pour cette raison, il s'est révélé intéressant d'utiliser la méthode d'intégrale J pour caractériser la ténacité des matériaux étudiés. La méthode de détermination de J_{Ic} par intersection de la courbe R avec la ligne d'émoussement peut poser certains problèmes dans le cas de matériaux à forte plasticité comme les nôtres et, de plus, requérir une quantité d'éprouvettes dont nous ne disposons pas. Aussi, avons nous plutôt choisi d'utiliser la méthode de détermination de J_{Ic} proposée par *Jiang Zhou* [10].

VII - BIBLIOGRAPHIE SUR LA RUPTURE

1. Griffith A.A.:
Phil. Trans. Roy. Soc., **A221**, 1921, 163
2. Rice J.R.:
J. Appl. Mec., **35**, 1968, 379
3. Irwin G.R.:
J. Appl. Mech., Sept., 1957,, 361
4. Williams J.G., Cawood M.J.:
Polymer Testing, **9**, 1990, 15
5. Wroteky C.:
Doctorat en Mecanique Appliquée et Matériaux de l'U.T.C, 1987
6. Williams J.G.:
"Fracture Mechanics of Polymers", John Wiley & Sons, NY, 1984
7. Begley J.A., Landes J.D.:
"Fracture Toughness", ASTM STP 514, 1972
8. Hashemi S., Williams J.G.:
Polym. Eng. Sci., **26**, 1986, 760
9. Zhang M.J., Zhi F.X., Su X.R.:
Polym. Eng. Sci., **29**, 1989, 1142
10. Jiang Zhou, Jinghua Yin, Wellian liu, Binyao Li
Pol. Comm., num. 14, **32**, 1991
11. ASTM Standard E-813-81, 1982:
Annual ASTM Standard, Part 10, Easton, MD, 1982, 822
12. Narisawa I., Takemori M.T.:
Polym. Eng. Sci., **29**, 1989, 671

13. Chang M.K.V., Williams J.G.:
Int. J. Fract., **22**, 1983, 145
14. Sanz G.:
"La rupture des aciers-2: La mécanique de la Rupture"
Collection IRSID OTUA, Mai 1975
15. Rice J.R., Paris P.C., Merkle J.G.:
ASTM, 1973, STP 536, 231
16. Royer J.:
Communication aux journées de métllurgie, CEN, Saclay,
24-26 juin 1974
17. Marandet B., Sanz G.:
Communication aux journées d'automne de la S.F.M,
29 Sept.-2Oct. 1975

Chapitre 2

Matériaux et conditions opératoires

Figures du chapitre II.....	40
I - MATERIAUX	41
I - 1 - Les matrices	41
I - 2 - Les renforçateurs.....	41
I - 3 - Pourquoi ce choix de matériaux.....	43
II - CONDITIONS OPERATOIRES	43
II - 1 - Matériels utilisés	43
II - 1 - a - Pour la mesure de K et des paramètres de la rupture	43
II - 1 - b - Pour la mesure de K'.....	44
II - 2 - Elaboration des échantillons.....	44
II - 2 - a - Pour les mesures de K et des paramètres de la rupture	45
II - 2 - b - Pour les mesures de K'.....	45
II - 2 - c - Traitement thermique.....	46
II - 3 - Conditions opératoires	47
II - 3 - a - Choix de la vitesse de déplacement de la traverse	47
II - 3 - b - Conditions opératoires propres à la mesure de K	48
II - 3 - b - i - Choix de la valeur de la contrainte de relaxation et/ou de la déformation plastique ϵ_p	48
II - 3 - b - ii - Choix du $\Delta\sigma_0$ lors des relaxations successives	52
III - TRAITEMENTS DES RESULTATS.....	52
III - 1 - Pour K.....	52
III - 2 - Pour K'	53
IV - BIBLIOGRAPHIE.....	54

Figures du chapitre II

Fig.1: Schéma du moule

Fig.2: $\varepsilon_p\left(\frac{\sigma}{\sigma_y}\right)$ pour la matrice PMMA1 renforcée par P1

Fig.3: $\varepsilon_p\left(\frac{\sigma}{\sigma_y}\right)$ pour la matrice PMMA1 renforcée par P3

Fig.4: $\varepsilon_p\left(\frac{\sigma}{\sigma_y}\right)$ pour la matrice PMMA1 renforcée par P4

I - MATERIAUX

Les matériaux étudiés ont été fournis par la société NORSOLOR groupe ORKEM. Ils sont constitués d'une matrice à base de Poly(Méthacrylate de Méthyle) dans laquelle sont dispersés des nodules élastomères.

I - 1 - Les matrices

Nous disposons de trois matrices différentes: PMMA 1, PMMA 2 et PMMA 3. Cette dernière est un peu particulière. Il s'agit d'un copolymère statistique à base de MAM et de 12% en masse d'un comonomère d'architecture plus rigide et à fort encombrement latéral. Pour des raisons de propriété industrielle sa structure exacte ne peut être indiquée dans le présent document.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces différentes matrices sont reportées dans le tableau suivant:

Matrice	M_n (g/mole)*	$I=M_n/M_w$	T_g à 1Hz (°C)
PMMA1	65 000	1.95	111
PMMA2	58 000	2	110
PMMA3	66 900	1.71	128

*: déterminé par analyse G.P.C. dans le tétrahydrofurane avec une calibration au Polystyrène

Comme la plupart des PMMA commerciaux, ces matériaux présentent une tacticité mixte; Leur caractère amorphe est attesté par une grande transparence.

I - 2 - Les renforçateurs

Ils sont à base de Poly(Acrylate de Butyle). Celui-ci possède un groupement latéral très flexible qui lui confère une grande mobilité. Sa température de transition vitreuse est de l'ordre de -21°C.

Tel quel, ce polymère est totalement incompatible avec les différentes matrices de PMMA. Bien que ce soit le but recherché, cette totale incompatibilité engendre certains problèmes, principalement un manque d'adhésion est observé à l'interface. Il en résulte une difficulté à assurer une dispersion homogène, un manque de stabilité du mélange et surtout un comportement mécanique fragilisé [1].

Pour pallier à ces inconvénients les chimistes ont été amenés à introduire des chaînes de PMMA greffées à la surface du Poly(Acrylate de Butyle). Ces greffons de PMMA assurent une meilleure cohésion de l'interface renforteur-matrice.

En fait, le latex utilisé est un copolymère Styrène-Acrylate de Butyl dont la teneur en Styrène est ajustée pour donner un indice de réfraction identique à celui du PMMA.

Diverses morphologies ont été conçues par des techniques de polymérisation en émulsion. La structure la plus simple, qui est celle de nos produits est du type coeur souple, couronne rigide mais des séquences plus complexes, tri ou quadri-couches ont été développées [16,17], la couche externe étant toujours constituée de PMMA greffé rigide.

Dans notre étude, la couronne de PMMA greffé représente 32.5% de la masse totale de la particule.

Les détails de leur préparation ont été publiés récemment [18].

Les caractéristiques des renforteurs sont données dans le tableau suivant:

PARTICULES	DIAMETRE DU COEUR (nm)	DIAMETRE DE LA COURONNE (nm)
P1	87	98
P2	104	121
P3	183	207
P4	241	271

Les nodules sont introduits dans le polymère de base par mélangeage mécanique à l'état fondu dans une extrudeuse bi-vis, ce qui

assure une répartition de renforteurs relativement homogène à l'intérieur de la matrice.

I - 3 - Pourquoi ce choix de matériaux

Ces systèmes présentent des avantages majeurs qui en font des matériaux modèles:

- la matrice est totalement amorphe et bien caractérisée
- le nodule élastomère présente une dispersité de taille très faible facilement contrôlable
- il est possible de varier de façon importante la fraction volumique sans altération de la morphologie de ces nodules élastomères ($5\% < F_v < 45\%$)

Ce dernier point permet de développer une exploration quantitative du rôle de deux paramètres clés du mélange (diamètre du nodule et distance interparticulaire) sur ces propriétés mécaniques.

II - CONDITIONS OPERATOIRES

Les essais mécaniques sont réalisés à température ambiante.

Le taux de consolidation plastique est, comme nous l'avons vu, un facteur très sensible aux variations microstructurales du polymère [2, 3, 4, 5, 6]. Cette sensibilité nécessite une grande rigueur dans les conditions opératoires qui régissent l'expérience. Ainsi, s'avère-t-il nécessaire de contrôler avec précision les mesures de déformation, de vitesse de déformation et de force.

II - 1 - Matériels utilisés

II - 1 - a - Pour la mesure de K et des paramètres de la rupture

Les travaux expérimentaux ont été réalisés sur un dynamomètre Schenck modèle RM 50. Les paramètres mesurés sont la force et le déplacement de la traverse. Celui-ci est déterminé à l'aide d'un capteur inductif placé à proximité de l'échantillon. Les signaux sont retranscrits sur

un enregistreur graphique Kipp et Zonen à 6 voies avec la possibilité de trois décalages successifs d'origine permettant ainsi d'augmenter la précision de l'enregistrement.

II - 1 - b - Pour la mesure de K'

Les essais sont menés sur une machine de déformation de marque Instron équipée d'une interface IEEE. Tous les essais sont pilotés par informatique, les paramètres de l'expérience sont déterminés en temps réel au cours de l'essai et les résultats stockés dans un fichier logique. L'ordinateur reçoit de la machine de déformation trois informations: la force, le temps écoulé depuis le début de l'essai et la déformation totale de l'échantillon. Cette dernière est obtenue par l'intermédiaire d'un transducteur LVDT, solidaire du plateau de compression fixe, dont l'extrémité est en contact avec le plateau mobile (ceci évite d'intégrer la contribution éventuelle de la déformation du montage à la mesure). Par ailleurs, l'utilisation d'un montage de compression de grande raideur garantit une compression rigoureusement uniaxiale ce qui évite tout cisaillement hétérogène et surtout dissymétrique.

II - 2 - Elaboration des échantillons

Le caractère homogène de la déformation du PMMA permet le choix d'une forme cylindrique des échantillons de compression pour déterminer le taux de consolidation plastique. Le choix du rapport hauteur sur diamètre ne peut être quelconque. Un rapport de l'ordre de 2 permet de s'affranchir des problèmes de flambement et permet de considérer la déformation plastique comme localisée dans la zone centrale de l'éprouvette [7]. Ceci se vérifie d'ailleurs en observant que les couleurs de biréfringence, caractéristiques de déformations élastiques, persistent dans les têtes au-delà de la contrainte d'écoulement de l'échantillon.

Une détermination correcte des paramètres de la rupture nous impose de travailler avec des épaisseurs d'éprouvettes les plus importantes possibles [8].

II - 2 - a - Pour les mesures de K et des paramètres de la rupture

La préparation des échantillons est faite à partir de plaques de huit millimètres réalisées en compression sous une presse programmée, à 200°C avec un cycle de refroidissement de 11 heures. Ceci permet d'une part d'avoir des échantillons isotropes et d'autre part la programmation permet d'assurer la reproductibilité des cycles. Dans ces plaques sont découpés des barreaux rectangulaires:

- de dimensions légèrement supérieures au diamètre du cylindre final (celui-ci est obtenu par usinage au tour des barreaux) pour la détermination de K. Les éprouvettes, ainsi obtenues, ont un diamètre de 5 mm pour une hauteur d'environ 10 mm.

- de dimensions 80x16x8 mm pour les éprouvettes de la mécanique de la rupture. Les dimensions finales des éprouvettes de flexion trois points sont les suivantes:

épaisseur: 8 mm
largeur: 15 mm
distance entre appuis: 60mm
profondeur d'entaille: 6 mm

Ces éprouvettes de flexion trois points ont été préentaillées à la lame de scie puis entaillées à l'aide d'une lame de rasoir ce qui permet d'obtenir un rayon de fond d'entaille très faible.

II - 2 - b - Pour les mesures de K'

Des cylindres d'un diamètre de huit millimètres sont réalisés grâce à un moule spécialement conçu pour la préparation de tels échantillons. Son schéma est donné par la figure 1. Les granulés sont préalablement comprimés à température ambiante dans la colonne de moulage puis chauffés à 200°C pendant deux heures. On laisse ensuite le moule et l'échantillon revenir librement à température ambiante. Une pompe assure le vide pendant toute cette opération. Des cales ajustées facilitent l'opération de démoulage. La réalisation de plus gros cylindres s'est avérée bénéfique pour minimiser au maximum la dispersion des résultats des essais de compression (car n'oublions pas que la détermination du taux de

consolidation plastique se situe dans un domaine où la déformation plastique est très faible, de l'ordre de quelques 10^{-3}).

Dans tous les cas, les échantillons sont amenés à leurs dimensions finales par polissage mécanique pour assurer un parallélisme au centième de millimètre.

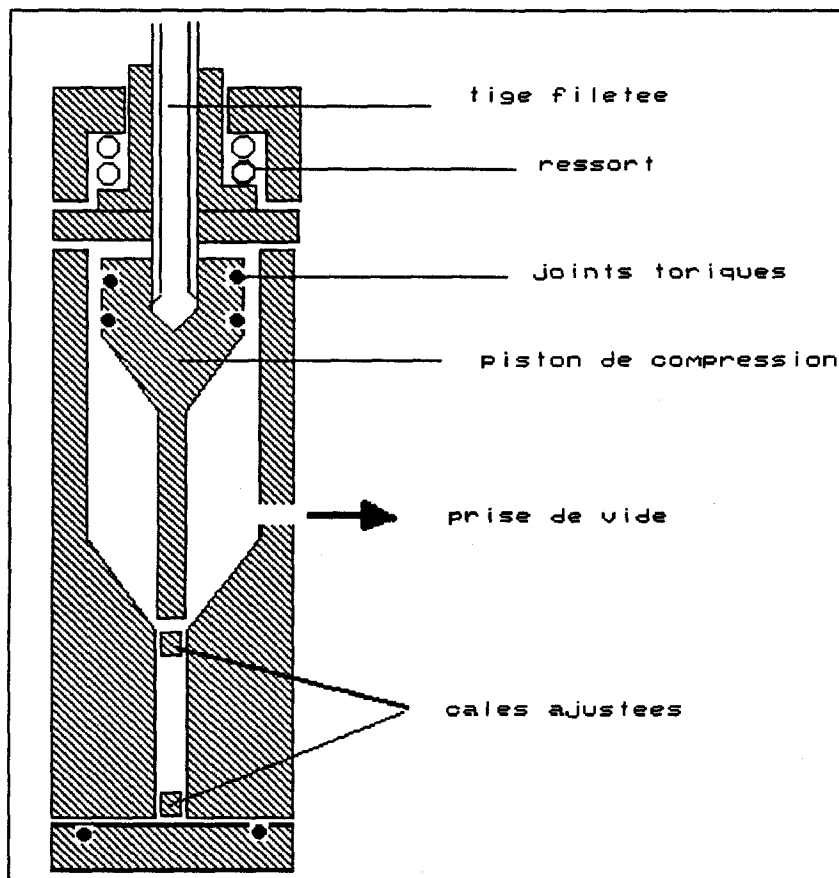


Figure 1: schéma du moule

II - 2 - c - Traitement thermique

L'influence des traitement thermiques sur la déformation a été signalée dans la littérature [9, 10, 11]. Aussi faut-il être sûr avant toutes manipulations d'avoir effacé toute l'histoire thermomécanique subie antérieurement par les échantillons. Cette remarque est capitale quant à la mesure de K où il est nécessaire de déformer deux éprouvettes rigoureusement identiques.

Nous avons donc effectué un recuit sous air à 80-90°C pendant 4 heures. On laisse ensuite les échantillons revenir librement à la température ambiante à l'intérieur de l'étuve. Après ce traitement aucune biréfringence n'est observée entre polariseurs croisés et ainsi les concentrations de contraintes internes, qui rendent le matériau fortement inhomogène, sont elles éliminées.

II - 3 - Conditions opératoires

II - 3 - a - Choix de la vitesse de déplacement de la traverse

Comme le facteur de durcissement structural rend compte de phénomènes intervenant dans le stade préplastique, la technique de détermination de ce paramètre impose de travailler à des vitesses de déformation plastique faibles ($\dot{\epsilon}_p \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). C'est pourquoi, nous avons décidé de travailler à des vitesses de traverse aussi faibles que possible à savoir 0.1 mm/min pour la mesure de K (vitesse minimale accessible sur le matériel utilisé), soit une vitesse de déformation totale de $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. D'un point de vue pratique il aurait été préférable de travailler à des vitesses de traverse plus faibles dans le but essentiel de faciliter la réalisation de la mesure. Aussi, pour la mesure de K' avons nous opté pour une vitesse de déformation de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Toutefois cette différence de vitesse ne nous empêchera pas de comparer les valeurs de K et K', en effet, il a été montré que K' ne varie pas dans la gamme de vitesse de déformation comprise entre $7.6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et 10^{-4} s^{-1} [6].

Comme pour la mesure de K, les essais de mécanique de la rupture ont été réalisés à une vitesse de déplacement de traverse de 0.1mm/min afin de pouvoir comparer les évolutions de K et K1c à une vitesse de déformation totale comparable.

II - 3 - b - Conditions opératoires propres à la mesure de K

II - 3 - b - i - Choix de la valeur de la contrainte de relaxation et/ou de la déformation plastique ϵ_p

K permet de suivre l'évolution de la phase d'initiation des défauts dans le domaine préplastique de la déformation. Aussi, les essais de relaxations sont réalisés à des taux de déformation plastique ϵ_p faibles et donc à des niveaux de contraintes inférieurs à la contrainte au seuil d'écoulement. Les courbes déformation plastique contrainte ont des allures exponentielles. Les courbes 1-3, à titre d'exemple, rendent compte de cette remarque. La logique voudrait donc que l'on travaille avec des ϵ_p très faibles pour qu'une variation de contrainte n'entraîne qu'une faible variation de déformation plastique ϵ_p , paramètre auquel K est très sensible [2]. Mais ce choix, d'un point de vue expérimental, s'avère inacceptable car les temps de relaxation de la contrainte deviennent trop longs et peuvent donc engendrer des phénomènes de recuits structuraux [12]. De plus, il se peut que des phénomènes de relaxation parasites dûs à l'appareillage deviennent du même ordre de grandeur que la relaxation propre de l'échantillon si l'essai est réalisé dans un domaine de contrainte trop peu élevé. Comme V_{exp} et $\frac{V_0 K}{M}$ ont une décroissance très importante dans ce domaine de contraintes [2, 13], les erreurs expérimentales sont relativement importantes. En outre, à ϵ_p faible la prédominance du caractère anélastique de la réponse est à craindre.

A l'inverse, un niveau de contrainte trop élevé ne peut être retenu puisque dans ce cas le phénomène de propagation des défauts devient le mécanisme majeur de la déformation, et la capacité de discrimination des microstructures par K s'en trouvera amoindrie.

Pour éviter ces problèmes, nous avons choisi de travailler à un niveau de contrainte proche des deux tiers de la contrainte au seuil d'écoulement. Cette valeur de contrainte correspond à l'inflexion de la courbe V_{exp} en fonction de la contrainte ce qui constitue là encore un bon domaine de détermination pour le volume expérimental [13].

Ce choix s'impose aussi pour une autre raison. En effet, pour le calcul de K, M représente le module élastique du ressort équivalent à

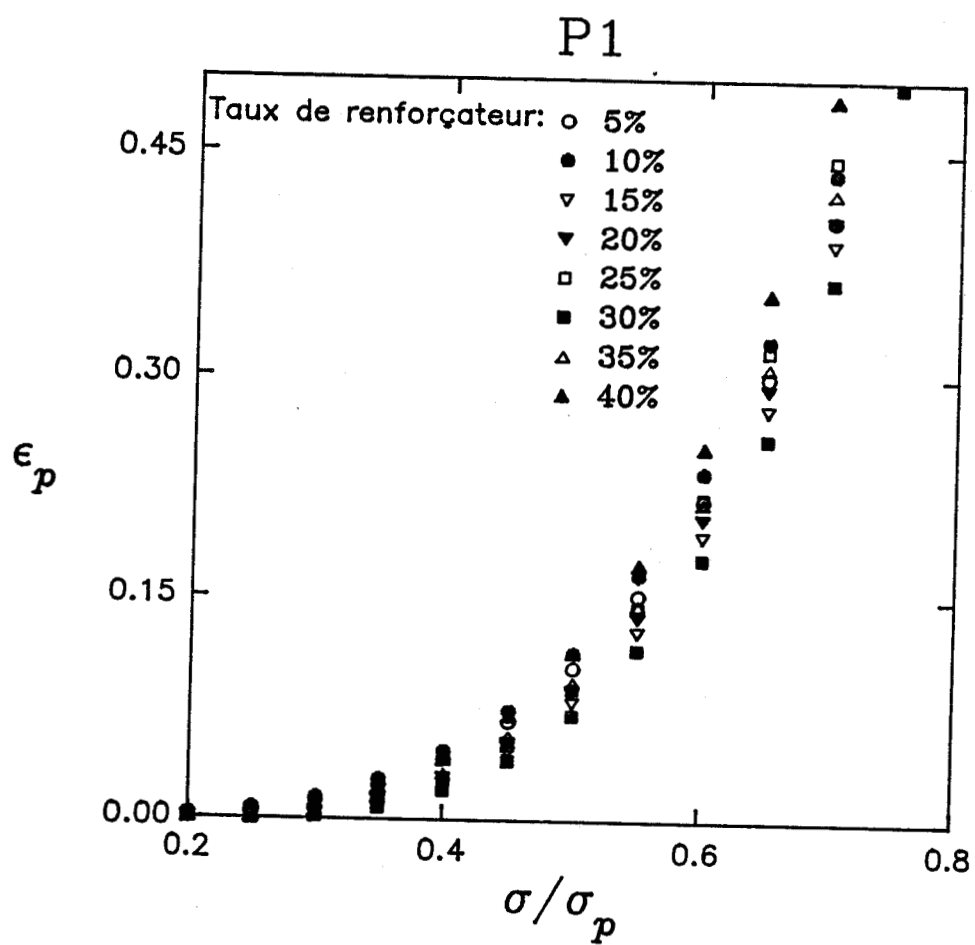
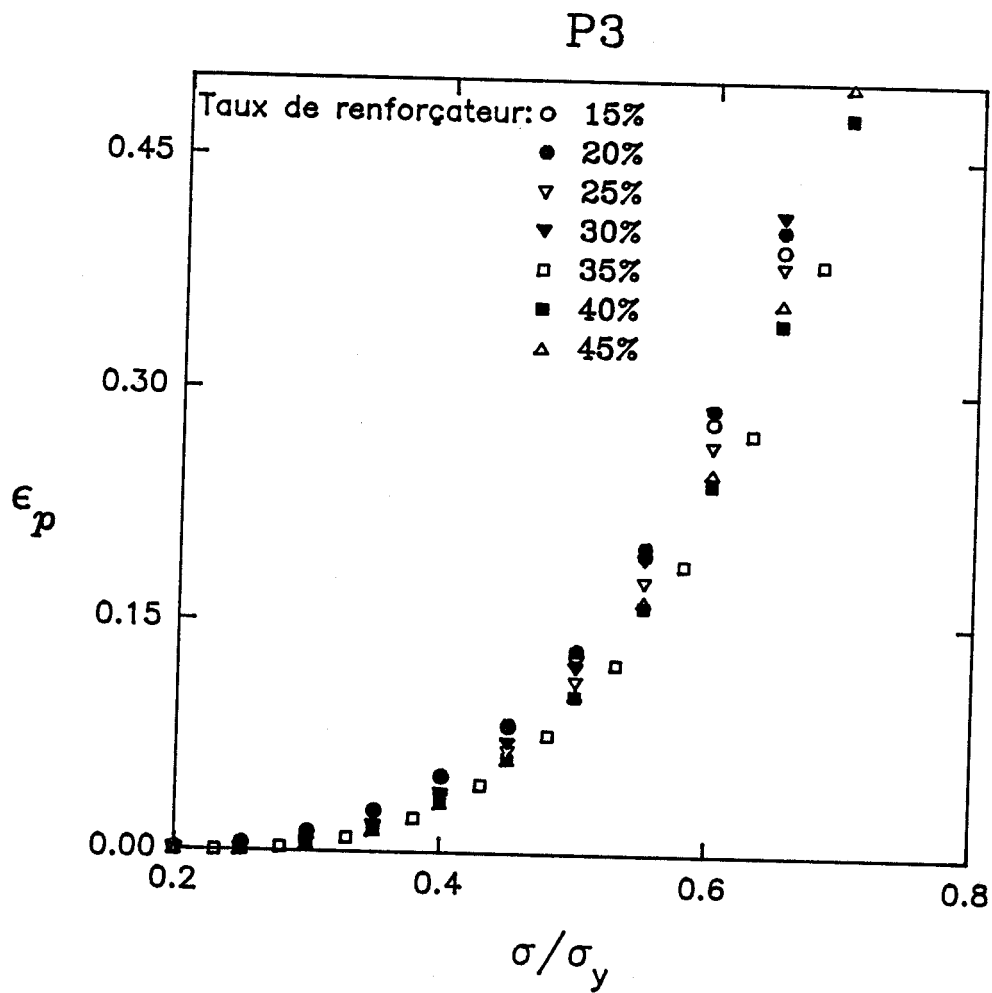


Figure 2: $(\sigma/\sigma_y)-\epsilon_p$ pour PMMA1.P1

Figure 3: $(\sigma/\sigma_y)-\epsilon_p$ pour PMMA1.P3

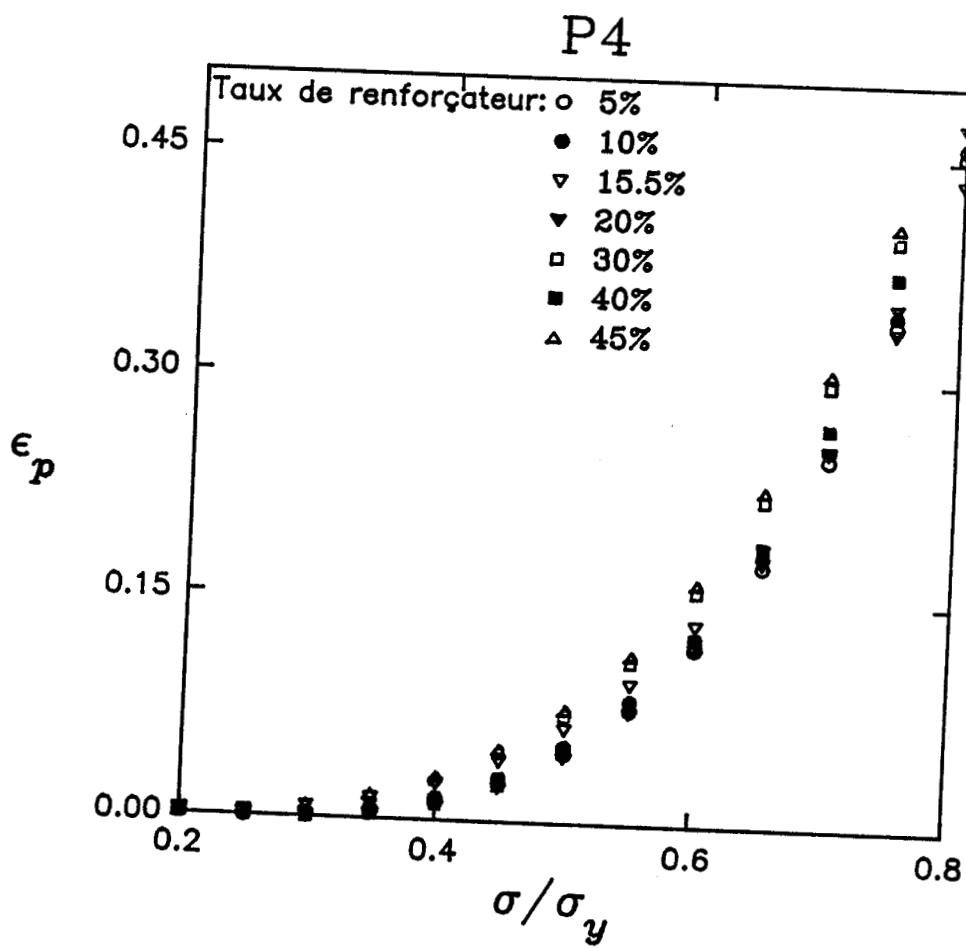


Figure 4: $(\sigma/\sigma_y)-\epsilon_p$ pour PMMA1.P4

l'association machine-échantillon, or dans le domaine de contrainte retenu, les valeurs de M et celle du module d'young de l'échantillon sont très voisines. Ceci nous permet d'assimiler M à ce module mesuré expérimentalement. Il a été montré que la précision sur K était fortement liée à la détermination du module: une variation de 5% de M peut faire varier le taux de déformation plastique initiale de 50% [14].

Pour toutes ces raisons, le taux de déformation plastique ε_p a été fixé à $\varepsilon_p = 1.5 \cdot 10^{-3}$, ce qui nous a donné dans tous les cas $\frac{\sigma}{\sigma_y}$ de l'ordre de 0.6. K et K' dépendant à la fois de ε_p et de la mésostructure, leur détermination à ε_p constant permet de comparer les effets structuraux.

II - 3 - b - ii - Choix du $\Delta\sigma_0$ lors des relaxations successives

Théoriquement, la valeur du taux de consolidation plastique K ne dépend que du taux de déformation plastique auquel on se place pour le déterminer [2]. On peut donc considérer que le choix de $\Delta\sigma_0$ est indifférent dès que la condition: $\frac{V_0 \Delta\sigma_0}{kT} \ll 1$ est vérifiée pour pouvoir utiliser le développement de Kubin [15].

III - TRAITEMENTS DES RESULTATS

III - 1 - Pour K

A partir des relaxations simples sont obtenus les couples $(\Delta\sigma, t)$ de relaxation qui permettent de déterminer le volume d'activation expérimental après traitement informatique. Ce programme permet d'obtenir la constante de temps qui donne le meilleur coefficient de corrélation de la régression linéaire de $\Delta\sigma$ en fonction de $\ln(t+c)$, et le volume d'activation correspondant. Le volume d'activation retenu sera celui déterminé au bout d'environ 320 secondes, lorsque le volume expérimental est indépendant de la durée de dépouillement.

A partir des relaxations successives on obtient les valeurs $\frac{\Delta\sigma_0}{kT}$ et $\frac{V_0K}{M}$. Le problème est alors de trouver deux expériences (une relaxation simple et une série de relaxations successives) pour lesquelles les modules de montée en charge sont les plus voisins possibles.

III - 2 - Pour K'

Temps écoulé depuis le début de l'essai, force et déformation totale de l'échantillon sont enregistrés en temps réel grâce à un pilotage informatisé.

Le module élastique est déterminé par une régression linéaire établie entre la contrainte appliquée et la déformation totale de l'échantillon. Il est choisi comme étant la plus grande pente de la courbe dynamométrique.

Le module élastique ainsi établi, la déformation plastique peut être calculée: $\varepsilon_p = \varepsilon_t - \frac{\sigma - \sigma_0}{M}$ où σ_0 est l'ordonnée à l'origine donnée lors de la régression entre les paramètres contrainte et déformation.

$\dot{\sigma}_a$ et $\dot{\varepsilon}_p$ sont calculés pendant toute la période de l'essai au moyen de deux régressions linéaires faites sur une période de 30 secondes (ce qui correspond à environ 100 acquisitions), et ainsi pour tout ε_p nous avons accès à K':

$$K' = \frac{\dot{\sigma}_a}{\dot{\varepsilon}_p}$$

Ce décalage de 30 secondes entre les valeurs de K' et l'acquisition de données est bien entendu pris en compte afin que K' soit bien associé à la valeur de la déformation plastique correspondante.

IV - BIBLIOGRAPHIE

1. Paul D.R., Newman S.:
"Polymer Blends", Vol 2, Academic Press London, 1978
2. Coulon G., Lefebvre J.M., escaig B.:
J. Mat. Sci., **21**, 1986, 2059
3. Coulon G., Lefebvre J.M., escaig B.:
Polym. Bull., **12**, 1984, 339
4. Bultel C., Lefebvre J.M., Escaig B.:
Polymer, **24**, 1983, 476
5. Lefebvre J.M., Bultel C., Escaig B.:
J. Mat. Sci., **19**, 1984, 2415
6. Melot D.:
Thèse de doctorat en "Sciences des Matériaux"
Université des Sciences et Techniques de
Lille Flandres Artois, 1989
7. Bowden P.B.:
"The Physics of Glassy Polymers", Ed. R.N. Haward,
Applied Science Publ. London, 1973, p.288
8. Williams J.G., Cawood M.J.
Polymer Testing, **9**, 1990, 15
9. Brady T.E., Yeh G.S.Y.:
J. Appl. Phys., **42**, 1971, 4622
10. Adam G.A., Cross A., Haward R.N.:
J. Mat. Sci., **10**, 1975, 1582
11. Wu J.B.C., Li J.C.M.:
J. Mat. Sci., **11**, 1976, 434

12. Groh P., Conte R.:
Acta Metall., **19**, 1971, 895
13. Haussy J., Cavrot J.P., Escaig B.:
J of Polym. Sci. - Polym. Phys., **18**, 1980, 311
14. Caux X.:
Thèse de doctorat en "Science des Matériaux"
Université des Sciences et Techniques deLille
Flandres Artois, 1986
15. Kubin L.P.:
Phil. Mag., **30**, 1974, 705
16. Hooley C.J., Moore M., Whale M., Williams M.J.:
Plastics Rub. Proc. Appl., **1**, 1981, 245
17. Lowell P.A., McDonald J., Saunders D.E.J., Sherratt M.N., Young .J.:
Plastics Rub. Proc. Appl., **16**, 1991, 37
18. Wrotecki C., Heim P., Gaillard P.:
Pol. Eng. Sci., **31**, 1991, 213

Chapitre 3

**Préplasticité et rupture:
effet de la fraction volumique**

Figures du chapitre III	58
I - PLASTICITE.....	59
I - 1 - Remarque préliminaire	59
I - 2 - Commentaires	60
II - MECANIQUE DE LA RUPTURE: APPROCHE MECANIQUE.....	64
III - CORRELATION ENTRE PLASTICITE ET MECANIQUE DE LA RUPTURE	67
IV - COMPARAISON ENTRE LES DEUX TECHNIQUES DE MESURE DE LA PREPLASTICITE.....	72
V - MECANIQUE DE LA RUPTURE: APPROCHE ENERGETIQUE.....	76
VI - BIBLIOGRAPHIE.....	86

Figures du chapitre III

- Fig.1: Evolution du module avec la fraction volumique
- Fig.2: $\frac{K}{M}(F_v)$ pour la matrice PMMA1 renforcée P4
- Fig.3: $\frac{K}{M}(F_v)$ pour la matrice PMMA2 renforcée P4
- Fig.4: $K_{1c}(F_v)$ pour la matrice PMMA1 renforcée P4
- Fig.5: $K_{1c}(F_v)$ pour la matrice PMMA2 renforcée P4
- Fig.6: $\sigma_y(F_v)$ pour PMMA1 renforcée P4
- Fig.7: Critère de validité pour la mesure de la ténacité
- Fig.8: Corrélation $\frac{K}{M} - K_{1c}$ pour la matrice PMMA1 renforcée P4
- Fig.9: Corrélation $\frac{K}{M} - K_{1c}$ pour la matrice PMMA2 renforcée P4
- Fig. 10: Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement en compression pour la matrice PMMA1 renforcée P4
- Fig.11: Comparaison entre $\frac{K}{M}$ et $\frac{K'}{M}$
- Fig.12: Comparaison entre de $(\frac{K}{M})_{mél.}/(\frac{K}{M})_{mat.}$ et $(\frac{K'}{M})_{mél.}/(\frac{K'}{M})_{mat.}$
- Fig.13-17: Etapes de la détermination de J_{1c}
- Fig.18: Evolution de J_{1c} avec la fraction volumique de renforçateur

Dans ce chapitre, nous tentons d'évaluer dans quelles conditions l'incorporation, à fractions volumiques variables, d'une seconde phase dispersée, de taille donnée, déclenche l'initiation des micro domaines cisailés localisés à l'intérieur de la matrice PMMA.

Les données publiées dans la littérature indiquent que la déformation par bandes de cisaillement est le mécanisme prépondérant dans les PMMA renforcés au choc (RT-PMMA), tout au moins aux faibles déformations et vitesses de déformation. Ces conclusions sont obtenues à partir d'essais de tenue à l'impact [1], d'investigations de la cinétique de fluage [2] et confirmées par des mesures de variation de volume en traction [1, 3]. Dans ces conditions, la recherche de relations entre propriétés ultimes et plasticité peut être envisagée en comparant l'évolution de la tenacité à celle du taux de consolidation plastique.

I - PLASTICITE

I - 1 - Remarque préliminaire

Rappelons, que lors d'un essai de compression à vitesse constante, la germination de microdomaines cisailés est le phénomène prépondérant dans la zone préplastique. Ainsi, leur nombre augmente ce qui induit l'apparition d'un champ de contrainte interne et on définit alors [4]:

$$K = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p}$$

Lors de la création du germe de plasticité une faute d'accrolement, entre zone cisailée et matériau non déformé apparaît, caractérisée par une énergie γ [5] telle que:

$$\sigma_i = \frac{\gamma}{b}$$

Comme cette énergie de surface est directement proportionnelle au module de cisaillement μ , la contrainte interne σ_i dépend donc à la fois de ϵ_p et du module de cisaillement [6] ce qui équivaut à écrire que:

$$\sigma_i = \sigma_i(\epsilon_p, \mu) \text{ où } \mu \text{ est le module de cisaillement}$$

Dans le cadre de notre étude, l'adjonction d'une phase élastomère fait chuter le module élastique M du mélange comme le montre la figure 1.

Or cette grandeur macroscopique ne rend pas compte du module local de cisaillement qui intervient dans l'expression de σ_i , la nucléation s'effectuant préférentiellement au voisinage des nodules quel qu'en soit le nombre.

Pour cette raison, afin de quantifier l'effet de germination nous avons choisi pour comparer les différents produits à taux de renfort variable d'examiner le taux de durcissement ramené à l'unité de module élastique $\frac{K}{M}$, et cela à ϵ_p donné.

1 - 2 - Commentaires

Les variations de $\frac{K}{M}$ avec la fraction volumique de renforçateur sont représentées sur les figures 2 a) et 2 b) pour les matrices PMMA1 et PMMA2 renforcées par le particule P4.

Nous constatons que l'on n'observe pas d'évolution linéaire du taux de consolidation plastique en fonction de la fraction volumique de la seconde phase dispersée. En fait il apparaît que jusqu'à une certaine fraction volumique de la seconde phase renforçatrice (environ 30%) la déformation plastique n'est pas facilitée par rapport à la résine non renforcée.

Lorsque l'on atteint cette fraction volumique, les mécanismes d'initiation des bandes de cisaillement sont brutalement facilités comme le traduit la chute significative de $\frac{K}{M}$.

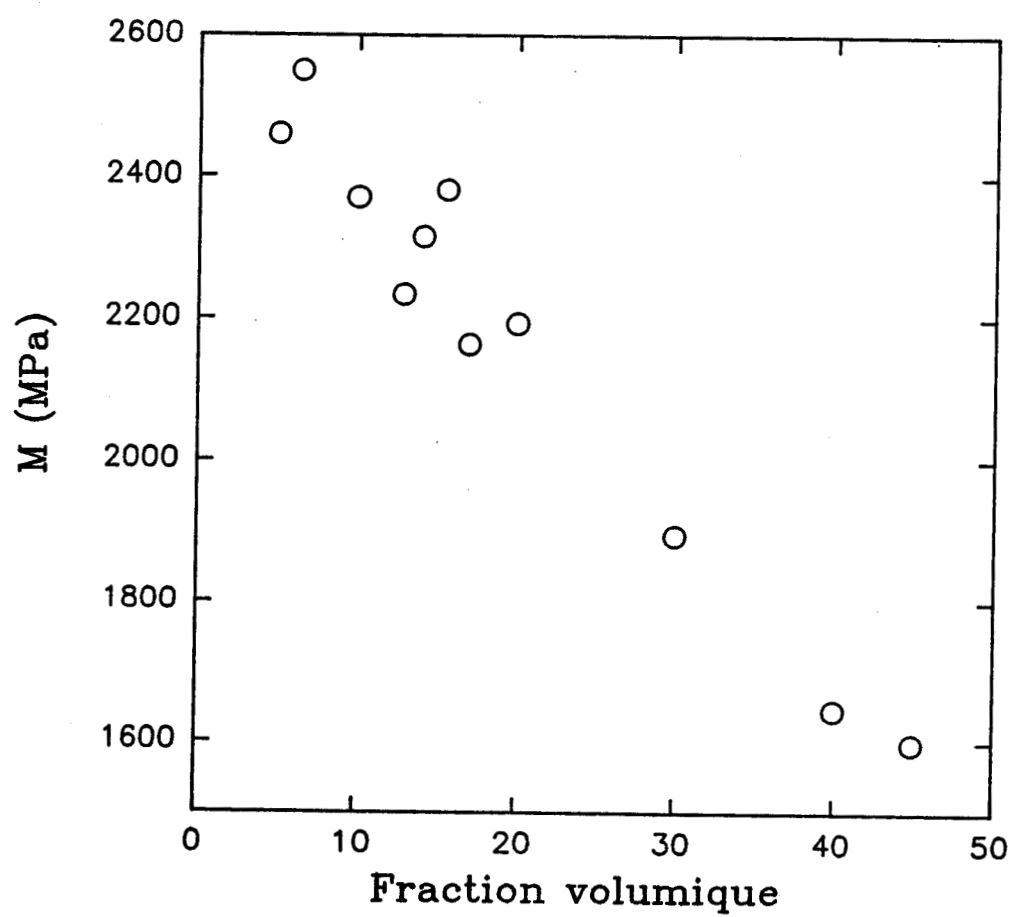


Figure 1: Evolution du module élastique avec la fraction volumique de renforteur (PMMA1-P4 à 23°C)

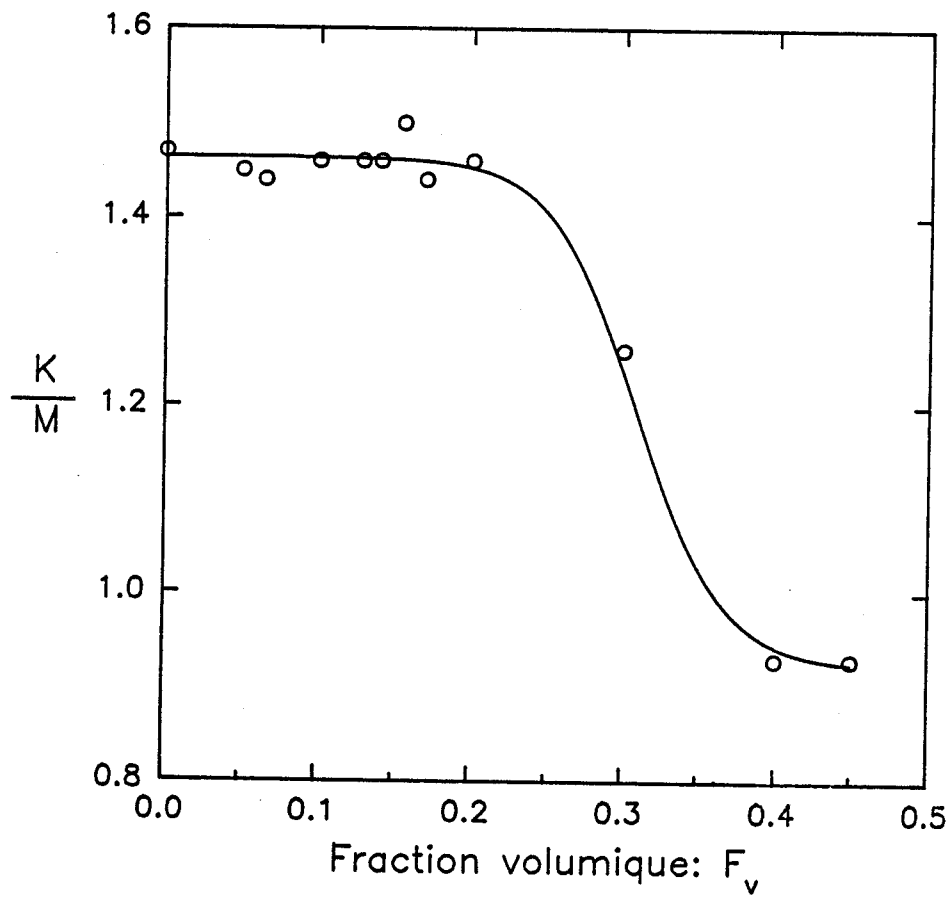


Figure 2: Evolution de $\frac{K}{M}$ avec la fraction volumique pour PMMA1 P4

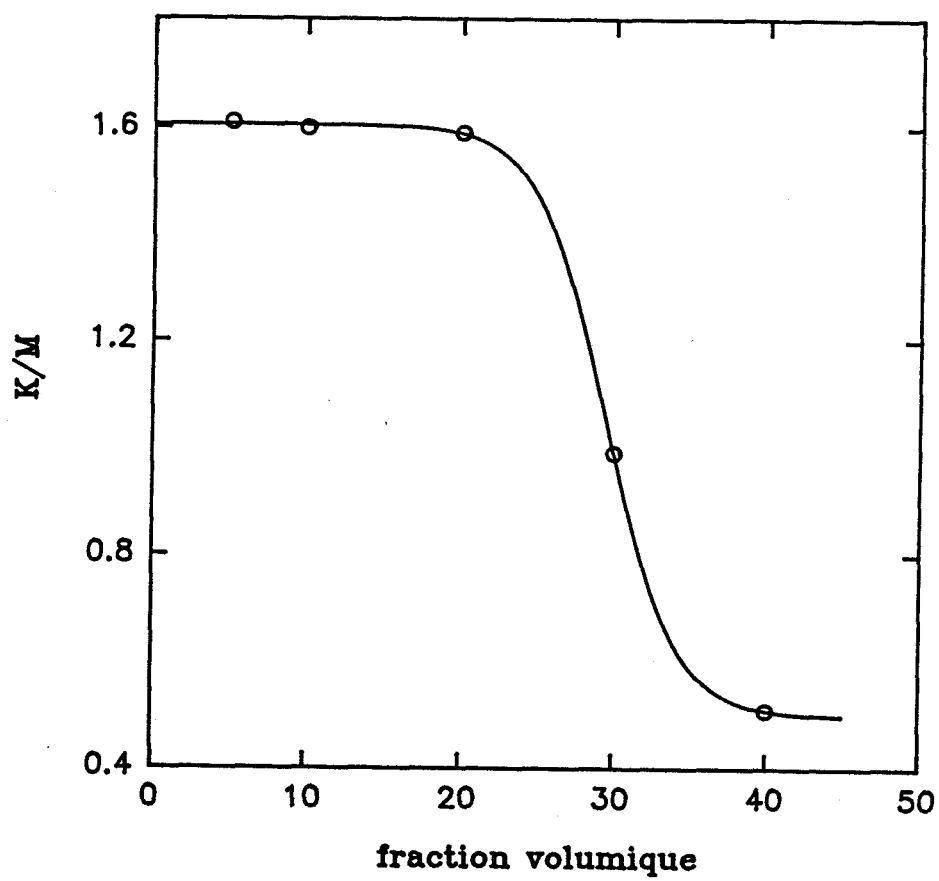


Figure 3: Evolution de $\frac{K}{M}$ avec la fraction volumique pour PMMA2.P4

Puis au-delà de cette valeur, les mécanismes de déformation ne sont plus affectés par l'augmentation de la fraction volumique de seconde phase renforçatrice, le processus de nucléation se faisant toujours aussi aisément.

L'influence de la morphologie de la phase renforçatrice sur la nucléation des défauts de plasticité apparaît donc très forte.

Nous passons d'un état de nucléation comparable à celui observé dans la matrice pure à un état de nucléation plus aisé pour une fraction volumique critique de phase dispersée.

II - MECANIQUE DE LA RUPTURE: APPROCHE MECANIQUE

Les résultats de la mesure des ténacités sont donnés par les figures 4-5 pour la matrice PMMA1 et PMMA2.

Dans le calcul de K_{1c} , la charge critique d'amorçage de la fissure sera prise au point de non linéarité. En effet, des observations par système vidéo ont montré que la fissure s'amorçait juste après ce point de non linéarité alors que le blanchiment en tête de fissure se produisait bien avant ce point. Il est à remarquer que ce même type d'observation a pu être mis en évidence sur les polystyrènes chocs [7] par observations de la déformation sous binoculaire.

Avant toute discussion sur le comportement à la fracture, il faut vérifier la validité des données de K_{1c} .

Nous rappelons que le critère de validité de la mesure de ténacité donné par l'European Group of Fracture est [8]:

$$B, a, W-a > 2.5 \left[\frac{K_{1c}}{\sigma_y} \right]^2$$

Une attention particulière au choix de l'épaisseur B est conseillée. Cette dernière doit être suffisamment importante pour assurer l'obtention d'une déformation plane lors de l'essai de flexion trois points.

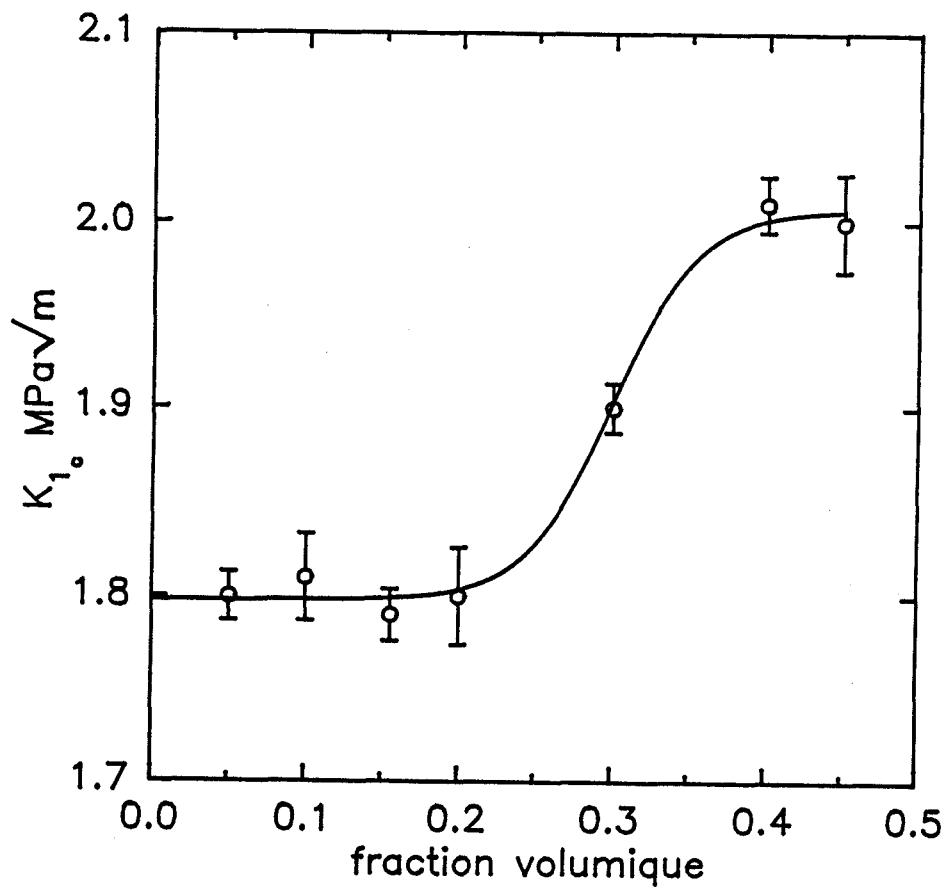


Figure 4: Evolution de K_{Iq} pour la matrice PMMA1

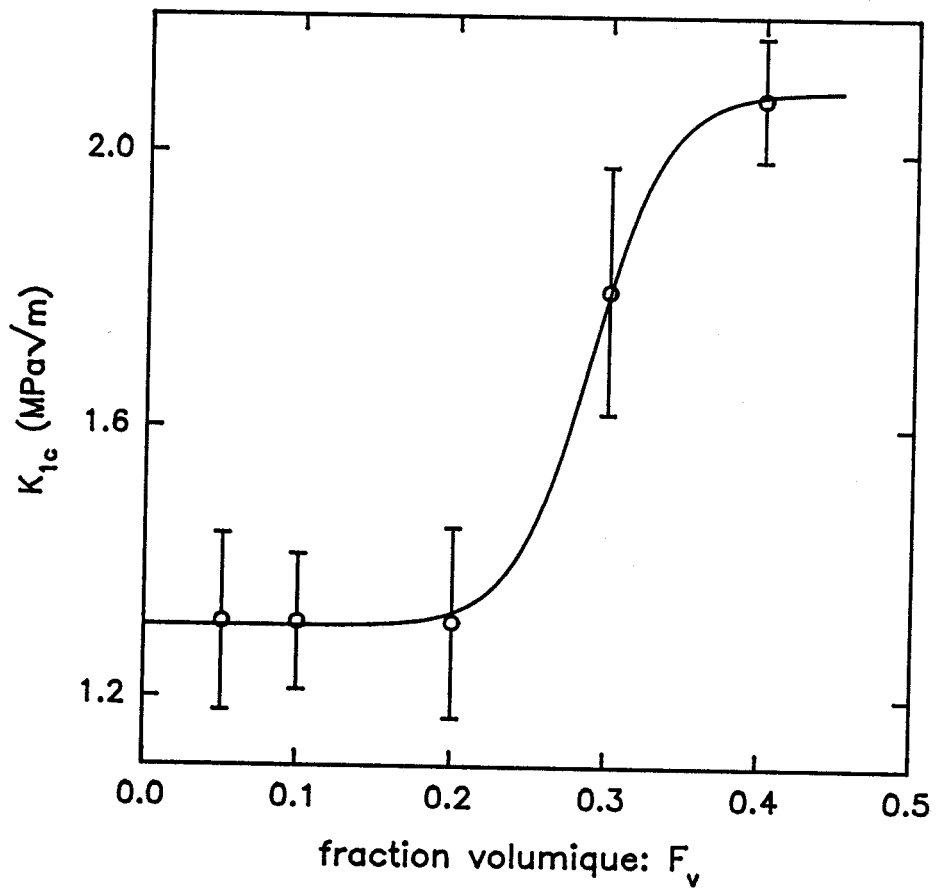


Figure 5: Evolution de K_{1c} pour la matrice PMMA2

La figure 6 donne l'évolution avec la fraction volumique de la phase dispersée de σ_y obtenue à la fois en compression et en traction .

Pour vérifier le critère de validité de la mesure de K_{Ic} on utilise les valeurs obtenues en traction.

Dans notre cas, la dimension minimale que doit avoir l'épaisseur pour assurer des conditions de déformation plane est de 7.5 mm. Ainsi, la valeur choisie dans le cadre de notre étude, 8 mm, est suffisante pour assurer la validité des mesures de la tenacité (figure 7).

On constate que, comme pour le taux de consolidation plastique, il n'existe pas de relation linéaire entre la tenacité des mélanges et le volume de phase renforçatrice.

Au contraire, nous remarquons que jusqu'à une fraction volumique d'environ 30% la résistance du matériau à l'initiation de fissure n'est pas meilleure que dans le cas de la matrice.

Passé cette valeur, intervient un changement brutal dans le comportement du matériau. Sa résistance à la fissuration augmente de façon non négligeable pour atteindre une valeur palier où K_{Ic} n'évolue plus et reste constant indépendamment de la morphologie.

III - CORRELATION ENTRE PLASTICITE ET MECANIQUE DE LA RUPTURE

Il est tout à fait remarquable d'observer que résistance à l'amorçage de la fissure et initiation des micro domaines cisailés présentent des évolutions inverses (Figures 8-9). C'est à dire que l'amélioration de la tenacité apparait lorsque l'aptitude à la nucléation des germes de cisaillement augmente.

Cette corrélation inverse entre paramètres caractéristiques de plasticité et rupture est frappante puisque les champs de contrainte, entre les deux méthodes de sollicitation, diffèrent de façon marquée.

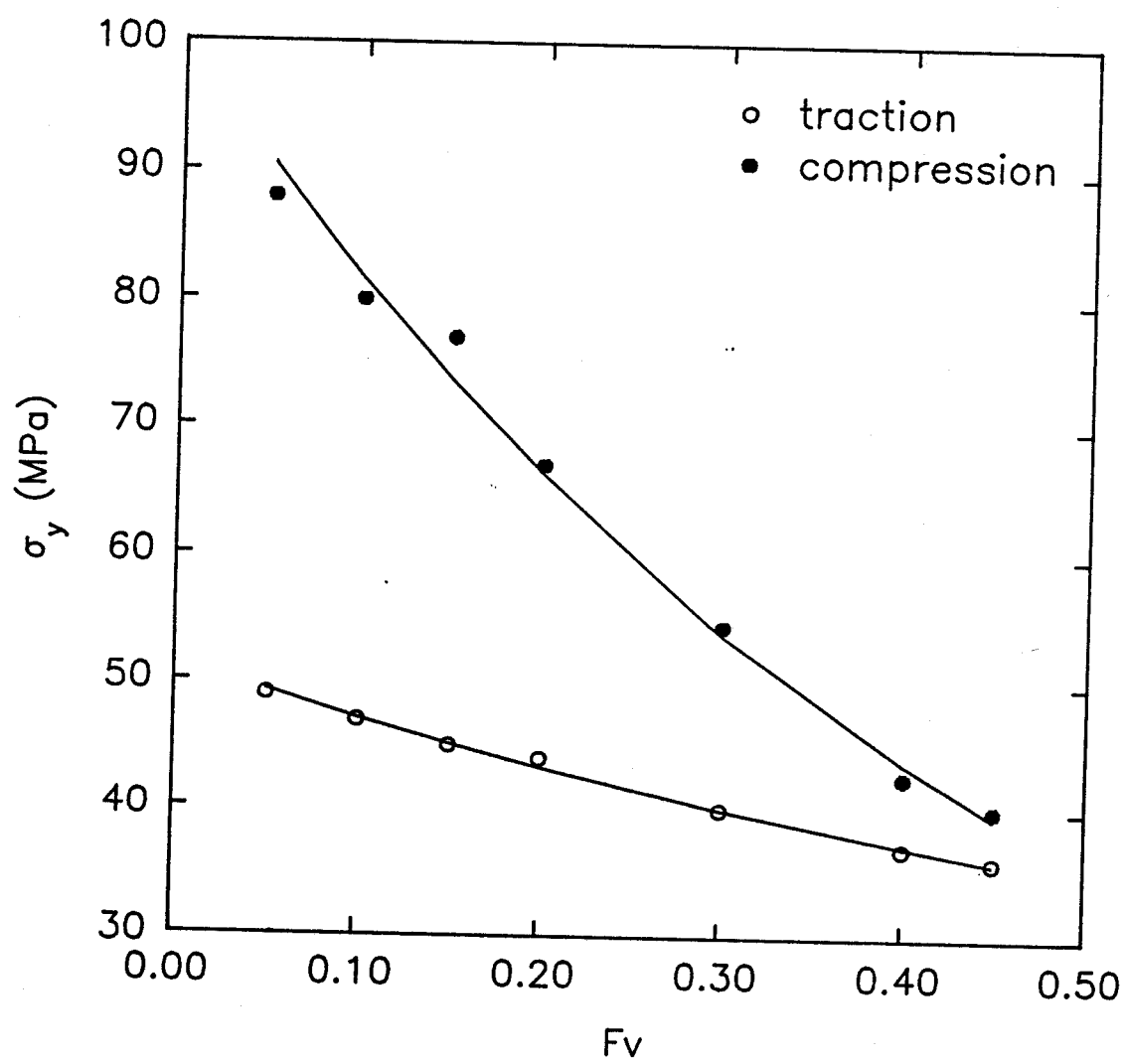


Figure 6: Evolution de σ_y avec la fraction volumique PMMA1-P4

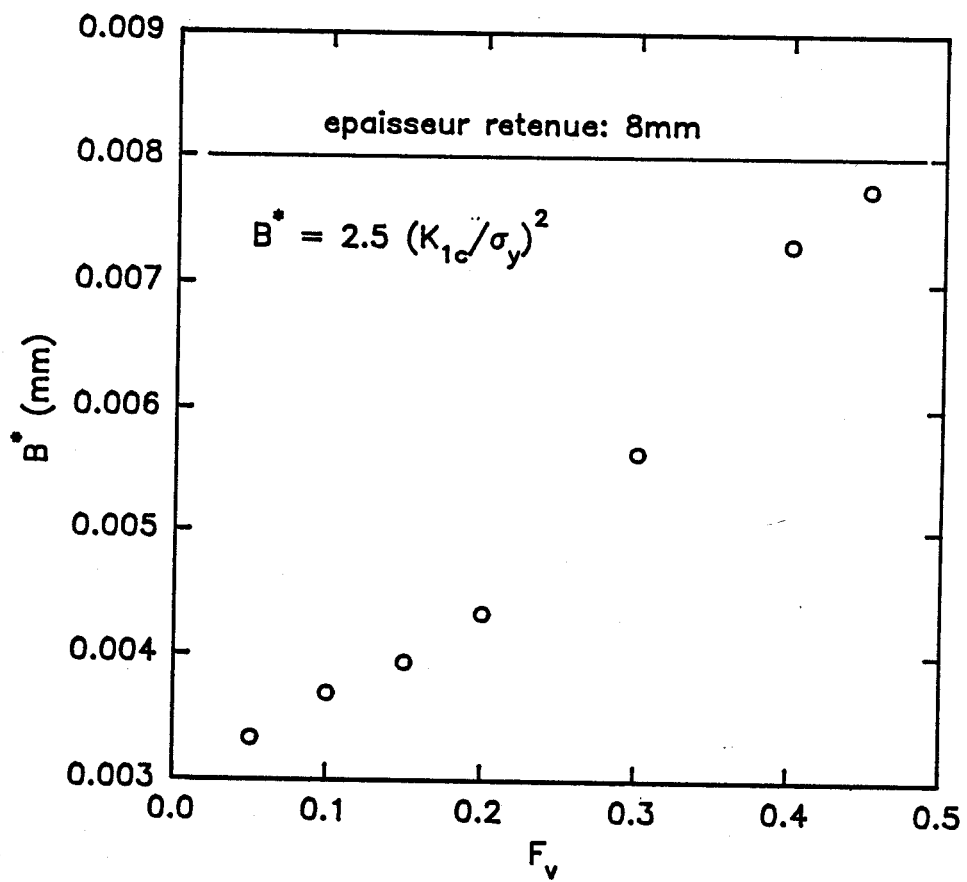


Figure 7: Critère de validité

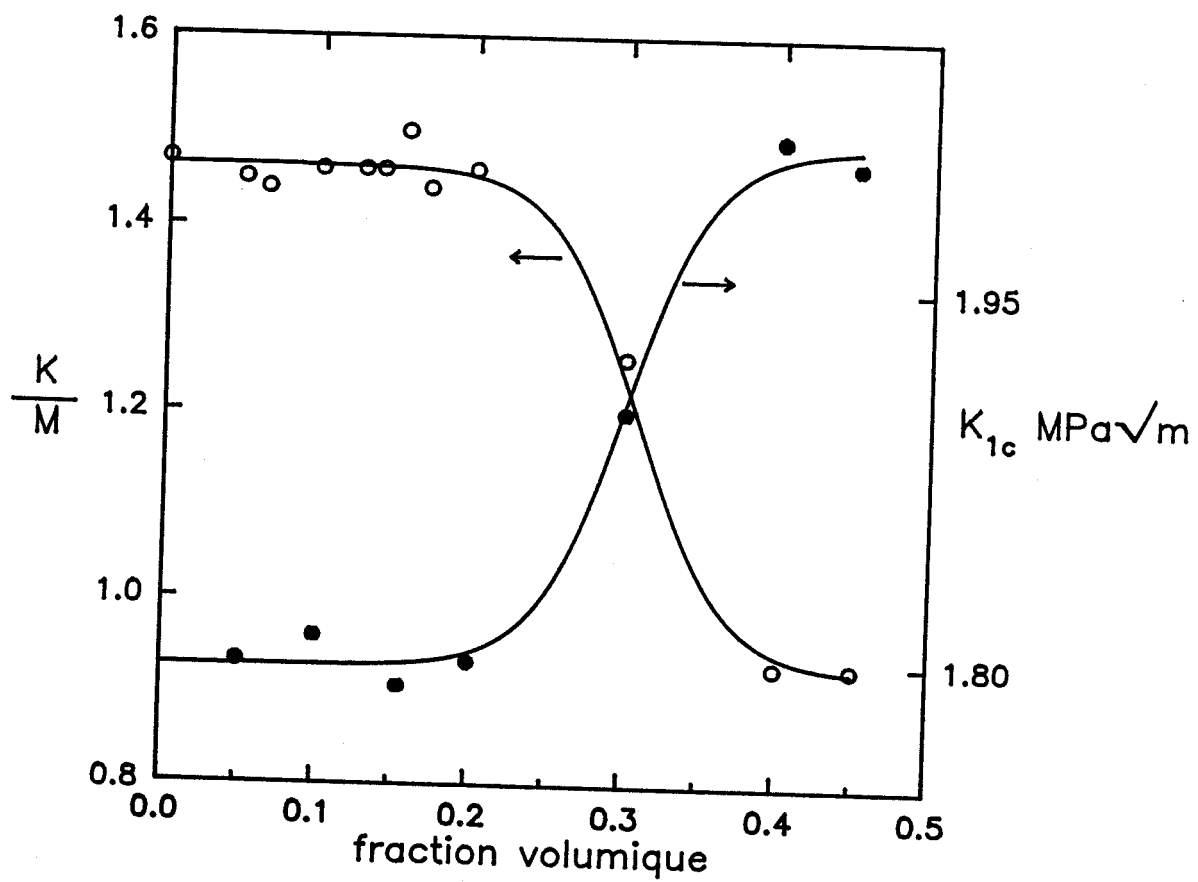


Figure 8: Corrélation $\frac{K}{M}$ - K_{1c} pour PMMA1

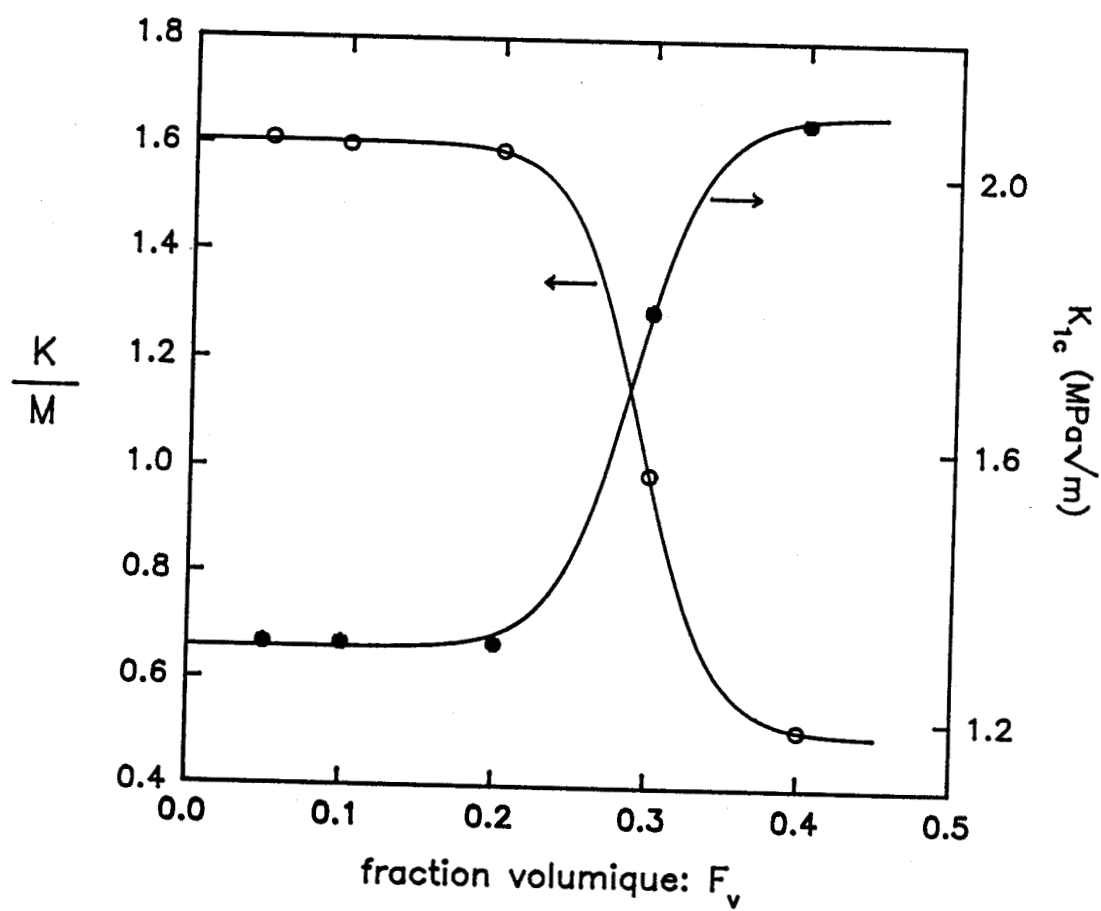


Figure 9: Corrélation $\frac{K}{M}$ - K_{Ic} pour PMMA2

Elle montre sans ambiguïté que la nucléation des microbandes de cisaillement joue un rôle majeur dans les mécanismes de déformation des RT-PMMA. Elle traduit le fait que la dissipation d'énergie en tête de fissure est bien à associer à la déformation par micro-zones cisailées.

Soulignons également que contrairement au paramètre de germination, la contrainte au seuil d'écoulement varie de façon monotone avec la fraction volumique sur le tracé de la figure 10.

Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

IV - COMPARAISON ENTRE LES DEUX TECHNIQUES DE MESURE DE LA PREPLASTICITE

Nous rappelons que K' est relié à K par la relation suivante:

$$K = \frac{K' - \left(\frac{AkT}{V_{\text{exp}}} \right)}{1 + \left(\frac{AkT}{MV_{\text{exp}}} \right)} \quad \text{avec } A = \left[\frac{\delta \text{Ln} \dot{\epsilon}_p}{\delta \epsilon_p} \right] \dot{\epsilon}_t$$

On constate que K' présente exactement la même évolution que K comme le montre la figure 11. Une transition brutale entre régimes d'initiation de micro-zones cisailées difficile puis facile se produit à une même fraction volumique d'environ 30%.

Une autre remarque a son importance. Si l'on considère le rapport entre le palier inférieur et le palier supérieur, les deux méthodes expérimentales donnent un même rapport de 0.6 à 0.7. Ainsi, K et K' traduisent l'amélioration à la plasticité de la même manière. C'est à dire que si l'on travaille en ramenant toutes les données à la valeur de la matrice $\left(\frac{K}{M} \right)_{\text{matrice}}$ / $\left(\frac{K}{M} \right)_{\text{blend}}$, nous obtenons deux évolutions analogues avec K ou K' dans cette expression..

Cette constatation est bien mise en évidence par la figure 12.

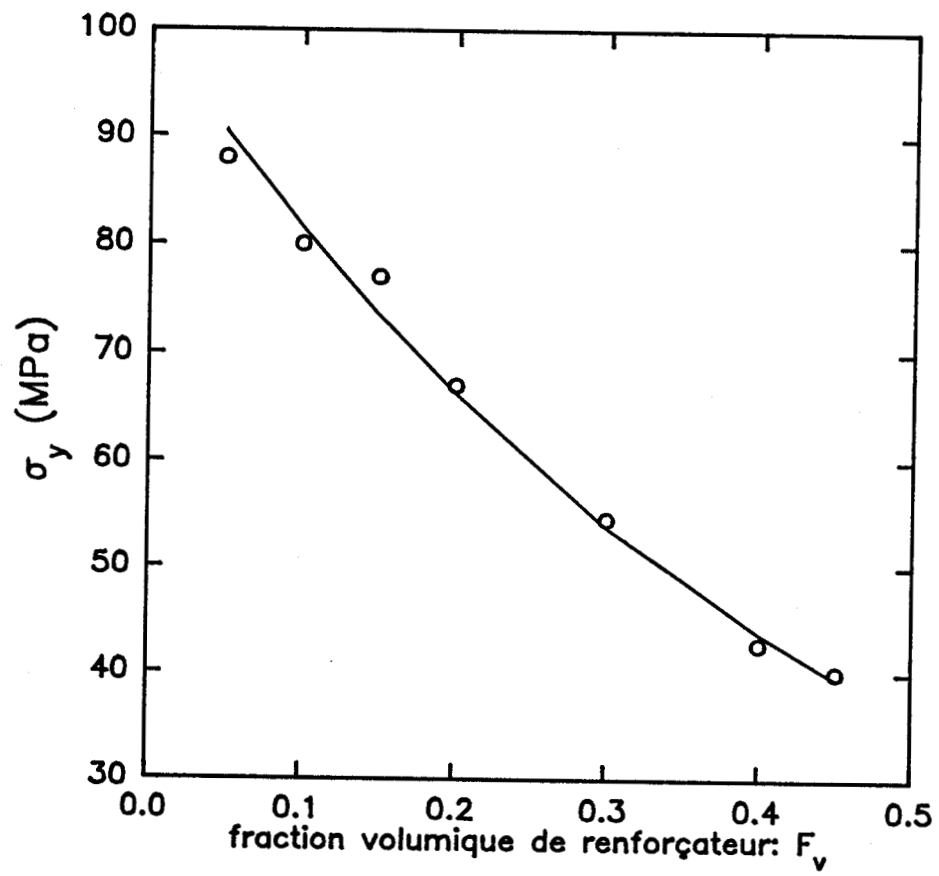


Figure 10: Variation de la contrainte au seuil d'écoulement avec la fraction volumique

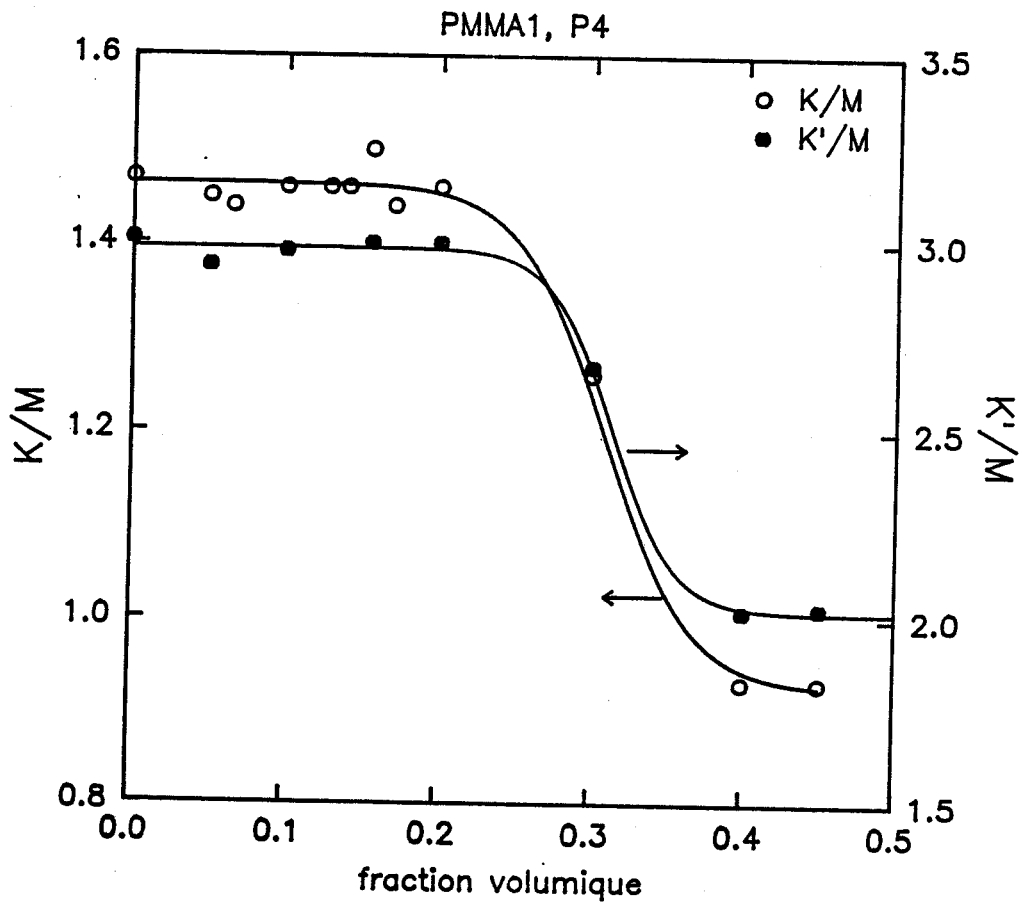


Figure 11: Comparaison de $\frac{K'}{M}$ et $\frac{K}{M}$

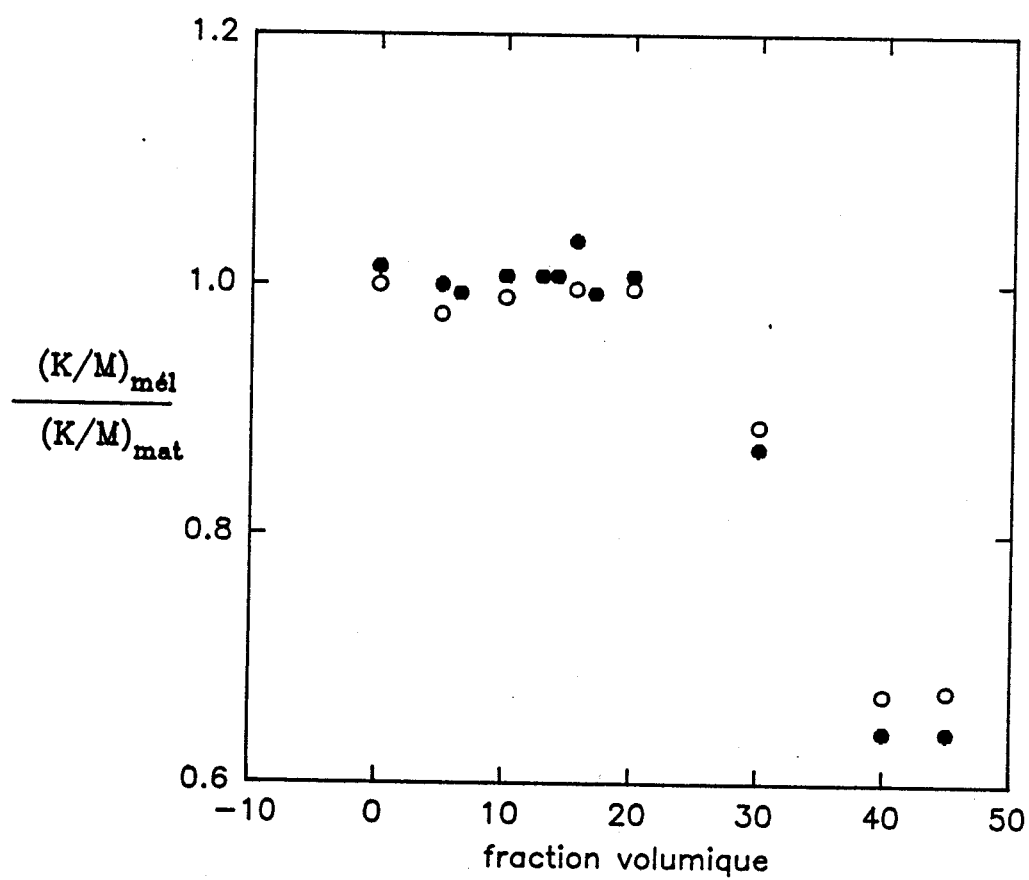


Figure 12: Comparaison de $\frac{K'}{M}$ et $\frac{K}{M}$ en valeurs normalisées

Ainsi, la classification relative des différents mélanges est identique à celle déduite par le paramètre K . Il est à noter que K est inversement proportionnel à la déformation plastique, variation prévue pour

le paramètre $K = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p}$ [9].

V - MECANIQUE DE LA RUPTURE: APPROCHE ENERGETIQUE

L'utilisation de la méthode de l'intégrale J s'est avérée intéressante pour caractériser la ténacité de nos matériaux.

Elle permet de corréler les résultats obtenus sur le facteur critique d'intensité de contrainte, sachant que dans ce cas se pose le problème de la variation avec la fraction volumique du rapport de la taille de zone plastique à l'épaisseur de l'échantillon.

Néanmoins le choix du point de non linéarité de la courbe charge-déplacement comme charge critique permet de nous affranchir des problèmes de transition de déformation plane-contrainte plane [10].

La détermination de J_{1c} peut nous apporter des confirmations puisque ce paramètre est indépendant de la nature de la plasticité présente en tête de fissure.

Ses valeurs ont été déterminées sur la matrice PMMA1. Les figures 13-17 illustrent les étapes de détermination.

Une première remarque s'impose à la vue des résultats. Le point critique obtenu par la méthode de Jiang Zhou [11] correspond sensiblement à la fin de linéarité de la courbe charge-déplacement, quelque soit le produit considéré. Ceci conforte notre choix fait pour la détermination de K_{1c} .

Pour l'évolution de J_{1c} avec la fraction volumique nous observons une variation identique à celle de la ténacité donc inverse au taux de consolidation plastique. Le saut brutal observé se situe à la même fraction volumique critique de 30% (figure 18). Il est à remarquer que cette transition a une amplitude beaucoup plus importante que dans les cas précédents.

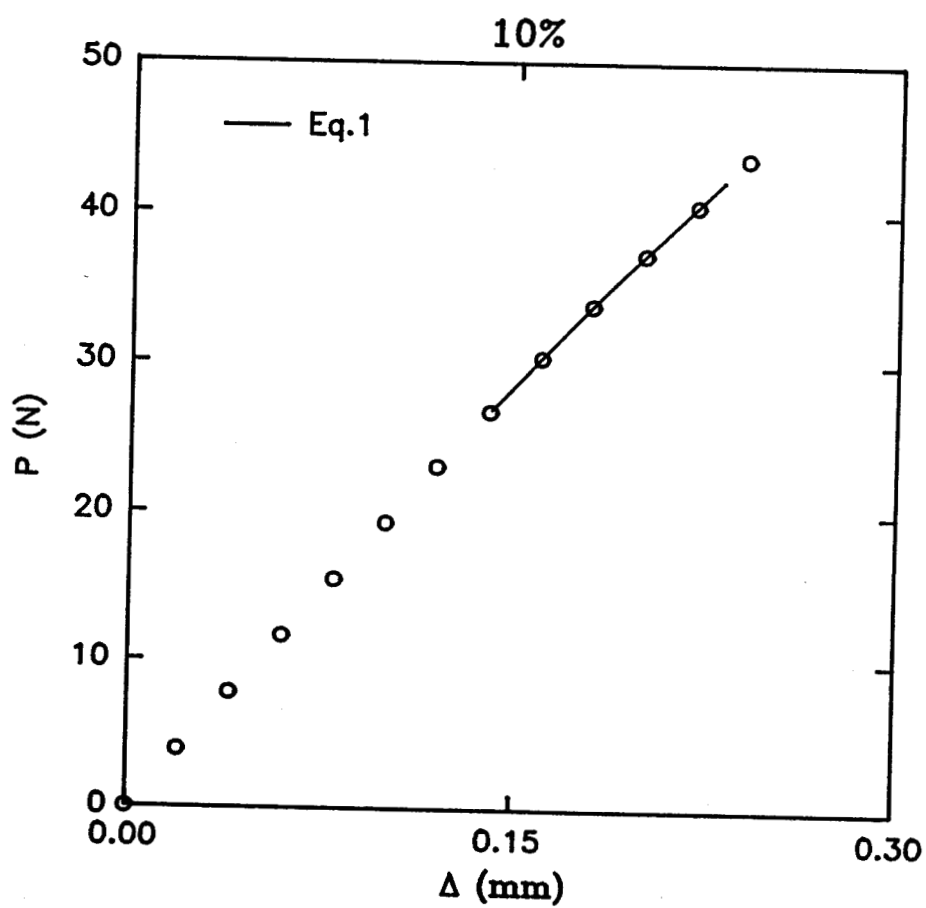


Figure 13: 10% P4

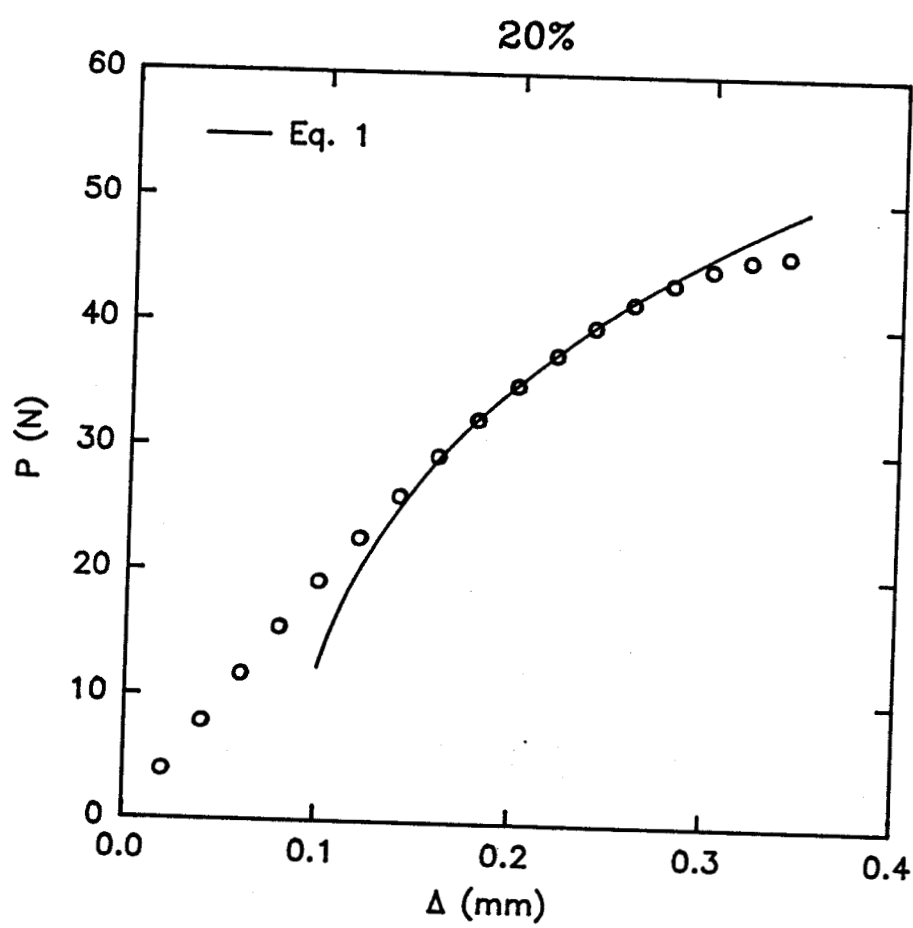


Figure 14: 20% P4

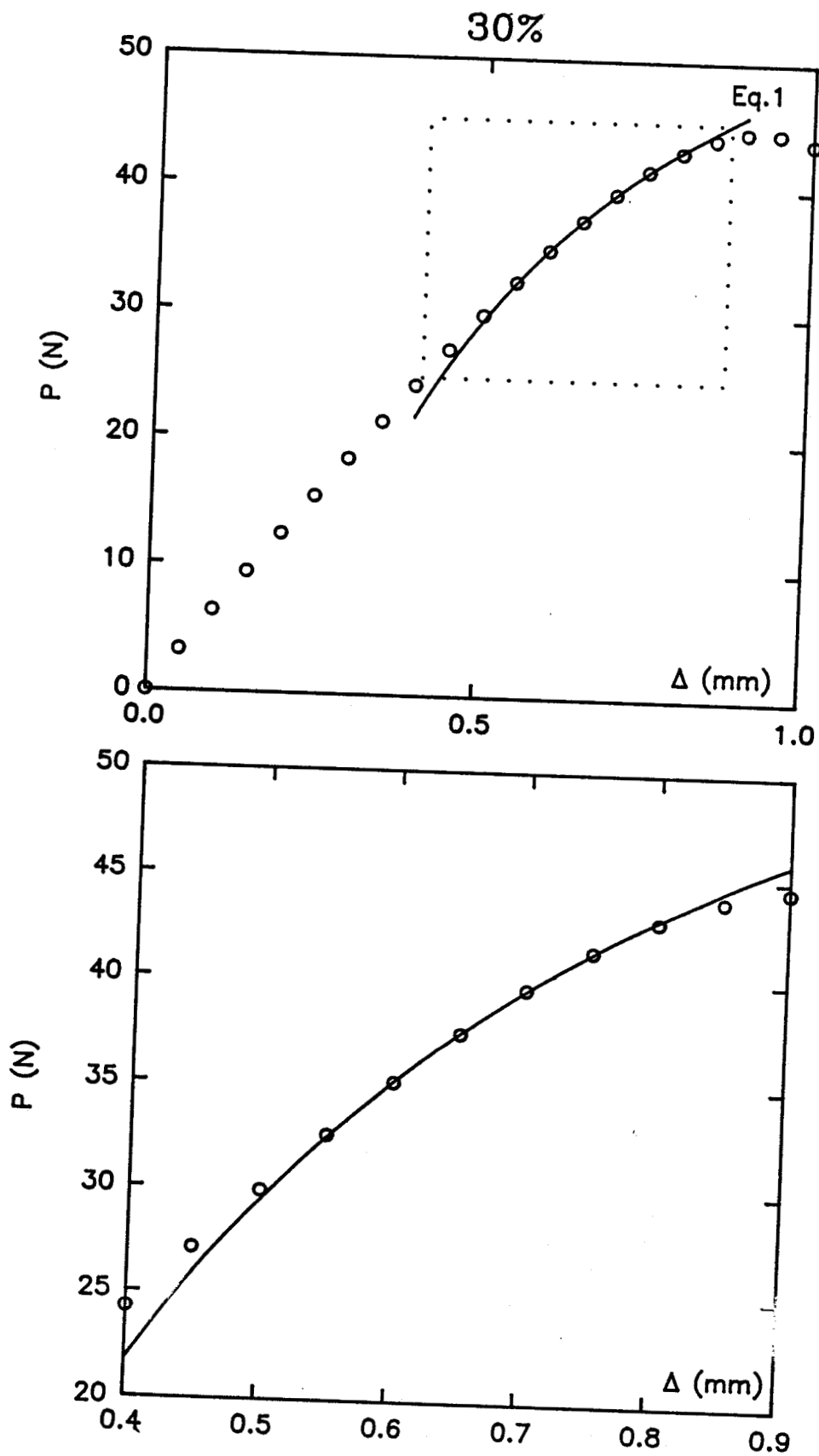


Figure 15: 30% P4

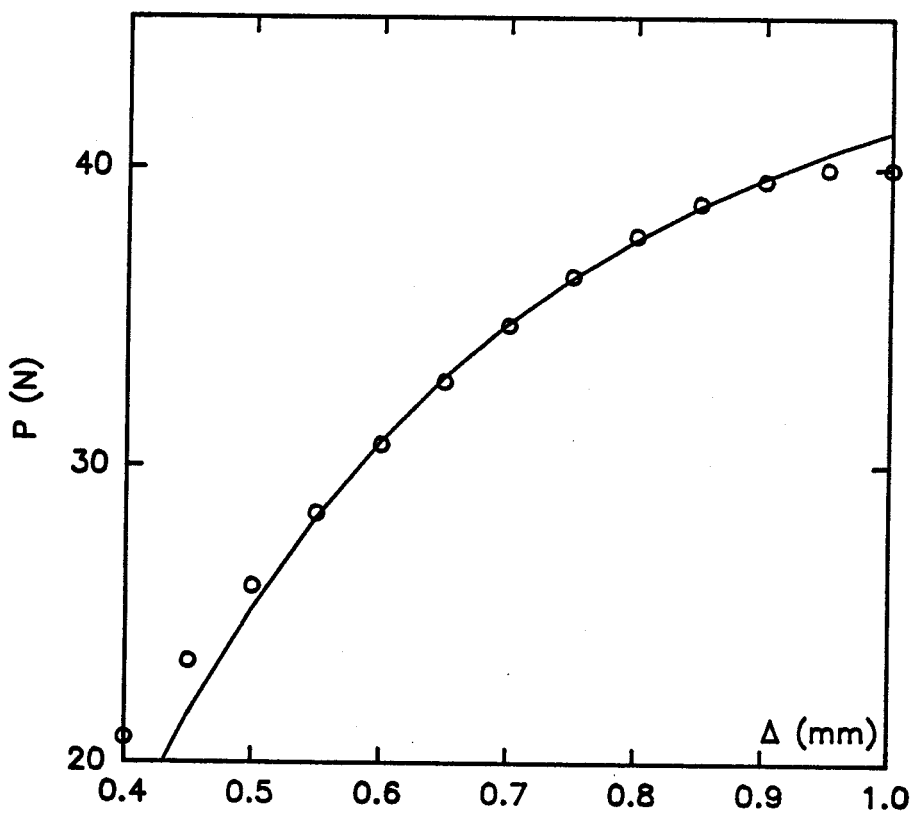
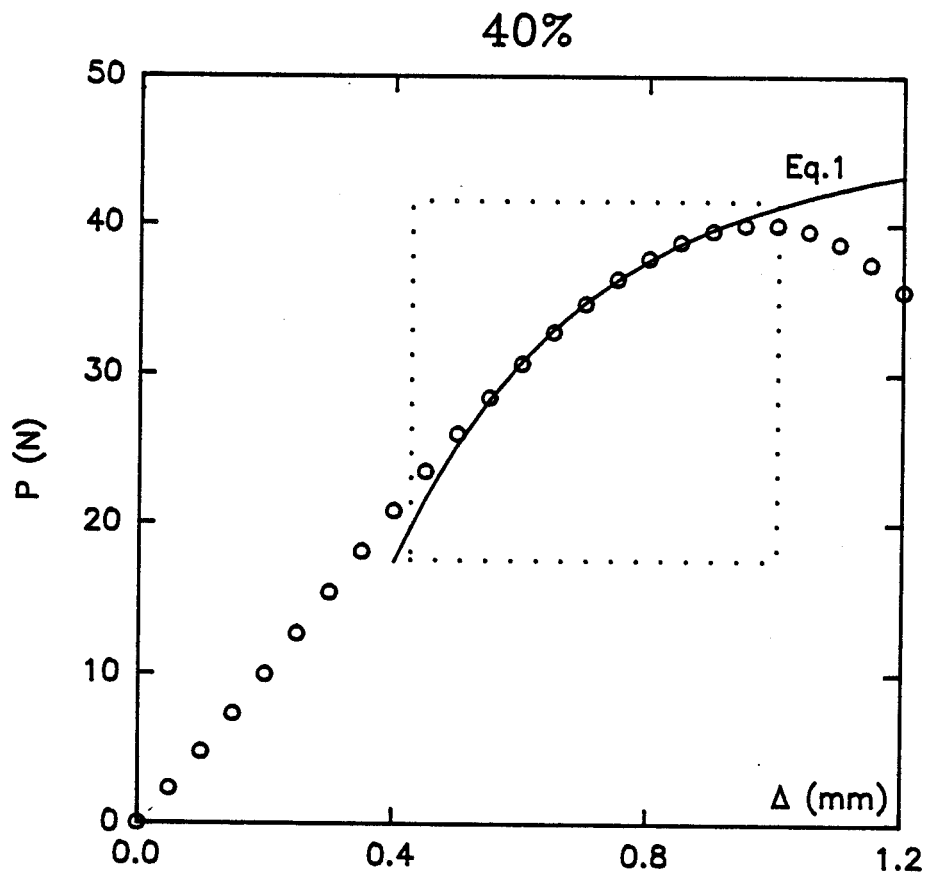


Figure 16: 40% P4

45%

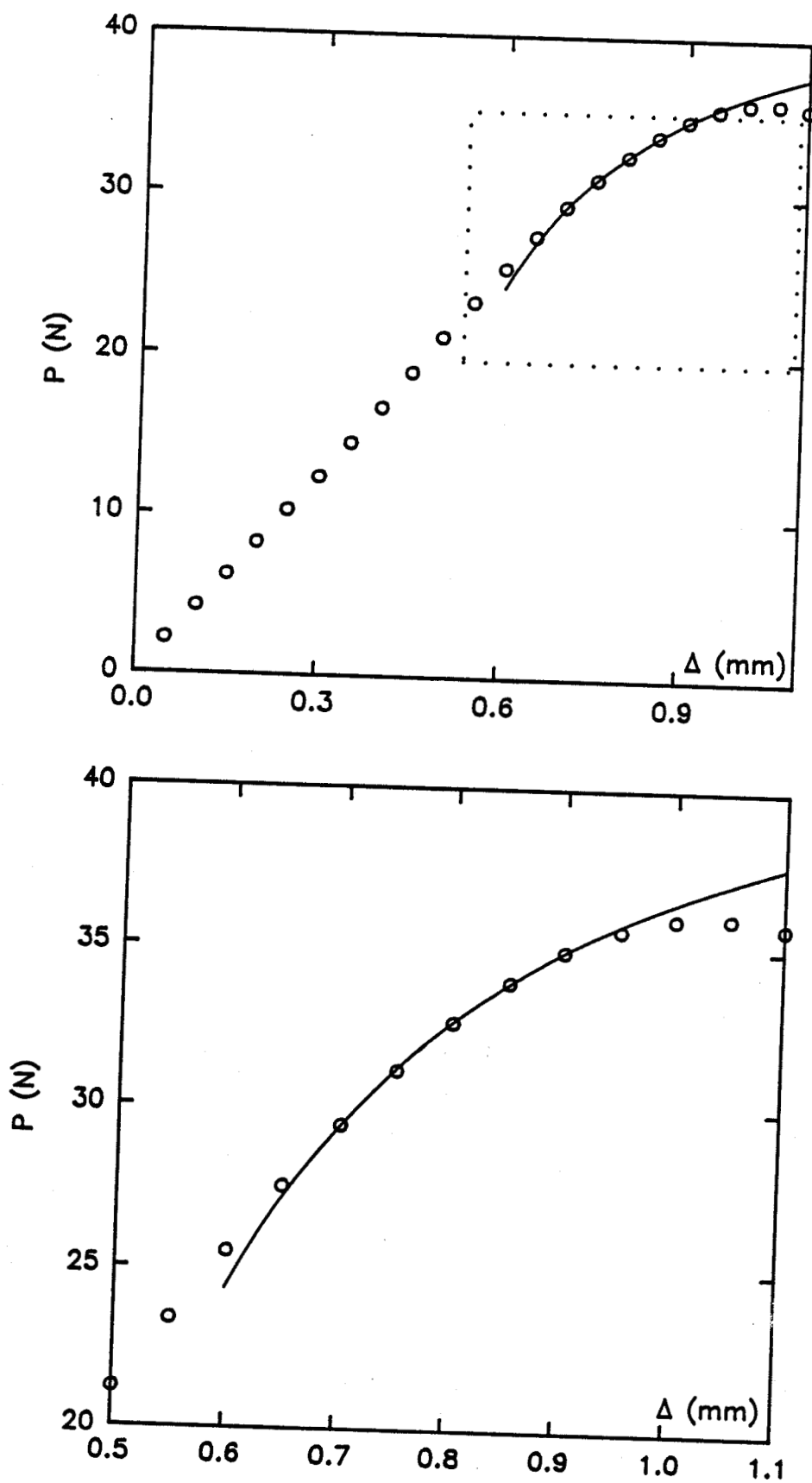


Figure 17: 45% P4

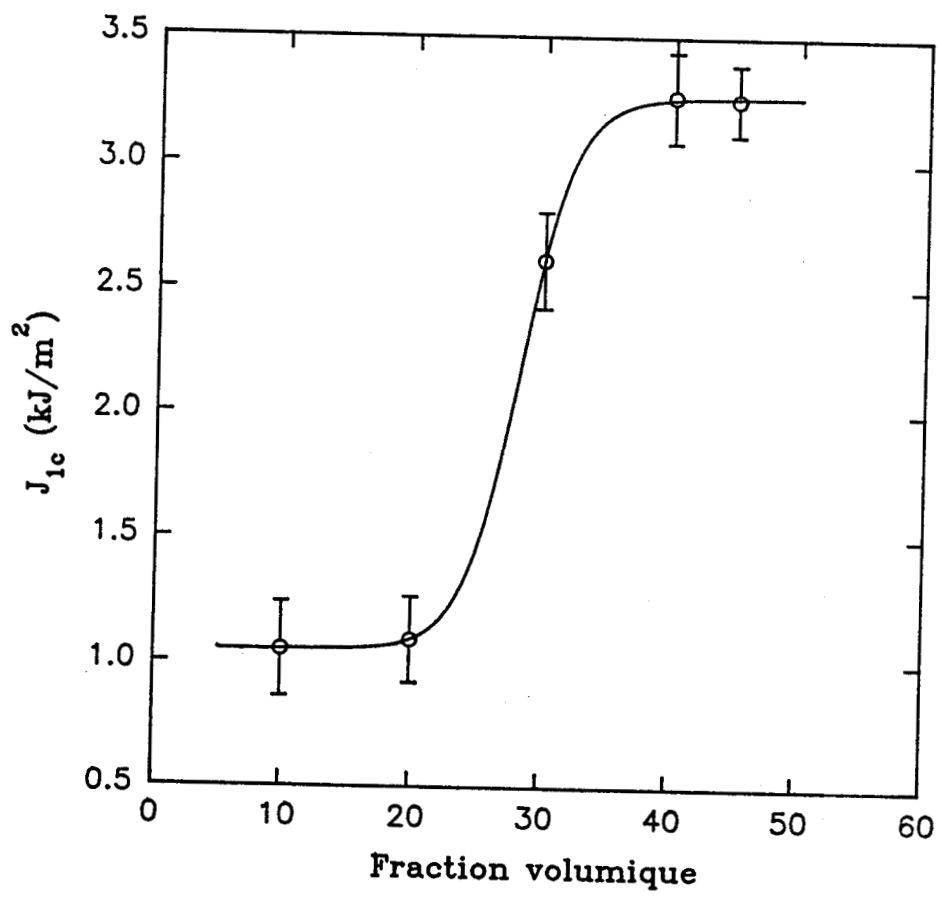


Figure 18: Evolution de J_{1c} avec la fraction volumique

Ce paramètre énergétique caractérise de manière significative la résistance à la fissuration. Ainsi, le mécanisme prépondérant dans le renforcement des RT-PMMA est la capacité qu'ont les microzones cisillées à absorber de l'énergie.

Il est à noter que l'augmentation de J_{1c} s'accompagne d'un changement dans le mode de propagation de la fissure; en effet, les ruptures stables correspondent aux valeurs élevées tandis que pour les valeurs inférieures de J_{1c} ces ruptures sont principalement mixtes.

En résumé du chapitre III

Nous montrons qu'il apparaît, pour une certaine fraction volumique critique au niveau d'un paramètre macroscopique (K , K' , K_{1c} , J_{1c}), une transition brutale dans la réponse plastique des RT-PMMA.

Une corrélation inverse entre taux de consolidation plastique et ténacité est observée. C'est à dire que l'accroissement de ténacité intervient pour une fraction volumique critique lorsque l'aptitude du matériau à la nucléation des germes de cisaillement augmente.

Ce type de corrélation traduit le fait que la dissipation d'énergie en tête de fissure est à associer à la déformation par micro-zones cisillées.

VI - BIBLIOGRAPHIE

1. Hooley C.J., Moore D.R., Whale M., Williams M.J.
Plast. Rub. Proc. Appl., **1**, 1981, 345
2. Bucknall C.B., Partidge I.K., Ward M.V.:
J. Mater. Sci., **19**, 1984, 2064
3. Frank O., Lehmann J.:
Colloid. Polym. Sci., **264**, 1986, 473
4. Escaig B.:
"Plastic Deformation of Amorphous and Semi
Crystalline Materials" Ed. B.Escaig and C. G'Sell,
Les Editions de Physique, Les Ulis, 1982, 187
5. Escaig B.:
"Dislocations in Solids"
Ed. H. Susuki, Uni. of Tokyo Press, 1985, 559
6. Friedel J.:
"Alliages et métaux amorphes"
21 ième Col. Métallurgie INSTN
C.E.N. Saclay Publ., Gif-sur-Yvette
7. Wrotecki C.:
Thèse de doctorat en "Mécanique appliquée et matériaux"
Université de Technologie de Compiègne, 1987
8. Williams J.G., Cawood M.J.:
Polymer Testing, **9**, 1990, 15
9. Coulon G., Lefebvre J.M., Escaig B.:
Polymer Bull., **12**, 1984, 399
10. Wrotecki C.:
Comm. interne

11. Jiang Zhou, Jinghua Yin, Weilian Liu, Binyao Li:
Poylm. Commu., **32**, num14,1991, 423

Chapitre 4

Influence de la taille de renfort sur la germination des microbandes de cisaillement

Figures du chapitre IV	90
I - INFLUENCE DE LA TAILLE DE PARTICULE.....	91
I - 1 - Observations	91
I - 2 - Discussion.....	97
II - ANALYSE DE LA TRANSITION.....	105
II - 1 - Modèle proposé.....	105
II - 2 - Application du modèle à l'analyse de la préplasticité.....	108
II - 2 - a - Un critère général de renforcement: la distance interparticulaire.....	108
II - 2 - c - Importance de la couronne de PMMA greffé	113
III - CARACTERISATION DE LA CONTRAINTE AU SEUIL D'ÉCOULEMENT	118
III - 1 - Les résultats.....	118
III - 2 - Modélisation de la contrainte d'écoulement.....	118
IV - BIBLIOGRAPHIE.....	124

Figures du chapitre IV

- Fig.1: $\frac{K'}{M}$ (F_v) pour la matrice PMMA1 renforcée par P1
- Fig.2: $\frac{K'}{M}$ (F_v) pour la matrice PMMA1 renforcée par P2
- Fig.3: $\frac{K'}{M}$ (F_v) pour la matrice PMMA1 renforcée par P3
- Fig.4: $\frac{K'}{M}$ (F_v) pour la matrice PMMA1 renforcée par P4
- Fig.5: $\frac{K'}{M}$ (F_v) pour la matrice PMMA1
- Fig.6: $\frac{K'}{M}$ (ϵ_p) pour la matrice PMMA1 renforcée par P1
- Fig.7: $\frac{K'}{M}$ (ϵ_p) pour la matrice PMMA1 renforcée par P3
- Fig.8: $\frac{K'}{M}$ (ϵ_p) pour la matrice PMMA1 renforcée par P4
- Fig.9: Corrélation $\frac{K'}{M} - K_{1c}$ pour la matrice PMMA1 à 45% de renfort
- Fig.10: a) Intensification des contraintes au voisinage des nodules
b) Observation de Matsuo
- Fig.11: Validité du modèle choisi
- Fig.12: Modèle de distance interparticulaire
- Fig.13: $\frac{K'}{M}$ (τ) pour la matrice PMMA1
- Fig. 14: Exemple de formes singulières adoptées par des nodules situées dans des paires proches (extrait de [21])
- Fig.15: Simulation géométrique bidimensionnelle de la localisation d'une bande de cisaillement fine entre deux nodules proches (extrait de [21])
- Fig. 16: $\frac{K'}{M}$ ($\frac{\tau}{d}$) pour la matrice PMMA1
- Fig.17: Influence de la température sur la valeur de τ_c
- Fig.18: Evolution de $\frac{K'}{M}$ avec la distance coeur-coeur
- Fig.19: Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement avec F_v
- Fig.20: Modèle de Takayanagi
- Fig.21: Confrontation des données expérimentales au modèle proposé par Perez et coll.

Le chapitre précédent a mis en évidence, sans ambiguïté, que les paramètres macroscopiques (K , K' , K_{1c} , J_{1c}) sont très sensibles à la fraction volumique de renforteurs. Cette sensibilité se manifeste par une transition brutale dans la réponse plastique des RT-PMMA, pour une fraction volumique critique donnée.

Toutefois, les données de la littérature [1- 11] suggèrent qu'il existe, dans les polymères renforcés aux chocs, une taille optimale de particule au regard de la résistance à l'endommagement du matériau.

Aussi, dans cette phase de l'étude avons nous mis à profit la possibilité de faire varier le diamètre de particule de façon importante. Nous allons tenter de cerner quelle peut être l'influence de la taille de particule sur l'aptitude du matériau à nucléer des germes de cisaillement.

I - INFLUENCE DE LA TAILLE DE PARTICULE

I - 1 - Observations

Les données de $\frac{K'}{M}$ en fonction de la fraction volumique et pour différents diamètres de renforts, sont reportées, avec leur incertitude, sur les figures 1-4 dans le cas de la matrice PMMA1, pour une déformation plastique ϵ_p de $1.5 \cdot 10^{-3}$.

On observe que fondamentalement l'allure des courbes reste indentique à celle observée dans les chapitres précédents. C'est à dire que pour toutes les tailles de latex, une transition brutale dans l'évolution du paramètre $\frac{K'}{M}$ survient pour une fraction volumique critique.

Pour mieux comprendre l'influence de la taille de particule tous les résultats ont été rassemblés sur la figure 5.

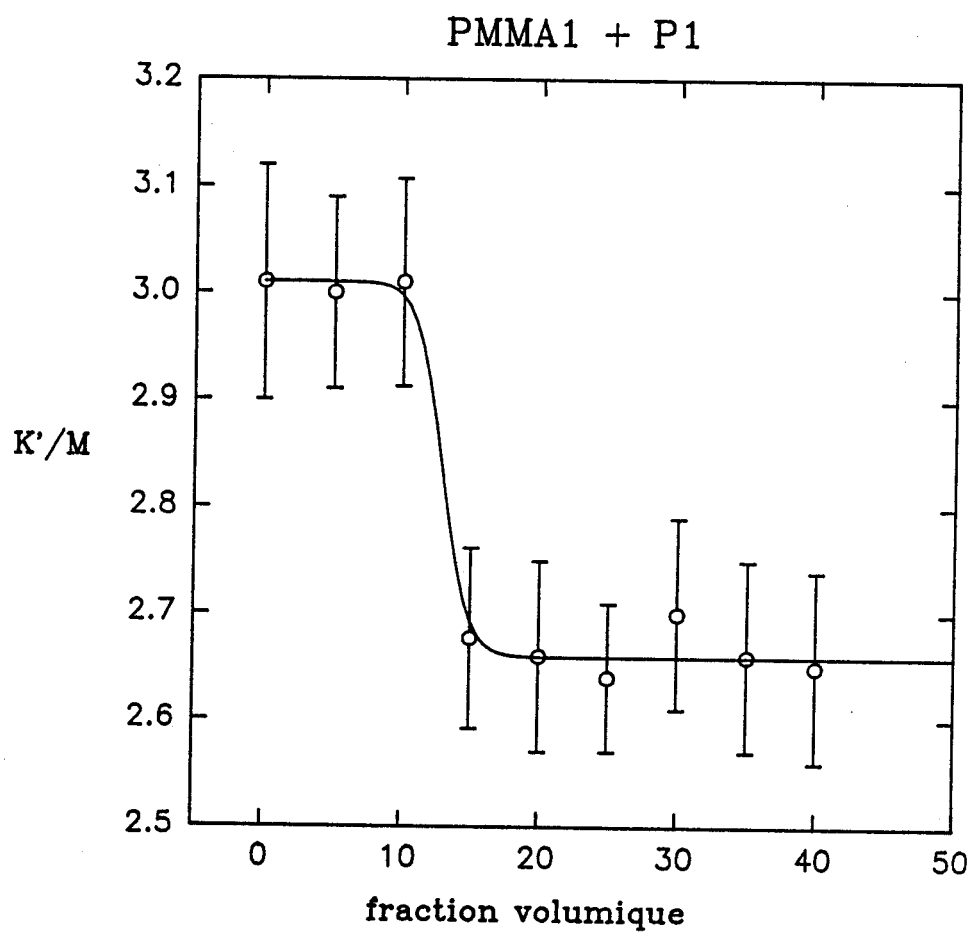


Figure 1: $\frac{K'}{M}$ (Fv) pour le renfort P1

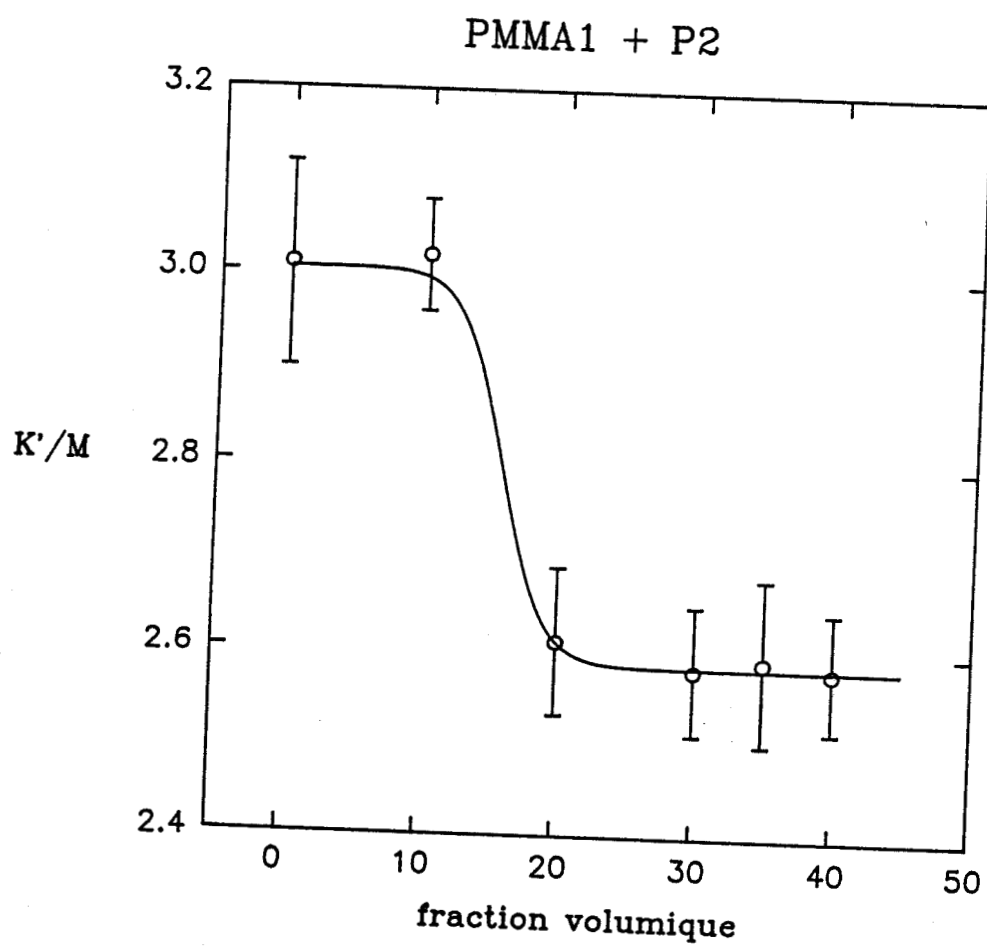


Figure 2: $\frac{K'}{M}$ (Fv) pour le renfort P2

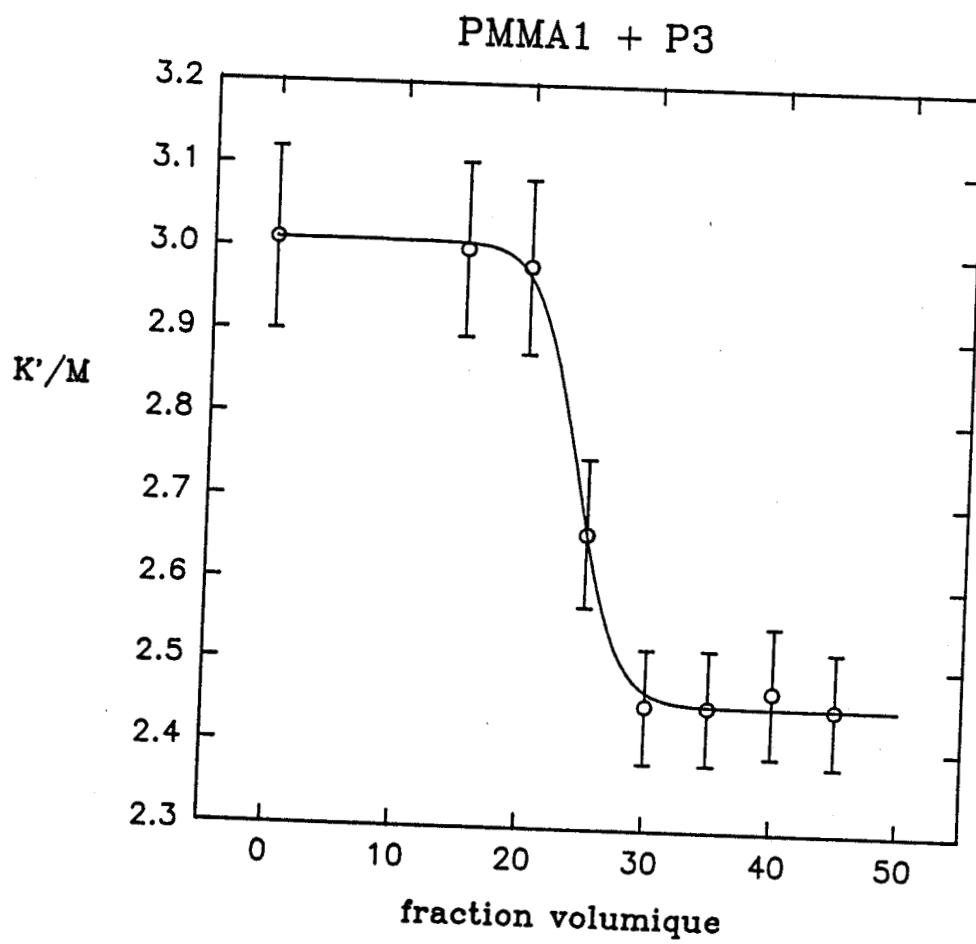


Figure 3: $\frac{K'}{M}$ (Fv) pour le renfort P3

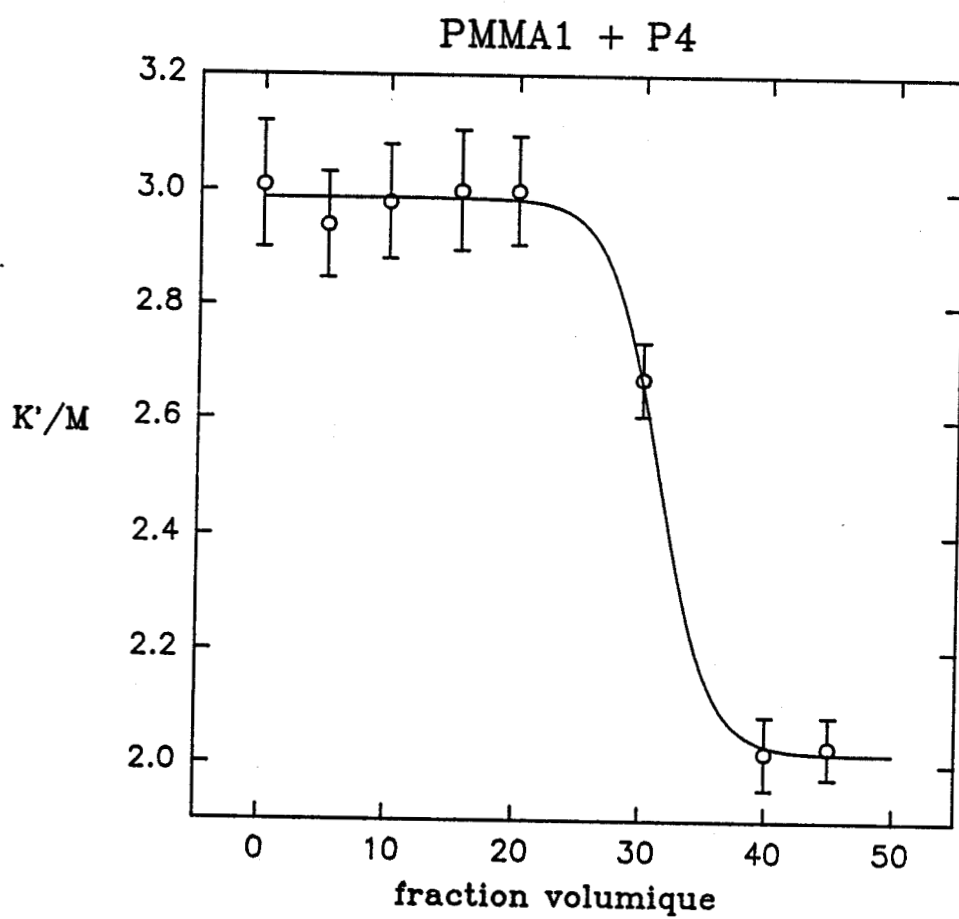


Figure 4: $\frac{K'}{M}$ (Fv) pour le renfort P4

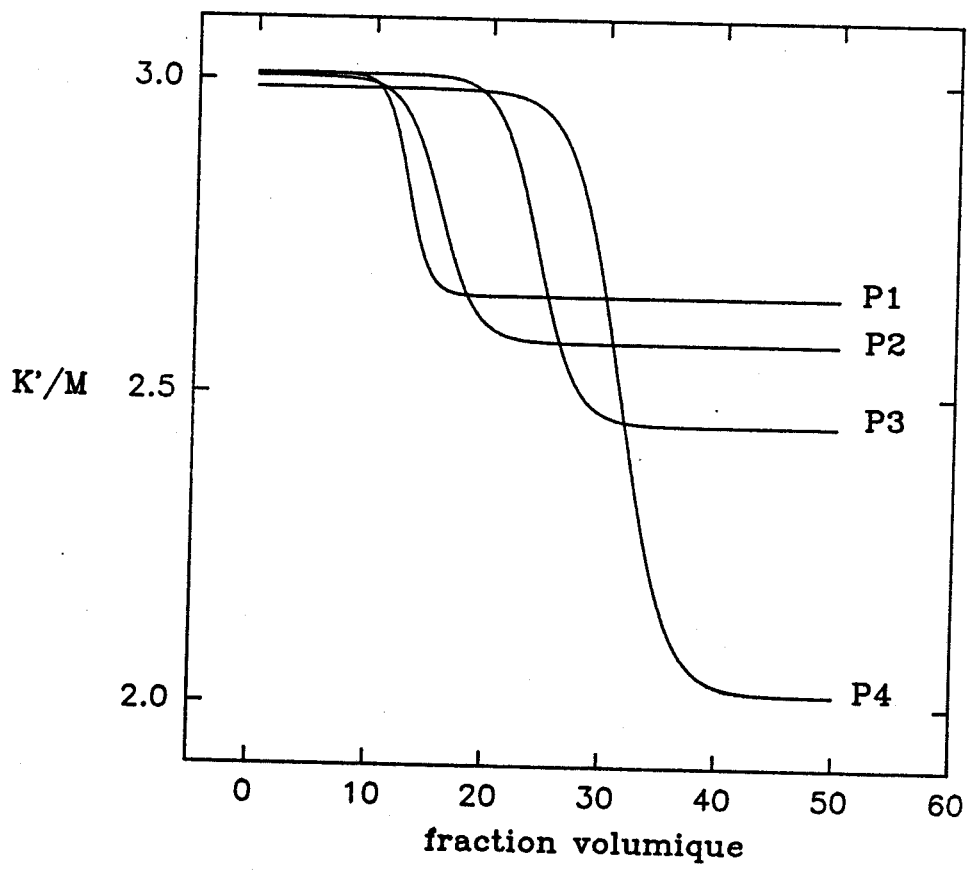


Figure 5: $\frac{K'}{M}$ (Fv) pour les différentes tailles de renfort

Plusieurs observations s'imposent:

- La fraction volumique critique observée est fonction de la taille du renforçateur:

- * 30% pour P4

- * 25% pour P3

- * 15% pour P2

- * 12% pour P1

Donc plus le diamètre de particule est important plus sa fraction volumique devra être importante pour observer une amélioration de la plasticité.

- Avant cette transition tous les matériaux sont équivalents à la matrice pure. Ainsi, la présence des particules n'a pas d'influence notable sur la plasticité du matériau dans ce domaine de fractions volumiques.

- A fort taux de renforçateur, soit après la transition, on observe une meilleure efficacité dans la nucléation des microzones cisillées pour les particules de plus gros diamètre.

Il est à noter que ces différentes remarques sont indépendantes de la déformation plastique ϵ_p , utilisée pour déterminer les valeurs de $\frac{K'}{M}$ comme peuvent le montrer les figures 6-8.

I - 2 - Discussion

Nous mettons donc en évidence deux domaines distincts dans l'influence du diamètre de particules sur la capacité des matériaux à nucléer le cisaillement.

Une première zone précédant la fraction volumique critique, où nous n'observons aucune influence de la taille de particule sur le taux de consolidation plastique. Les différents matériaux ont le même comportement que la matrice pure.

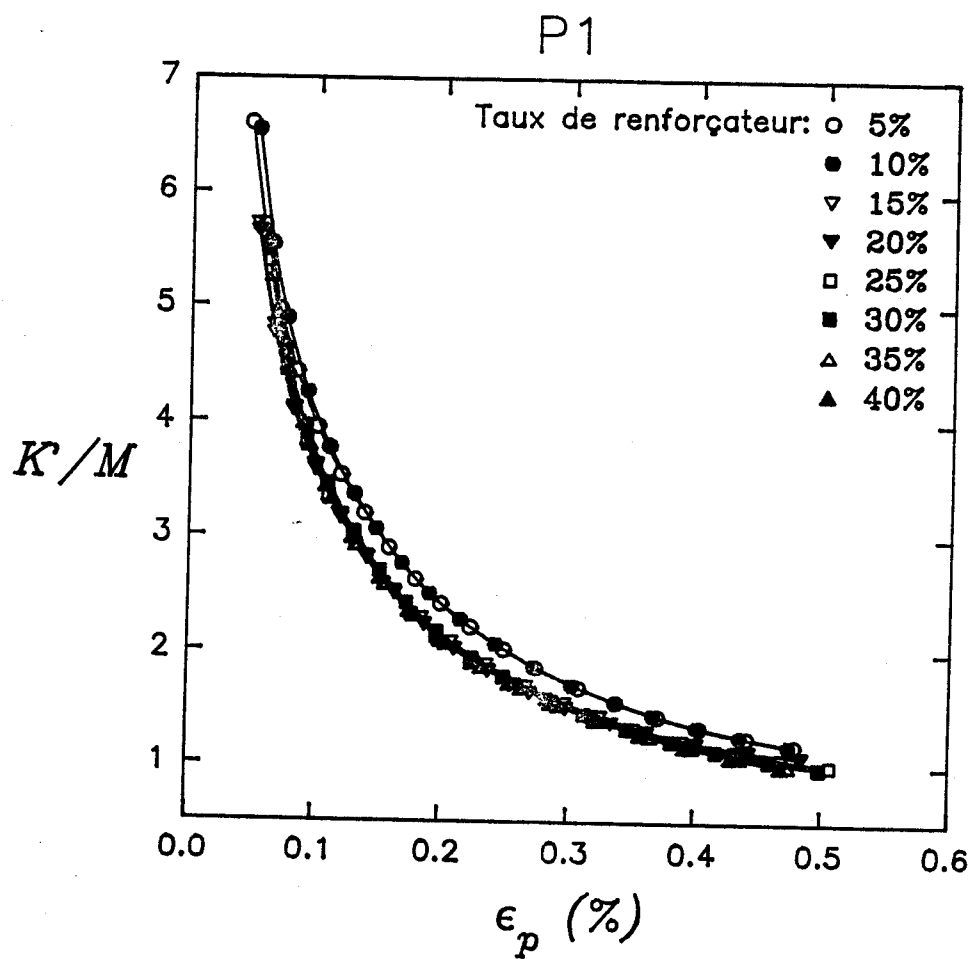


Figure 6: $\frac{K'}{M}(\epsilon_p)$ pour le renfort P1

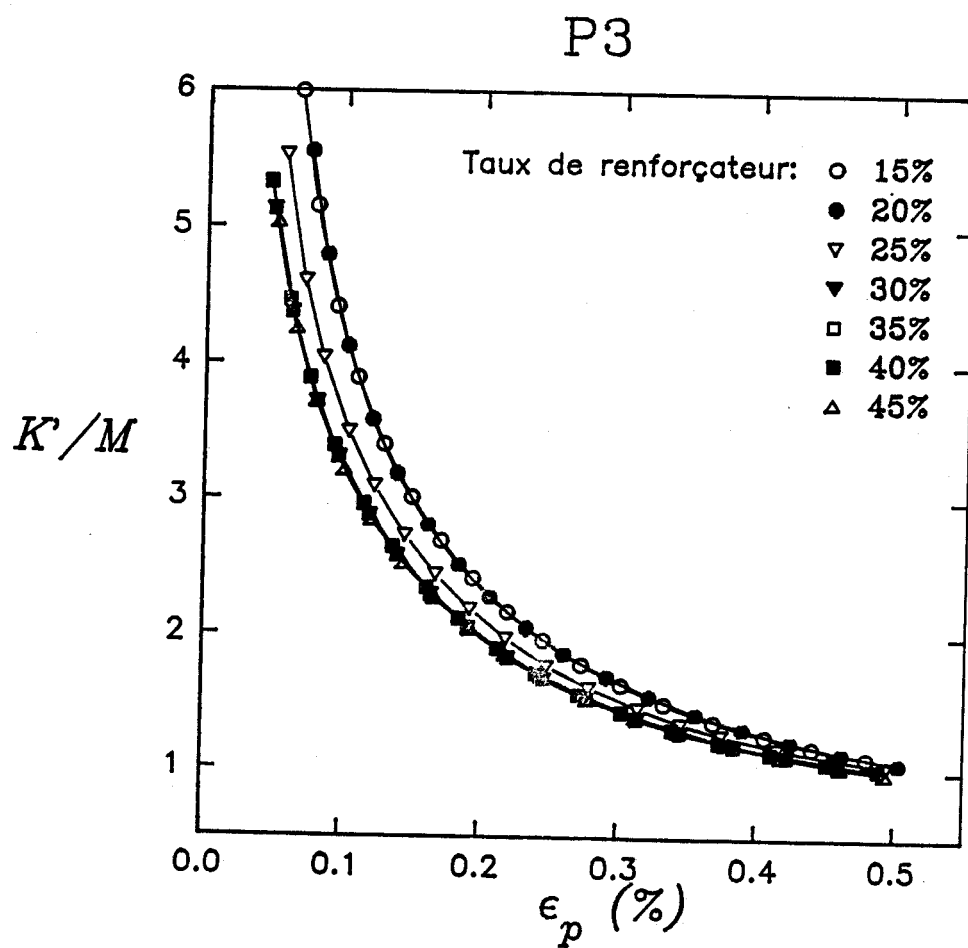


Figure 7: $\frac{K'}{M}(\epsilon_p)$ pour le renfort P3

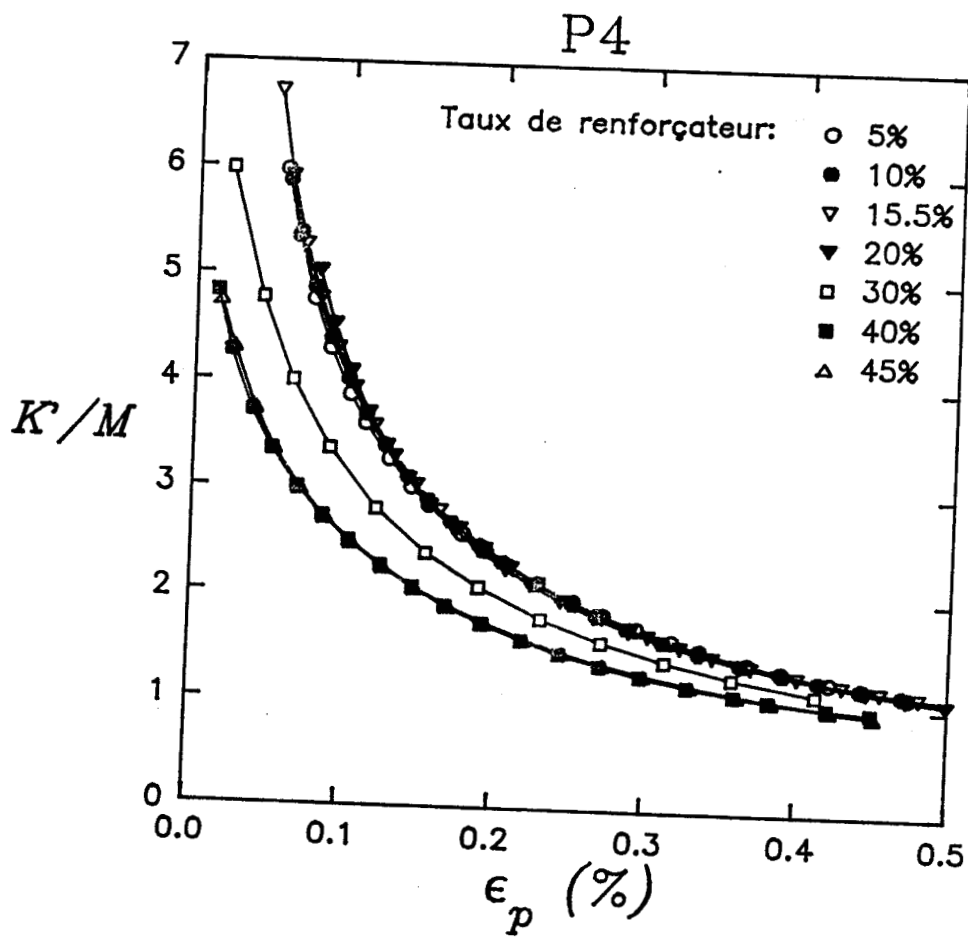


Figure 8: $\frac{K'}{M}$ (ϵ_p) pour le renfort P4

La deuxième, à fort taux de renforçateur, où le facteur de consolidation plastique apparaît comme très sensible à la taille des particules. Il semble donc, que la capacité du matériau à se déformer plastiquement est optimale pour une taille de renforçateur critique à une fraction volumique donnée.

Il est à remarquer qu'à ces forts taux de renforçateur une corrélation inverse entre ténacité et préplasticité peut encore être observée, comme le montre la figure 9 (les mesures de ténacité sont issues de [11]). La diminution de $\frac{K'}{M}$, qui traduit une amélioration dans la nucléation des microzones cisillées, correspond à une amélioration de la ténacité.

Les résultats de la littérature [5, 12-14] montrent que les faibles tailles de particules sont très efficaces comme sites de nucléation alors que les grosses particules révèlent une capacité de nucléation plus réduite de par leur nombre moins important à fraction volumique constante. Ainsi, voit-on apparaître la notion de taille optimale de particules.

Cette reconnaissance d'une taille critique dans le renforcement repose essentiellement sur la répartition du champ de contraintes autour du nodule. [15-17]. En effet, si la concentration de contrainte à la périphérie du nodule est indépendante de la taille du nodule, le volume où règne l'exaltation de contrainte croît avec la taille de particule (figures 10.a) et 10.b)). Dès que le volume de phase dispersée dépasse 10% chaque particule interagit avec ses voisines [16].

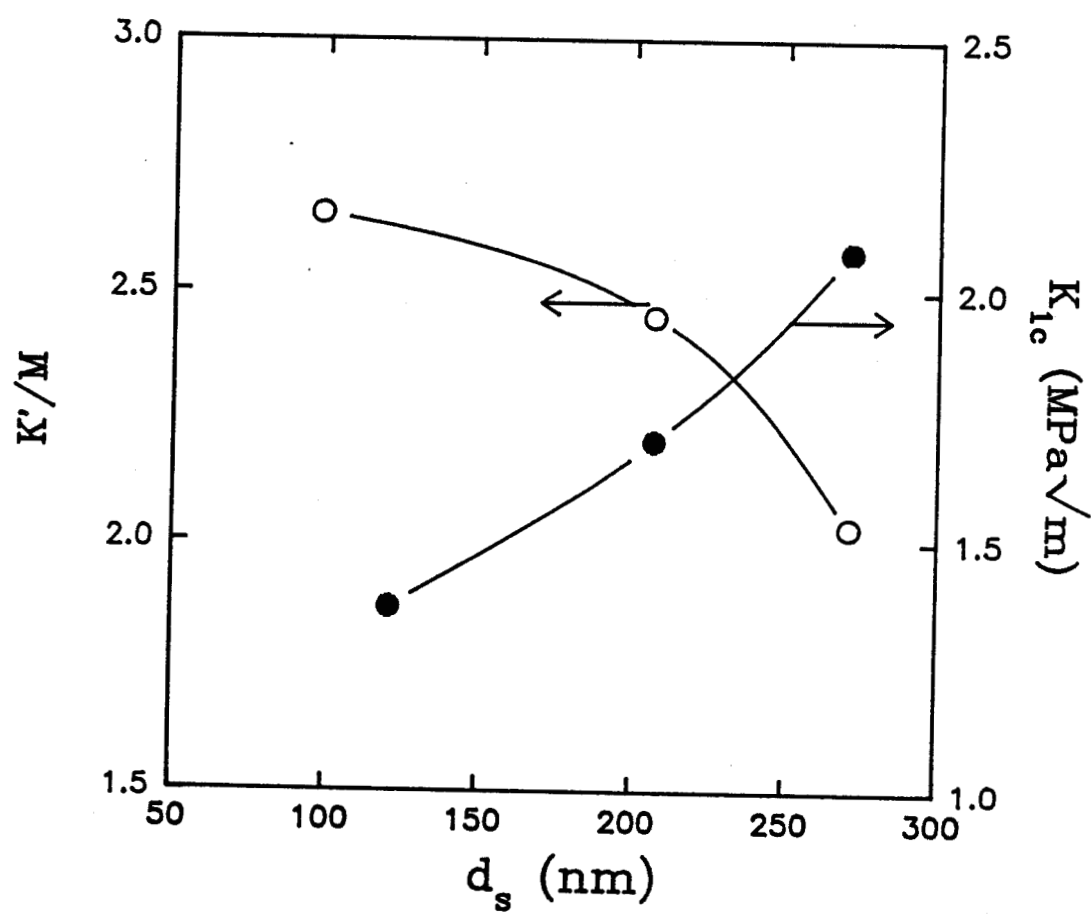


Figure 9: Corrélation $\frac{K'}{M}$ et K_{1q} pour PMMA1 à 45% de renfort

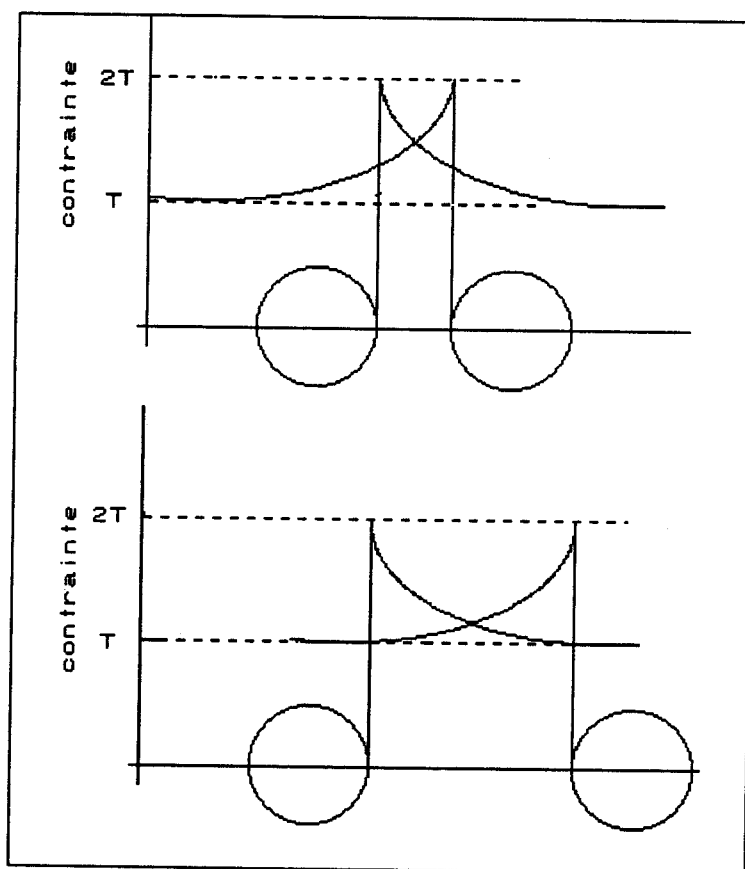


Figure 10 a): intensifications des contraintes

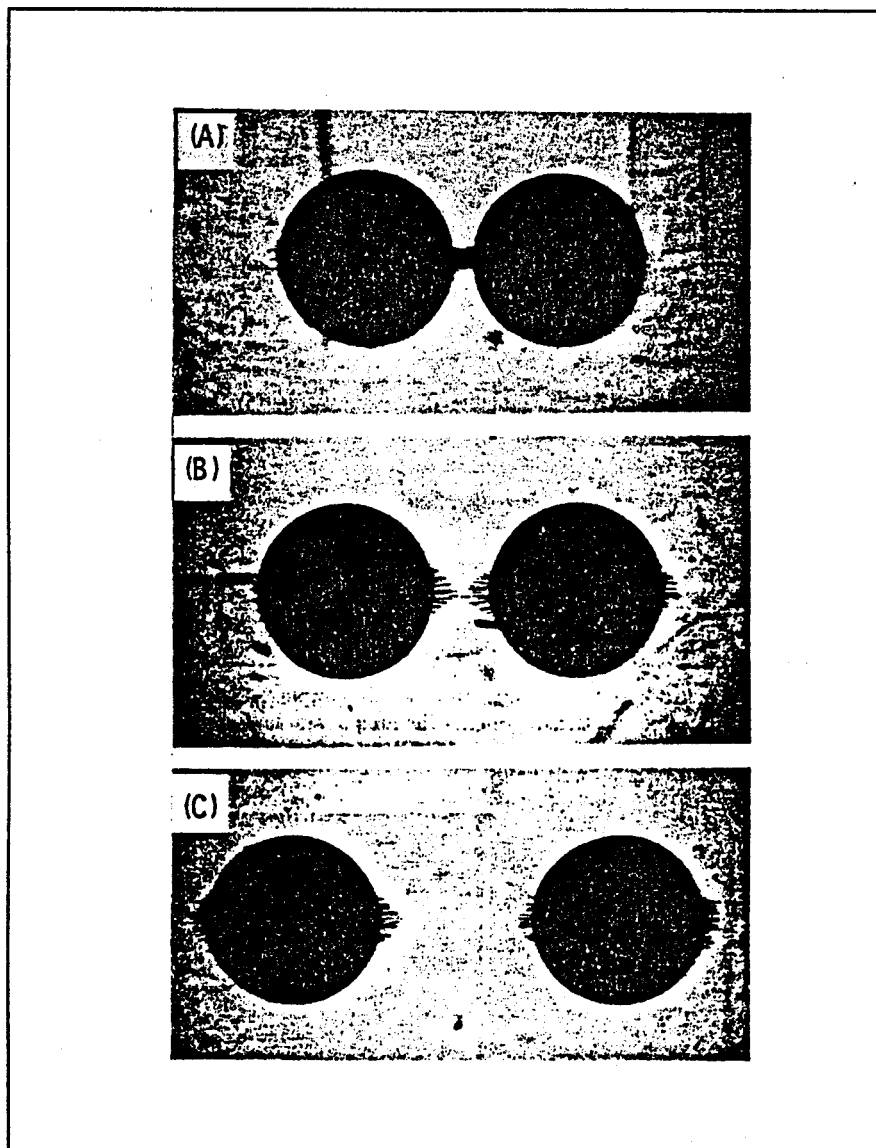


Figure 10.b) Intensification des contraintes: pour une distance supérieure au diamètre les nodules n'interagissent plus

II - ANALYSE DE LA TRANSITION

A ce stade de l'étude nous constatons donc que la nucléation des défauts de plasticité apparaît comme très sensible à la morphologie de la phase renforçatrice dans la mesure où les variations observées de $\frac{K'}{M}$ traduisent de brusques modifications de la réponse mécanique des matériaux. Nous passons d'un état de nucléation similaire à celui observé dans la matrice pure à un état de nucléation facilité par la présence de la seconde phase dispersée qui n'est plus modifiée lorsque celle-ci s'accroît de manière importante. Ces modifications de la préplasticité dépendent à la fois de la fraction volumique de la phase dispersée et de la taille des particules.

Ainsi l'existence d'une taille de particule optimale et d'une fraction volumique critique sont mis en évidence. Mais, la fraction volumique à la transition dépend de la taille de particule, elle augmente lorsque le diamètre de renforçateur croît. Donc, plus les nodules sont gros, plus une quantité importante de seconde phase sera nécessaire pour avoir un bon renforcement. Ceci indique une interdépendance de ces paramètres morphologiques sur les propriétés mécaniques des résines testées.

Le même genre d'observations a été décrit dans la littérature [7, 8, 10, 18] dans le comportement au choc de différents mélanges polymères.

Cette interdépendance peut être reflétée à l'aide d'un modèle simple.

II - 1 - Modèle proposé

Ce modèle fait intervenir un nouveau paramètre morphologique: la distance entre particules [10]. Celle-ci peut être déterminée à partir de clichés de microscopie électronique ou décrite à partir de modèles théoriques de répartitions dans l'espace suivant des réseaux simples (hexagonal compact, cubique simple ...). Ces modèles considèrent que les particules sont des sphères ayant toute la même taille.

Trois modèles principaux sont mis en avant par Wu [10] dans le cadre d'un système cubique simple:

- modèle des surfaces entre interfaces de particules:

$$d = \frac{6F_v}{A}$$

- modèle de concentration de nodules

$$d = \left(\frac{6F_v}{\pi N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

- modèle de distance interparticulaire

où A: aire d'interface par unité de volume
N: nombre de particules

Les deux premiers s'avèrent être en désaccord avec l'expérience, seul le dernier donne une très bonne approche des paramètres morphologiques critiques comme le montre la figure 11 [10]. Cette approche en terme de distance interparticulaire a été appliquée avec succès dans plusieurs cas [7, 8, 19]. Dans le cadre de notre étude, cette notion de distance interparticulaire semble aussi bien adaptée.

La distance entre les surfaces de particules est alors donnée par la relation suivante:

$$\frac{\tau}{d} = \left(\frac{\Pi}{(6F_v)} \right)^{\frac{1}{3}} - 1$$

où: d est le diamètre moyen des particules
F_v la fraction volumique de particules

Cette relation montre que τ , la distance entre particules est directement proportionnelle au diamètre moyen des particules. τ est sensible à la fraction volumique de phase dispersée F_v, mais dans de bien moindres proportions: le modèle est schématisé par la figure 12 suivante:

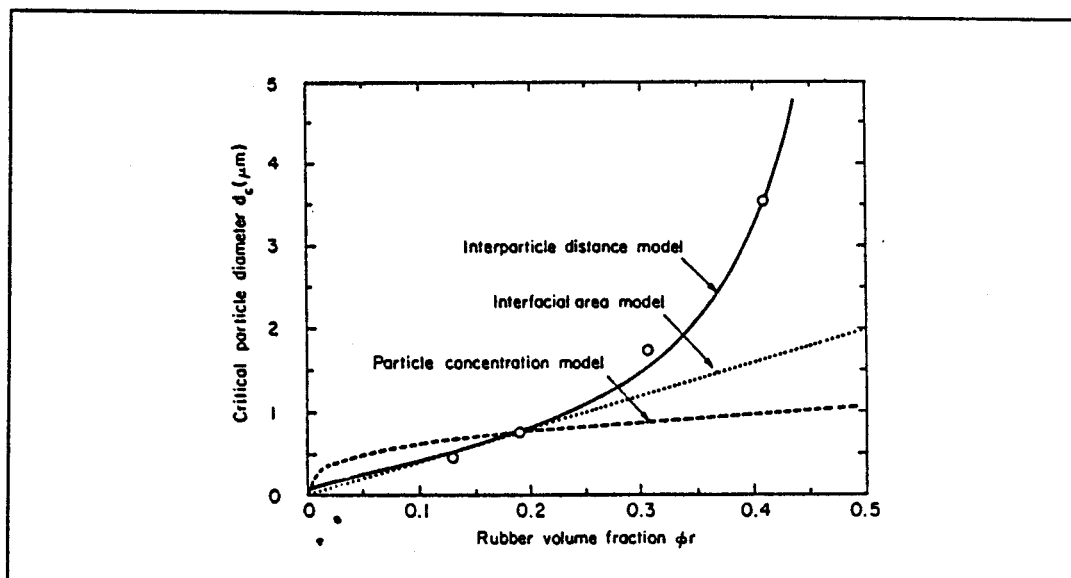


Figure 11: Validité du modèle choisi

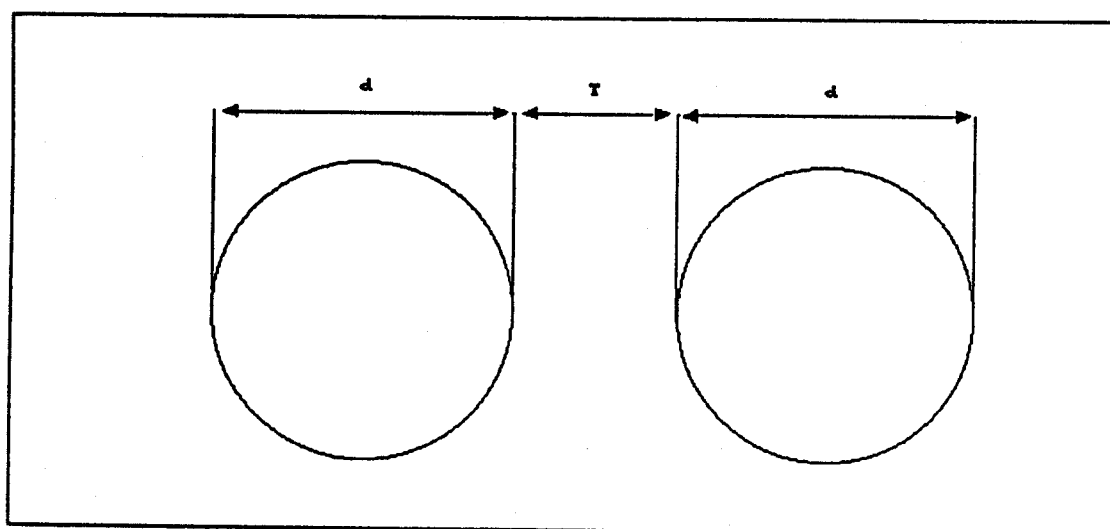


Figure 12: Modèle de distance interparticulaire

II - 2 - Application du modèle à l'analyse de la préplasticité

II - 2 - a - Un critère général de renforcement: la distance interparticulaire

La figure 13 représente l'évolution de $\frac{K'}{M}$ en fonction de la distance interparticulaire moyenne, pour le PMMA1 renforcé avec les quatre tailles de latex différentes. Nous constatons l'existence de deux régimes de germination de la plasticité. Jusqu'à une **valeur unique de τ** : τ_c , de l'ordre de 60 à 65 nanomètres, $\frac{K'}{M}$ n'évolue pas avec τ . A $\tau = \tau_c$, $\frac{K'}{M}$ augmente de façon brutale. Ceci signifie que pour une distance interparticulaire moyenne supérieure à τ_c la germination des défauts de plasticité va se faire difficilement ou tout au moins sa manifestation globale ne diffèrera pas de celle de la matrice pure, quelque soit la taille de particule. A l'inverse lorsque les particules sont proches les unes des autres, l'initiation de la plasticité est facilitée et, à la différence du cas précédent, la valeur de $\frac{K'}{M}$ est sensible à l'effet de taille de particule: plus la taille est importante plus l'aptitude à la plasticité est bonne.

Nous tenons à préciser que les valeurs de τ ont été calculées en considérant les diamètres externes des particules. Nous verrons plus loin que cette remarque à son importance quant à l'interprétation des résultats.

Enfin, il faut noter que la même observation peut être constatée en travaillant avec un modèle basé sur un empilement hexagonal des particules. Le modèle n'influe donc pas sur l'allure des courbes.

Ainsi, nous montrons que le paramètre morphologique gouvernant la nucléation des bandes de cisaillement est la distance interparticulaire.

Ces résultats sur la préplasticité des RT-PMMA peuvent être rapprochés des travaux sur les Nylons [7, 8, 18], où ce même paramètre a permis de modéliser la transition ductile fragile de ces matériaux.

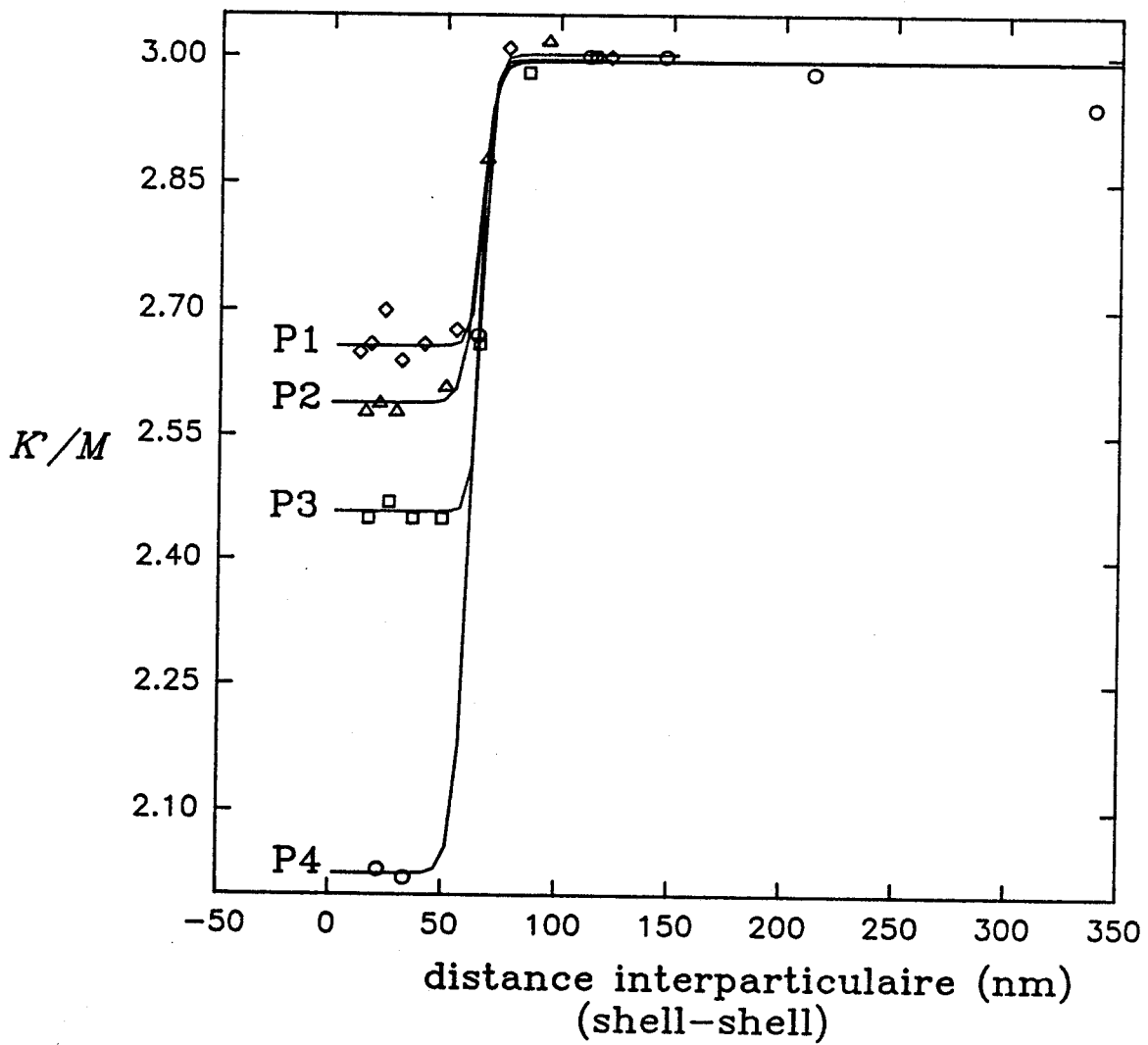


Figure 13: Evolution de $\frac{K'}{M}$ avec la distance interparticulaire

II - 2 - b - Signification physique de τ_c

Il est clair que cette distance interparticulaire critique, ainsi définie, représente une distance moyenne, même si comme c'est le cas dans les RT-PMMA la dispersité de taille de particule est réduite.

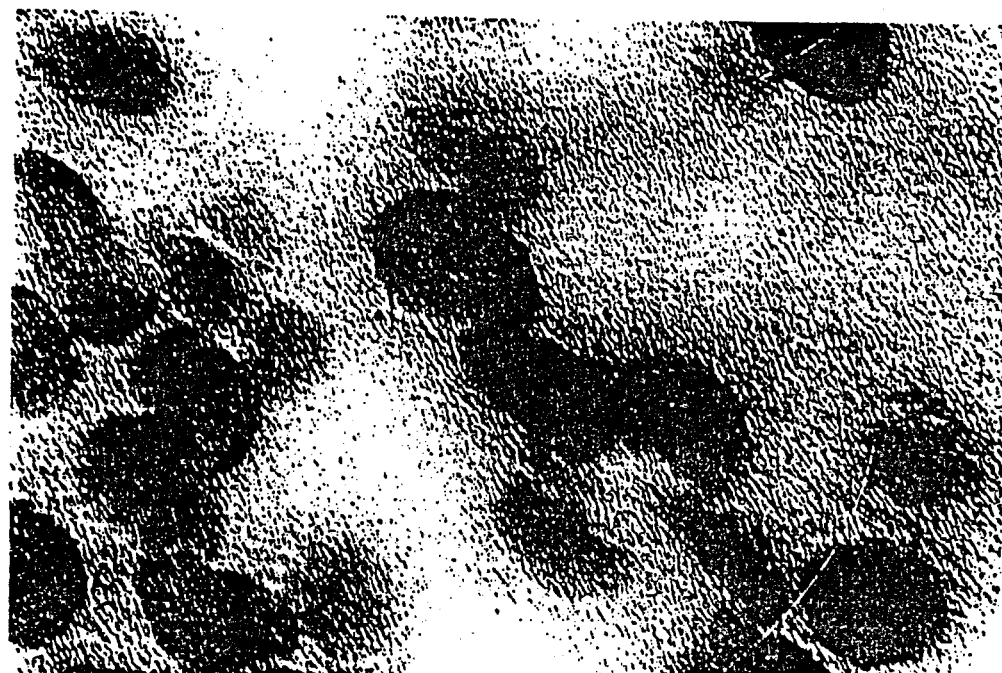
Qui plus est, cette valeur expérimentale de τ_c est excessivement petite, de l'ordre du plus petit diamètre de particule, et comparable aux dimensions des bandes de cisaillement diffuses, principal mécanisme de déformation des PMMA (Wu et Li ont montrés que ces bandes étaient formées de bandes très fines de 50 nm de largeur [20]).

Les travaux récents de Bouton-Rochelle et G'Sell [21] ont permis de mettre en évidence des mécanismes de déformation fort intéressants et pouvant apporter des réponses quant à la justification de cette distance interparticulaire de très faible valeur.

Il a été montré, à partir de micrographies électroniques réalisées sur des lames minces extraites d'échantillons déformés d'un PMMA renforcé à 40% de latex que deux modes distincts coexistent:

- une déformation diffuse mise en évidence par une forme elliptique régulière des nodules isolés.
- une déformation fortement localisée qui affecte principalement les nodules constituant des paires proches et qui leur confère des formes singulières en goutte d'eau. Cette forme particulière des nodules a été confirmée par une simulation géométrique à deux dimensions. Les figures 14 et 15 sont extraites de cette étude. La déformation concentrée dans ces zones correspond à huit fois la déformation macroscopique imposée.

Ainsi, voit-on apparaître dans cette étude une distance interparticulaire de très faible dimension (le coeur mou du nodule est de 55nm).



a)



b)

Figure 14: Exemple de formes singulières adoptées par des nodules situées dans des paires proches.

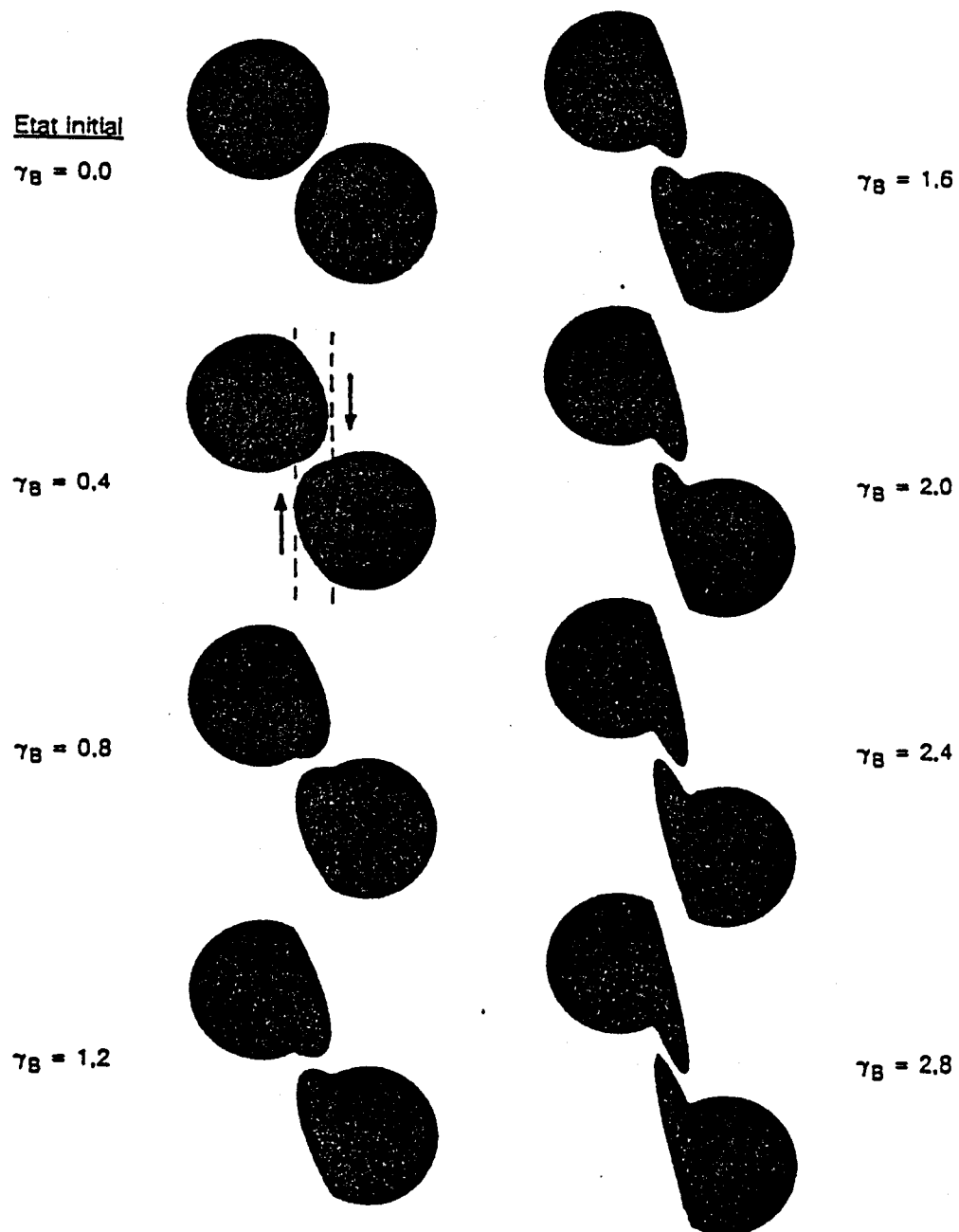


Figure 15: simulation géométrique bidimensionnelle de la localisation d'une bande de cisaillement fine entre deux nodules proches.

Wu [10] ainsi que Yee [22] suggèrent que cette distance interparticulaire critique trouve son origine dans la superposition des champs de contraintes des particules proches voisines. Celle-ci permet d'augmenter la vitesse de relaxation et ainsi les bandes de cisaillement sont formées très localement entre les particules.

Cette interprétation ne peut nous satisfaire. En effet, nous savons que bien que la concentration de contrainte à la périphérie d'un nodule soit indépendante de sa taille, le volume où règne son exaltation croît avec la taille de la particule. Ainsi doit-on s'attendre, pour une distance interparticulaire donnée, à une décroissance de la concentration de contrainte lorsque la taille de particule diminue. Cette remarque peut être mise en évidence en utilisant comme paramètre morphologique $\frac{\tau}{d}$, qui traduit mieux les phénomènes de concentration de contrainte au voisinage des nodules (figure 16).

De plus, cette proposition ne peut expliquer pourquoi cette distance interparticulaire croît avec la température (figure 17) [3]. Et les travaux de Borggreve [7] présentent des contre exemples de l'interprétation en terme de superposition de champ de contrainte dans le cas de mélanges dont la distance moyenne entre nodules est beaucoup trop grande pour que l'on puisse l'invoquer et qui présentent néanmoins un comportement ductile.

Nous pensons que la transition de comportement doit plutôt être associée à une connectivité de zones interparticulaires étroites plastiquement actives [22]. L'hypothèse de percolation peut alors s'avérer pertinente. Le chapitre suivant de ce mémoire traitera plus en détail de cette approche.

II - 2 - c - Importance de la couronne de PMMA greffé

La précédente représentation de $\frac{K'}{M}$ en fonction de la distance interparticulaire a été obtenue en calculant τ à partir du diamètre final de la particule, c'est à dire en prenant en compte la couche de PMMA greffé.

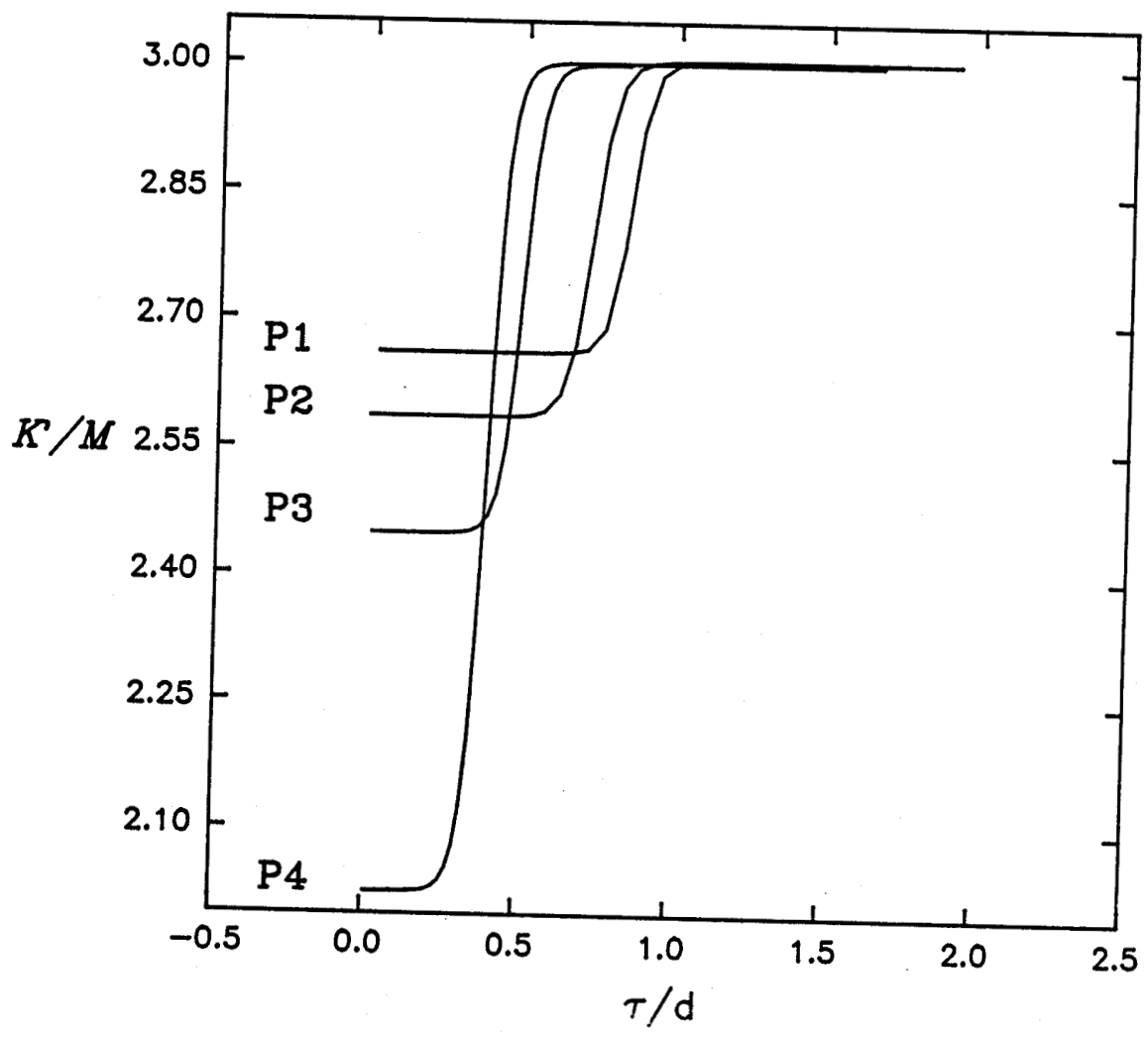


Figure 16: Evolution de $\frac{K'}{M}$ avec le paramètre $\frac{\tau}{d}$

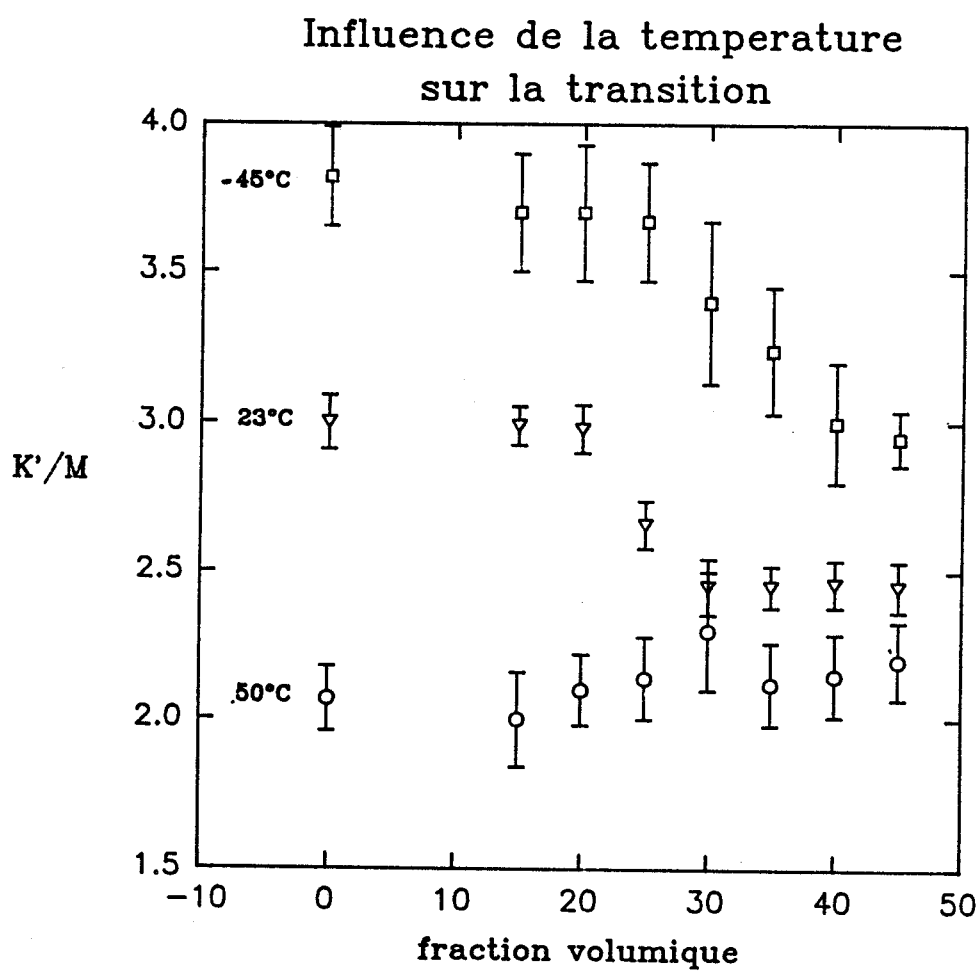


Figure 17: Influence de la température sur la transition observée

Lors de nos premiers dépouillements, cette distance était prise comme la distance entre surfaces de latex, puisqu'en microscopie électronique c'est le diamètre de latex qui est accessible. La figure 18 présente l'évolution de $\frac{K'}{M}$ en fonction de cette distance entre surfaces de latex. Celle-ci montre que la transition n'est plus obtenue pour une distance interparticulaire unique, mais pour une valeur fonction du diamètre de particule.

La couronne a donc son importance pour l'interprétation des résultats. Le même genre d'observations a pu être faite en mécanique de la rupture par Wrotecki [11,26].

Ces deux observations ne peuvent être interprétées qu'en postulant une distinction à l'échelle moléculaire entre la matrice PMMA et la couronne de PMMA greffé, et cela bien que la miscibilité entre les deux composants ne soit pas mise en doute. A l'exemple des résultats obtenus dans l'analyse de la plasticité au seuil d'écoulement par Porzucek [24], on peut émettre l'hypothèse de l'existence de mobilités moléculaires additionnelles dans l'interphase latex-matrice.

Une indication dans ce sens peut être trouvée dans les travaux de Perez [25] sur les spectres mécaniques dynamiques de ce même type de mélange. Pour aboutir à une reconstitution conforme aux données expérimentales, Perez a été amené à considérer l'existence, en surface des nodules d'élastomère, d'un terpolymère P(ABu-S-MMA) qui se serait formé en fin de polymérisation du mélange ABu et Styrène, au moment du début de polymérisation du MAM. En considérant, une composition de ce terpolymère constante à travers son épaisseur, il a réussi à reconstituer les spectres de manière tout à fait satisfaisante. Il estime ainsi l'épaisseur d'interface à environ 3 nm.

Toutefois, il est plus probable qu'il existe dans la couronne un gradient de composition du terpolymère, puisque très certainement la teneur en MAM varie de 0% coté latex à 100% coté matrice.

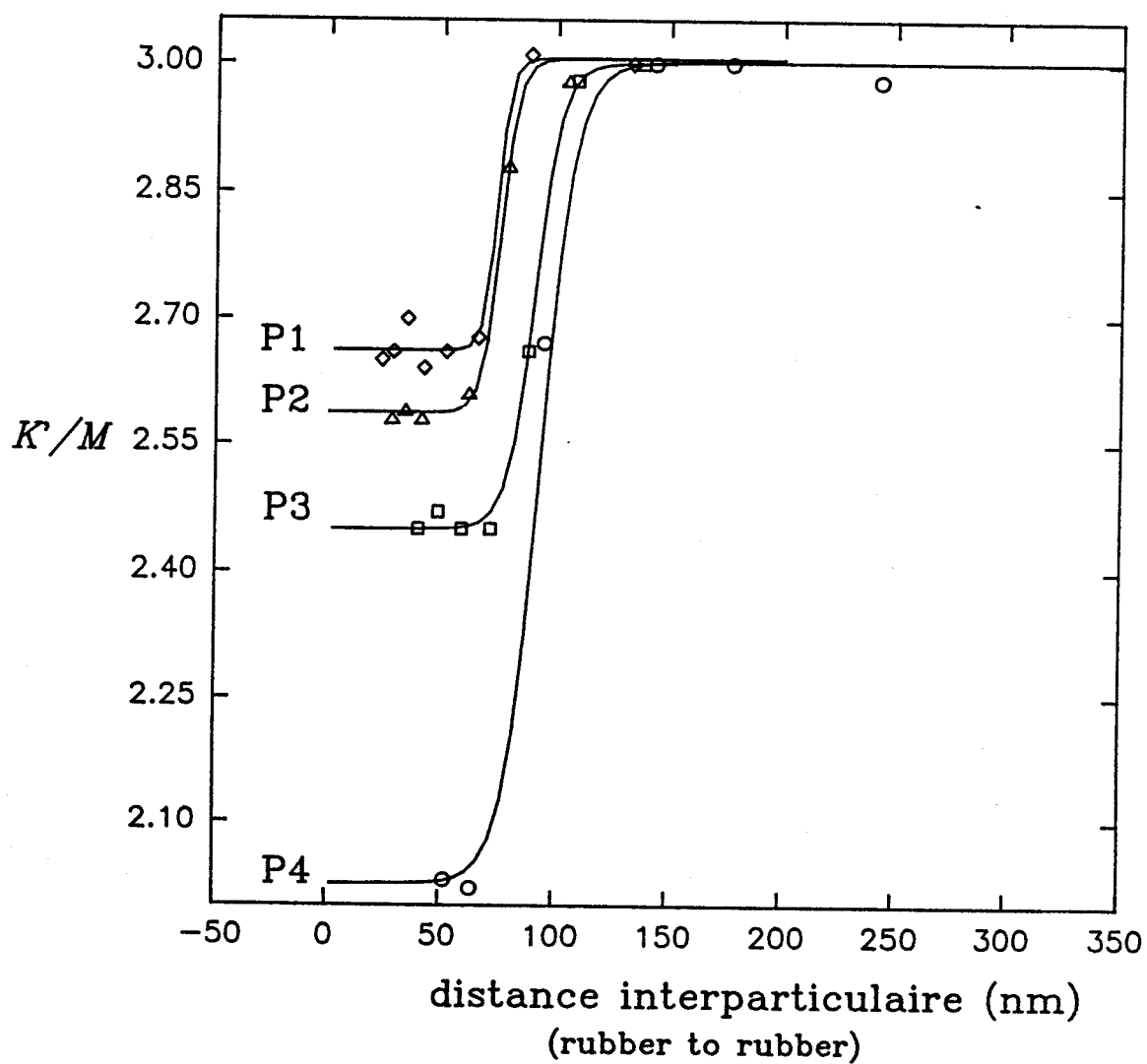


Figure 18: Evolution de $\frac{K'}{M}$ avec la distance entre surface de latex

Sous l'angle du matériau, nous privilégions donc l'interprétation en termes de mobilités moléculaires additionnelles entre nodules voisins et écartons toute notion d'overlap critique de champ de contrainte.

III - CARACTERISATION DE LA CONTRAINTE AU SEUIL D'ÉCOULEMENT

III - 1 - Les résultats

La figure 19 montre l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement avec la fraction volumique de renforçateur pour trois tailles de particules: P1, P3, P4.

- la variation observée est linéaire
- qui plus est une courbe unique permet de décrire cette évolution, et ce quelle que soit la taille des renforts.

Ces deux constatations soulignent encore, si nécessaire, l'intérêt de l'étude du stade de germination de la plasticité qui discrimine la réponse microstructurale en corrélation avec la mécanique de la rupture là où σ_y fournit une réponse indifférenciée.

Il est à noter que ce même genre de résultat a été constaté dans le cas de nylons renforcés [8] où la variation de diamètre de renfort modifie notablement le comportement au choc sans changer σ_y .

Nous ne sommes pas à présent en mesure de fournir une explication à ces observations.

III - 2 - Modélisation de la contrainte d'écoulement

S'agissant d'un milieu hétérogène, il est intéressant de tenter d'en traduire la réponse mécanique à partir des caractéristiques de ses constituants élémentaires.

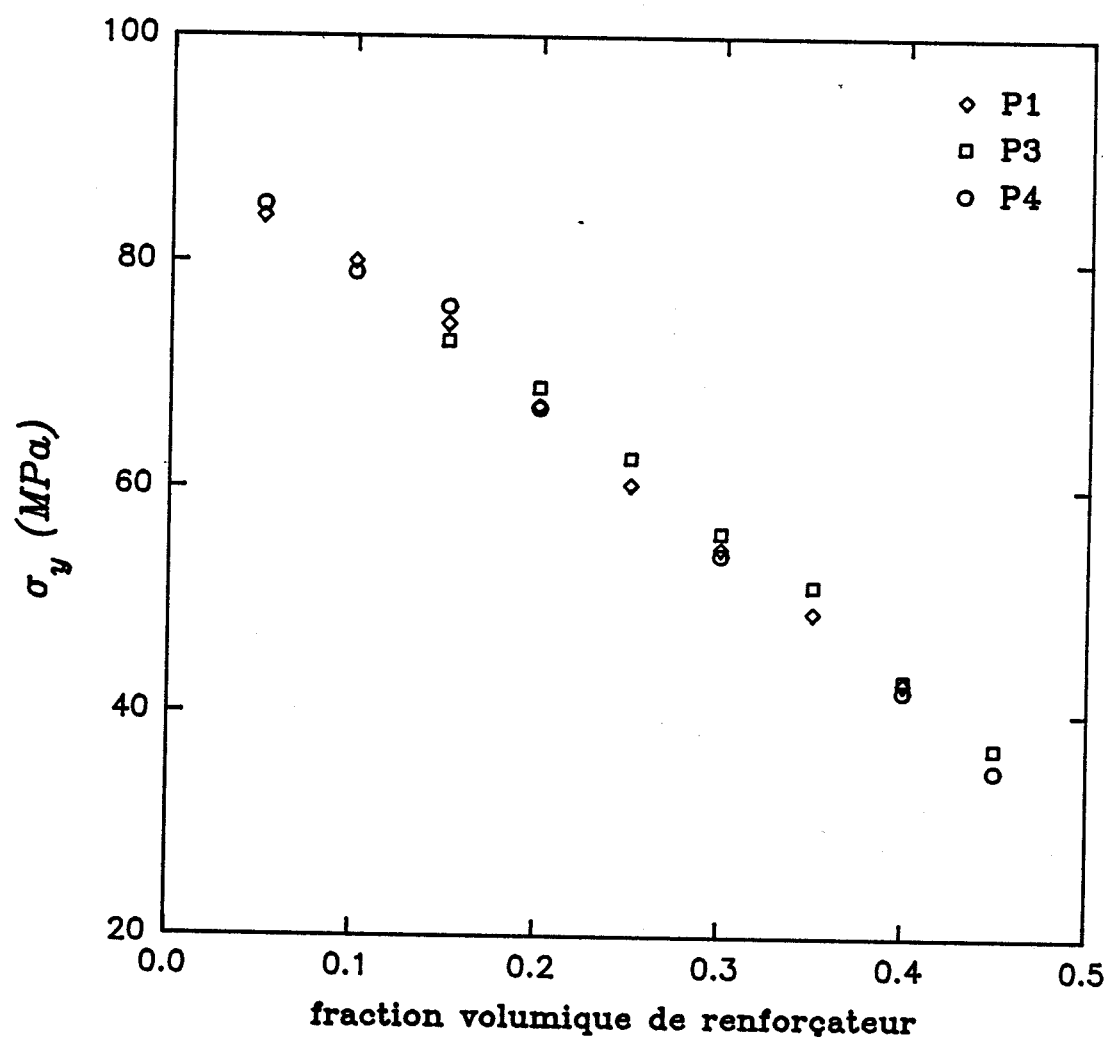


Figure 19: Evolution de σ_y avec la fraction volumique

Diverses associations ont été proposées dans la littérature. Une revue détaillée en est donnée dans les travaux de thèse de C. Jourdan [27].

J. Perez et collaborateurs [25] ont proposé récemment de rendre compte des propriétés indépendantes de la déformation (module, contrainte au seuil d'écoulement) par une association classique de type série-parallèle de la matrice et du latex. Le modèle est représenté par la figure 20

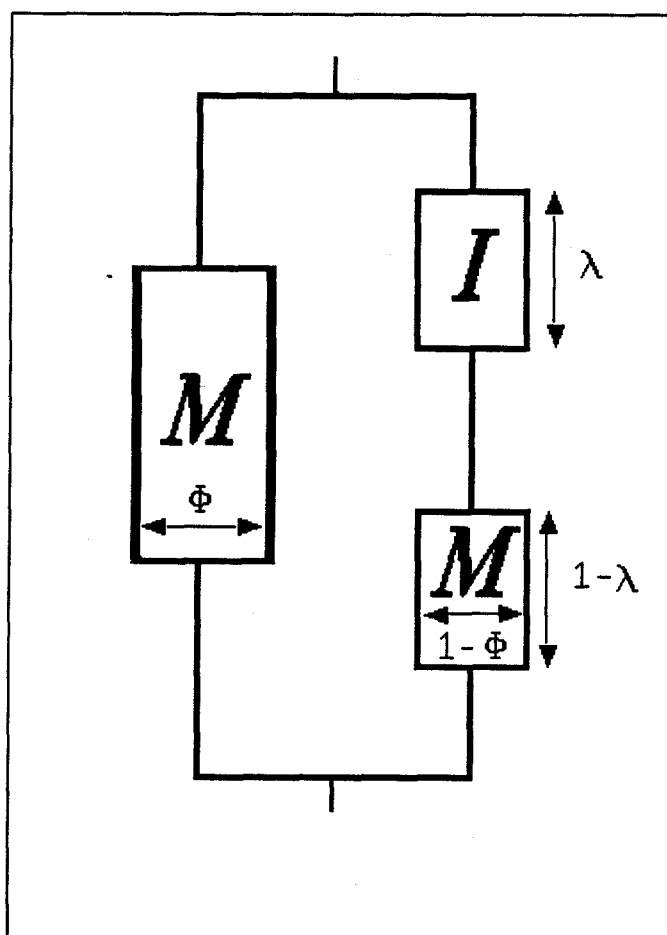


Figure 20: modèle de Takayanagi [28]

Les paramètres ajustables λ et Φ n'ont pas de sens physique. L'un d'eux peut être éliminé en remarquant que si $(1 - f)$ est la fraction d'élastomère

$$\lambda = \frac{1 - f}{1 - \Phi}$$

L'originalité du modèle de Perez réside dans l'élimination du dernier paramètre ajustable Φ en considérant que Φ représente la fraction de matrice qui assure la rigidité du mélange. Si l'on introduit la notion de percolation de lien, l'ossature rigide disparaît ($\Phi = 0$) lorsque la fraction totale de matrice f devient inférieure à une fraction critique $f_c \sim 0.25$. Au voisinage de la fraction critique Φ peut être mis sous la forme:

$$\Phi = f \left[\frac{(f - f_c)}{(1 - f_c)} \right]^\beta$$

où l'exposant critique β vaut 0.44, eu égard à la dimensionalité 3 du réseau.

Le rapport $\frac{\sigma_{\text{mélange}}}{\sigma_{\text{matrice}}}$ est alors décrit par l'expression suivante, où σ_1 caractérise le renfort

$$\frac{\sigma_{\text{mél}}}{\sigma_M} = \frac{\Phi(1-f)\sigma_M + (1 + \Phi f - 2\Phi)\sigma_1}{(1-f)\sigma_M + (f - \Phi)\sigma_1}$$

Le tracé de la figure 21 montre le bon accord entre nos données réduites et la courbe théorique.

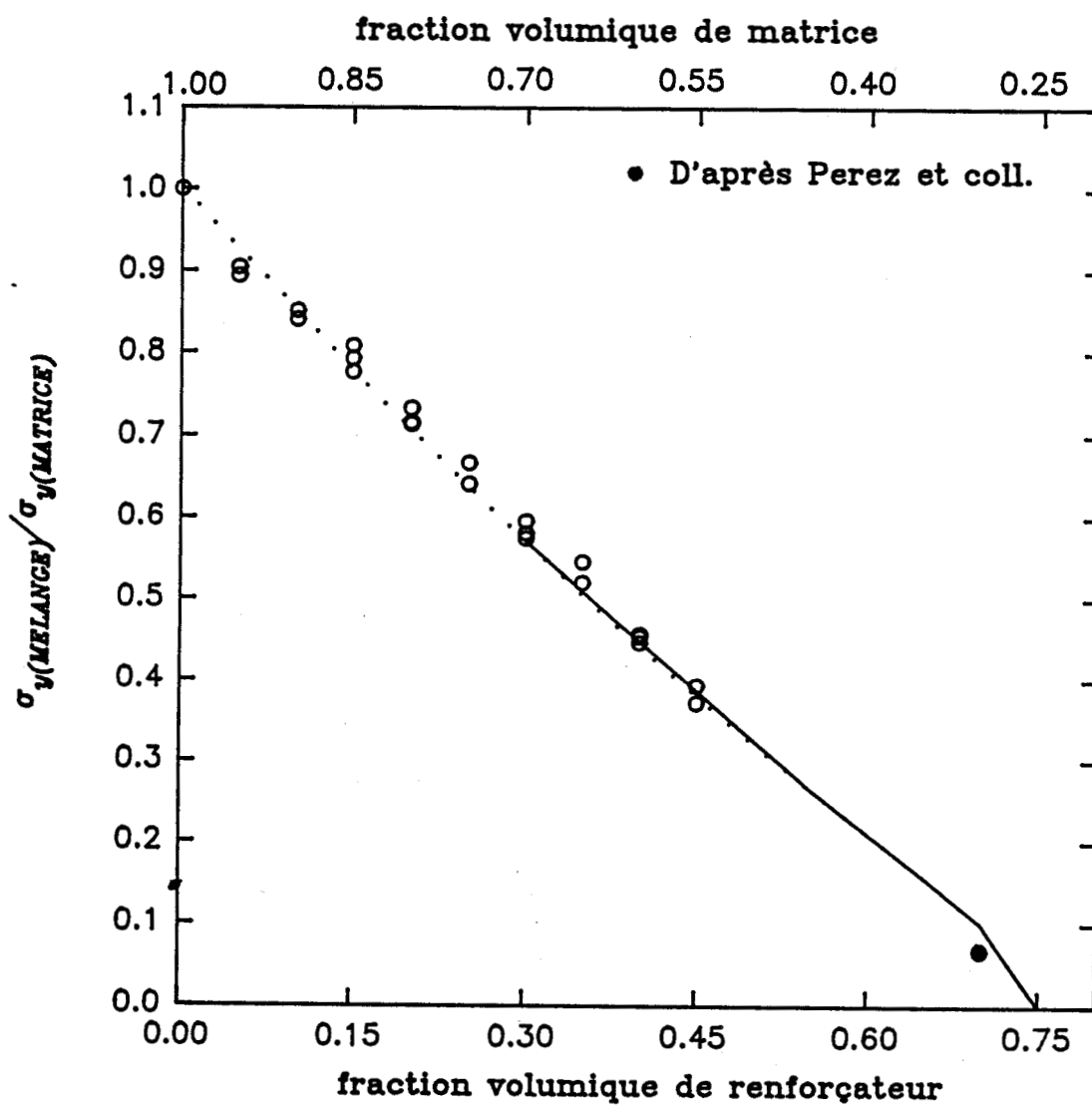


Figure 21: Confrontation des données expérimentales au modèle proposé par Perez et collaborateurs

En résumé du chapitre IV

L'augmentation de la taille de particule a pour effet de décaler les transitions de $\frac{K'}{M}$ (F_v).

L'accroissement de la nucléation de zones cisillées est maximum pour les particules de plus gros diamètre testées lorsque l'on se situe à des fractions volumiques supérieures à la valeur critique. Avant cette valeur tous les matériaux ont une plasticité équivalente à la matrice pure.

Nous mettons en évidence que le paramètre morphologique gouvernant la nucléation des bandes de cisaillement est la distance interparticulaire.

La transition de comportement est à associer à une connectivité de zones interparticulaires étroites plastiquement actives.

Nous privilégions, sous l'angle du matériau, l'interprétation en termes de mobilités moléculaires additionnelles entre nodules voisins et écartons toute notion de recouvrement critique de champ de contrainte.

La taille des particules n'a pas d'effet sur la contrainte au seuil d'écoulement. La réponse du mélange peut être décrite à partir de celle de ses constituants sur la base du modèle physique d'association proposé par Perez.

IV - BIBLIOGRAPHIE

1. Kunz-Douglass S., Beaumont P.W.R., Ashby M.F.:
J. Mat. Sci., **15**, 1980, 1109
2. Bucknall C.B., Davis P., Partidge K.:
J. Mat. Sci., **22**, 1987, 1341
3. Bucknall C.B.
Makromol. Chem. Macromol. Symp., **20/21**, 1988, 425
4. Jang B.Z., Uhluman D.R., Vander-Sande J.B.:
Polym. Eng. Sci., **25**, 1985, 643
5. Sultan J.N., McGarry F.J.:
Polym. Eng. Sci., **13**, 1973, 29
6. Hobbs S.Y., Boop R.C., Watkins V.H.:
Polym. Eng. Sci., **23**, 1983, 380
7. Borggreve R.J.M., Gaymans R.J., Shuijjer J., Ingen Housz:
Polymer, **28**, 1987, 1489
8. Borggreve R.J.M., Gaymans R.J.:
Makromol. Chem. Macromol. Symp., **16**, 1988, 195
9. Wu S.:
Polym. Eng. Sci., **30**, 1990, 753
10. Wu S.
Polymer, **26**, 1985, 1855
11. Wrotecki C., Heim P., Gaillard P.:
Polym. Eng. Sci., **31**, 1991, 213
12. Bucknall C.B., Clayton D., Keast W.E.:
J. Mat. Sci., **7**, 1972, 1443

13. Donald A.M., Kramer E.J.:
J. Appl. Pol. Sci., **27**, 1982, 3729
14. Cigna G., Matarrese S., Bigliome G.F.:
J. of Applied Sci., **20**, 1976, 2285
15. Goodier J.N.:
J. Appl. Mech., **55**, 1933, 39
16. Matsuo M., Tsuey T. Wang, Kwei T.K.:
J. of Polym. Sci., Part A-2, **10**, 1972, 1085
17. Broutman L.H., Panizza G.:
Int. J. Pol. Mat., **1**, 1971, 95
18. Wu S.:
J. of Appl. Pol. Sci., **35**, 1988, 549
19. Grocela T.A., Nauman E.B.
Computational Pol. Sci., **1**, 1991, 123
20. Wu J.B.C., Li J.C.M.:
J. of Mat. Sci., **11**, 1976, 434
21. Bouton-Rochelle C.
Doctorat en Science et Génie des Matériaux de l'INPL Nancy,
1991
22. Sjoerdsma S.D.
Polym. Comm., **30**, 1989, 106
23. Yee A.F., Pearson R.A.:
J. Mat. Sci., **21**, 1986, 2462
24. Porzucek K.:
Doctorat en Spécialité Sciences des Matériaux, Université des
Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 1988

25. Ouali N., Cavallé J.Y., Perez J.
Plastics Rubb. Process. Appl., **16**, 1991, 55
26. Wrotecki C., Heim P., Gaillard P.
Communication interne
27. C. Jourdan:
Doctorat en Génie des Matériaux, INSA Lyon, 1987
28. Uemara S., Takayanagi M.:
J. Appl. Polym. Sci., 1966, **10**, 113

Chapitre 5

**Interprétation du phénomène de plasticité:
le concept de percolation de zones plastiquement actives**

Figures du chapitre V	128
I - INTRODUCTION A LA PERCOLATION.....	129
I - 1 - Seuil de percolation.....	129
I - 2 - Exposants critiques universels	131
II - MODELE DE SJOERDSMA	132
II - 1 - Origine de la transition ductile fragile	132
II - 2 - Le modèle	134
II - 3 - Application au renforcement des polymères chocs	136
II - 3 - a - Aux résultats de Wu [8]	136
II - 3 - b - A la préplasticité.....	137
III - LE MODELE DE WU ET MARGOLINA	138
III - 1 - Le modèle de percolation.....	138
III - 2 - Application à la préplasticité.....	140
III - 3 - Influence de la matrice.....	145
IV - BLBLOGRAPHIE.....	149

Figures du chapitre V

- Fig.1: Mise en évidence du seuil de percolation
- Fig.2: Modèle de Sjoerdsma
- Fig.3: Représentation de la zone plastique
- Fig.4: Apparition de la zone cisailée dans la matrice
- Fig.5: Modèle de la zone d'influence proposé par Margolina et Wu
- Fig.6: Evolution de la variable réduite avec la fraction de zone d'influence
- Fig.7: $\Phi_{sc} \left(\frac{d}{S} \right)$
- Fig.8: Détermination de β pour la matrice PMMA1
- Fig.9: Evolution de $\frac{K'}{M} (\tau)$ pour la matrice PMMA3 renforcée par P3
- Fig.10: Nouvelle valeur de β en considérant la matrice PMM3

I - INTRODUCTION A LA PERCOLATION

La percolation a été introduite dans une publication de Broadbent et Hammersley en 1957 [1]. Elle est maintenant largement utilisée dans une grande variété de situations, plus particulièrement sur les matériaux hétérogènes, et évoque la notion de diffusion dans un milieu aléatoire partiellement interconnecté (tel qu'un milieu poreux: l'eau percole à travers le café moulu du percolateur!).

La description mathématique de la percolation met l'accent sur la notion de seuil ou de valeur critique d'un paramètre décrivant la connectivité: c'est le caractère original de la percolation.

La transition de percolation, associée à ce seuil, s'apparente à une transition de phase du deuxième ordre. Comme les transitions de phases la percolation est un phénomène coopératif, c'est à dire dû aux interactions mutuelles d'un nombre important de particules, plutôt qu'à l'action individuelle de chacune d'elle. Un grand nombre d'éléments interagissent les uns avec les autres pour produire un changement brutal. L'interaction est représentée par la connexion entre liaisons ou entre sites voisins. Le changement brutal correspond à l'apparition d'un amas de sites connectés, suffisamment grand pour traverser le réseau de part en part.

L'intérêt qui est porté à la théorie de la percolation est justifié par le fait qu'il s'agit d'un concept unificateur permettant d'établir des liens entre des phénomènes physiques dans des systèmes désordonnés très différents [2].

I - 1 - Seuil de percolation

Ainsi, il existe une fraction bien déterminée, F_c , appelée seuil de percolation qui sépare deux types de 'géométries' différentes. Pour un pourcentage inférieur à F_c le matériau est morcelé en amas disjoints les uns des autres et il est impossible de trouver un chemin continu permettant de passer d'un bord à l'autre. Par contre pour F supérieure à F_c , on peut toujours trouver un tel chemin continu (figure 1). L'existence de ce seuil où se produit la transition d'un type de régime à l'autre est une des

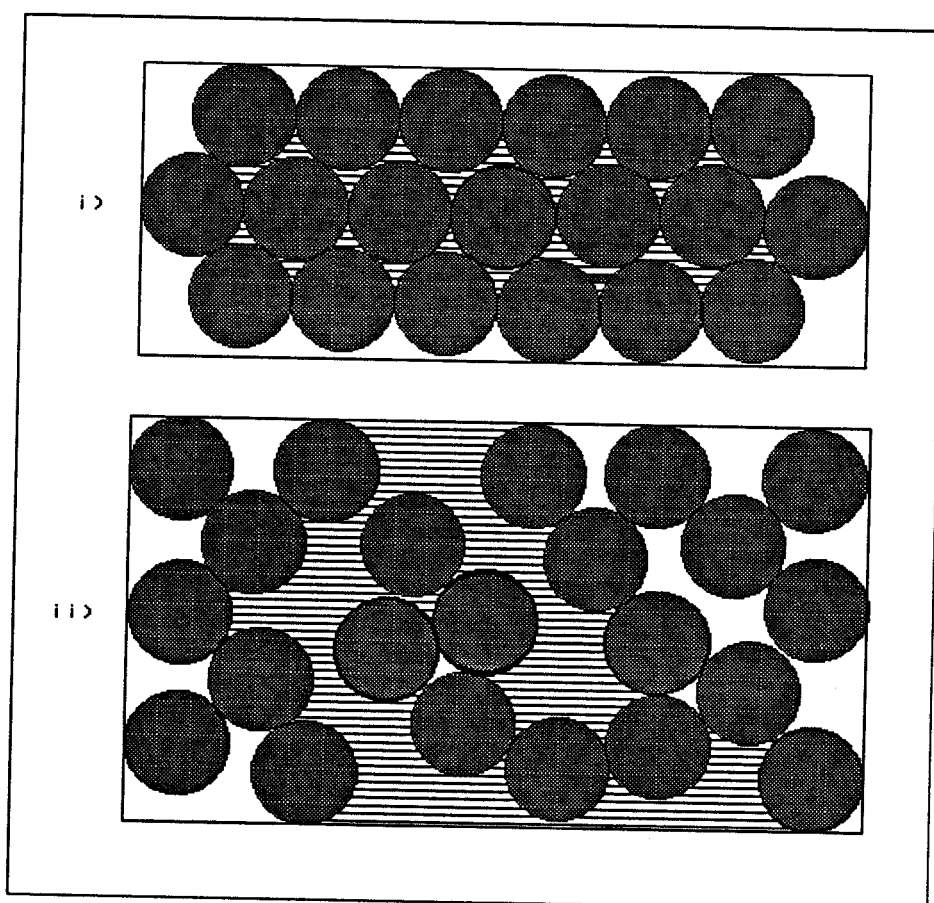


Figure 1: Mise en évidence du seuil de percolation

i) $F < F_c$

ii) $F > F_c$

caractéristiques de la percolation. Pour les réseaux de grande taille, cette transition de percolation s'observe toujours à la même valeur.

Le calcul exact du seuil de percolation n'est possible que dans un certain nombre de cas particuliers simples. Toutefois, la simulation numérique a permis d'approcher les valeurs de seuil pour les cas plus complexes. Les seuils de percolation pour quelques réseaux usuels sont reportés dans le tableau suivant extrait de [4]:

réseau	percolation de sites	percolation de liens
nid d'abeille	0.6962	0.65271
Carré	0.59275	0.5
Triangulaire	0.5	0.34719
Diamant	0.428	0.388
Cubique simple	0.3117	0.1492
BCC	0.245	0.1785
FCC	0.198	0.199

I - 2 - Exposants critiques universels

Au voisinage du seuil de percolation, un certain nombre de grandeurs caractérisant les amas (leur répartition en fonction de leur taille...) suivent une loi puissance en fonction du paramètre: $(F-F_c)$, représentant l'écart à la concentration critique. Les exposants de ces lois d'échelle, appelés exposants critiques, sont des exposants universels, c'est à dire qu'ils ne dépendent que de la dimension euclidienne du réseau envisagé et non de ce réseau lui-même. Ainsi, tous les problèmes de percolation à deux dimensions forment une famille unique, ceux à trois dimensions une autre. Les principaux exposants critiques pour les dimensions deux et trois sont donnés dans le tableau suivant d'après [4]:

exposant	dimension 2	dimension 3
α : nombre total d'amas	-2/3	-0.6
β : amas infini	5/36	0.44 -
γ : taille moyenne des amas finis	43/18	1.8
ν : longueur de corrélation	4/3	0.88
μ : conductivité	1.3	2.0

Cette propriété d'invariance par changement d'échelle signifie que l'effet de la géométrie locale du réseau est peu important, puisqu'on retrouve cette géométrie statistiquement identique à elle-même à toutes les échelles, on voit apparaître la notion d'ensemble fractal.

Après ces quelques rappels sur la notion de percolation, on se rend facilement compte que le comportement des polymères renforcés chocs rentre tout à fait dans les concepts de cette approche: matériaux hétérogènes présentant un seuil bien défini qui sépare deux domaines distincts de propriétés mécaniques que ce soit pour la transition ductile fragile [5, 6, 7] ou pour notre étude de la transition plasticité difficile-plasticité aisée. Ces transitions pourraient être associées à une connectivité de zones interparticulaires actives vis à vis de la propriété considérée.

Aussi, certains auteurs ont-ils tentés d'utiliser cette approche pour modéliser le comportement des polymères renforcés.

II - MODELE DE SJOERDSMA

II - 1 - Origine de la transition ductile fragile

La transition ductile fragile observée dans le cas des Nylons [8] est abordée en termes de distribution des zones plastiques actives dans le matériau.

Partant de l'existence d'une concentration de contrainte au voisinage des particules, Sjoerdsma postule que dans les zones à hautes teneurs en renforteurs le recouvrement des champs de contraintes autorise un franchissement local du seuil d'écoulement dans le ligament de matrice.

Cette idée est confirmée expérimentalement pour le crazing par Matsuo [9] et utilisée avec succès pour expliquer l'influence de la fraction volumique de latex sur le comportement en contrainte déformation des polystyrènes chocs [10]. Ce concept a aussi été invoqué pour comprendre l'influence de la fraction volumique et de la taille des particules dans le cas de matériaux se déformant plastiquement par bandes de cisaillement [11].

Sjoerdsma se fonde sur cette approche pour rendre compte de la transition ductile fragile.

Dans sa modélisation il envisage d'observer le comportement du matériau en tête de fissure (à partir de son domaine ductile) afin de définir le mécanisme de connectivité mis en jeu lors de la transition. La concentration de latex est suffisante pour assurer une superposition de champs de contraintes importante dans toute la zone considérée, et par là même garantir le développement d'une zone plastique homogène en tête de fissure (figure 2.a). C'est la taille maximale de cette zone qui va déterminer le renforcement du matériau.

Maintenant, si l'on diminue la fraction volumique de renforçateurs, la superposition des champs de contraintes dans certaines parties de matrice va devenir insuffisante pour assurer le cisaillement local. Toutefois, comme ces zones sont environnées de matériau pouvant se déformer leur influence ne sera que limitée (figure 2.b). Mais, si l'on continue de diminuer le taux de particules, la fraction et le nombre de ces zones non déformées fragiles va augmenter (figure 2.c). Pour une certaine fraction de domaines non cisailés on aboutit finalement à une connectivité de ligaments fragiles et la transition ductile-fragile survient (figure 2.d).

Cette évolution est schématisée sur la figure 2 ci-dessous:

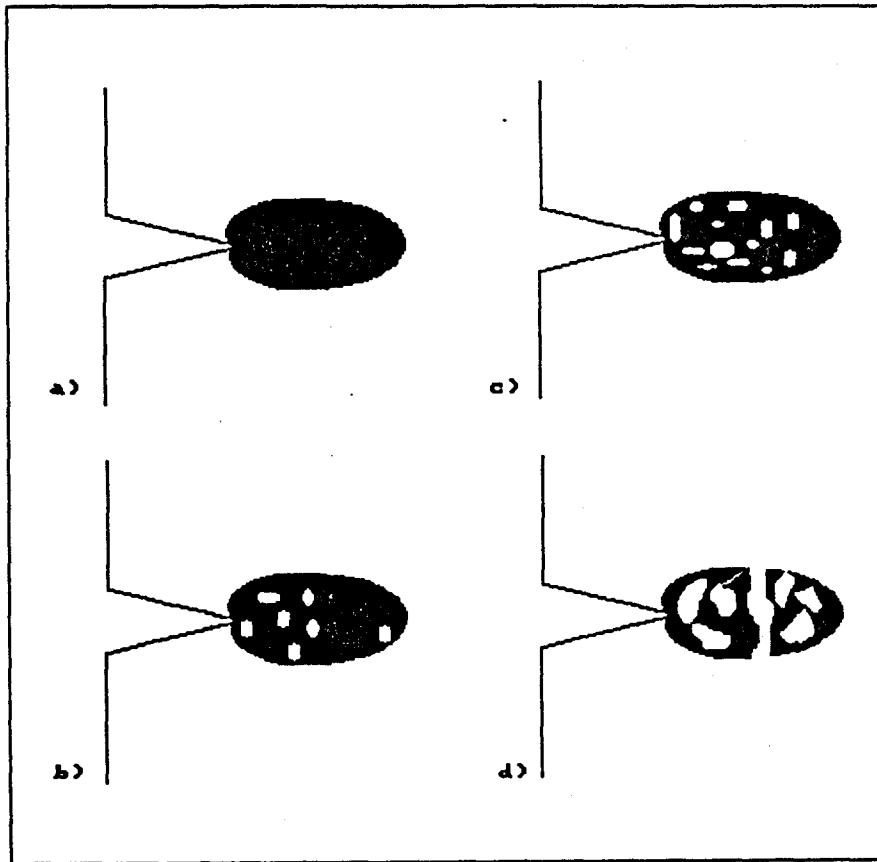


Figure 2: concept de Sjoerdsma. Les zones blanches correspondent aux ligaments fragiles

II - 2 - Le modèle

Afin de corréler la transition ductile fragile aux paramètres morphologiques, il est opportun d'introduire quelques hypothèses simplificatrices.

L'allure de la zone plastique en tête de fissure est assimilée à une "boite" rectangulaire d'une hauteur D , divisée en plusieurs couches d'épaisseur constante et égale au diamètre des particules. Il existe ainsi $\frac{D}{d}$ couches d'épaisseur d et chacune contient $\frac{6f}{\pi d^2}$ particules, où f est la fraction volumique de particules. La figure 3 montre cette représentation de la zone plastique; d'après [8]

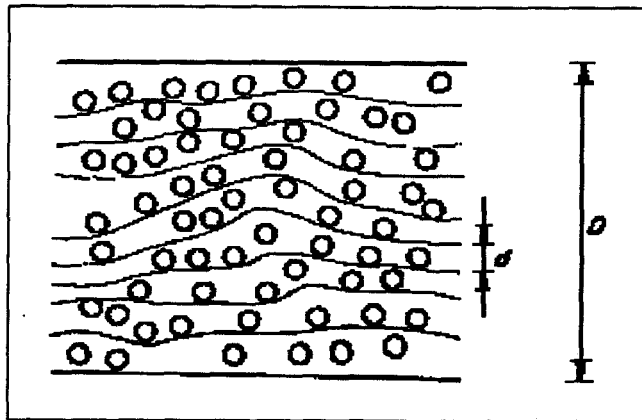


Figure 3: Représentation de la zone plastique

Dans cette représentation Sjoerdsma a calculé la probabilité d'avoir un ligament de matrice non cisailée traversant de part en part la zone plastique se développant en tête de fissure.

Pour ce faire, il considère que les dimensions de la zone cisailée existante entre deux couches successives de nodules est, de façon grossière, équivalente à la dimension de la zone des recouvrements de contraintes, c'est à dire proportionnelle à cd , c étant une constante supérieure à 1. La figure 4 montre une superposition de champs de contrainte conduisant au cisaillement de la matrice entre deux nodules:

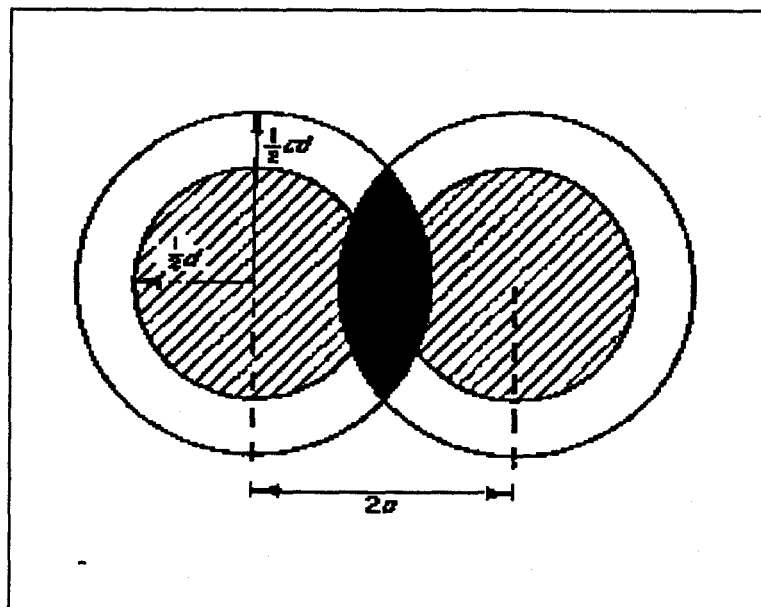


Figure 4: apparition de la zone cisailée de matrice par une superposition des champs de contraintes suffisante

Ainsi, la fraction de zone cisailée f_γ est: $f_\gamma = F(c).f^2$, et la probabilité pour que la zone plastique se trouve traversée par un ligament de matrice non cisailée est:

$$P = (1-f_\gamma)^{\frac{D}{d}}$$

Sjoerdsma postule donc que la transition ductile fragile apparaît lorsque cette probabilité est inférieure à une probabilité critique P_c :

$$(1 - F(c) f^2)^{\frac{D}{d}} < P_c$$

ou encore si $F(c)f^2$ est suffisamment petit:

$$\frac{f^2}{d} > - \frac{\ln(P_c)}{DF(c)}$$

Le modèle prévoit qu'à la transition ductile fragile le rapport $\frac{f^2}{d}$ est constant. Reste maintenant à confronter le modèle à l'expérience.

II - 3 - Application au renforcement des polymères chocs

II - 3 - a - Aux résultats de Wu [8]

Les résultats obtenus par Wu sont reportés dans le tableau suivant:

Fraction volumique: f	Taille critique de particule en μm	$\frac{f^2}{d}$ (μm^{-1})
0.13	0.4-0.5	0.034-0.042
0.19	0.7-0.8	0.045-0.052
0.31	1.7-2	0.048-0.057
0.41	3.6	0.047

Ainsi, le modèle de percolation proposé par Sjoerdsma semble raisonnablement rendre compte de la transition fragile ductile observée dans les Nylons.

Qu'en est-il pour la transition observée en préplasticité?

II - 3 - b - A la préplasticité

Nos résultats sont reportés dans le tableau suivant en terme de rapport $\frac{f^2}{d}$.

Diamètre de particules (nm)	fraction volumique critique	$\frac{f^2}{d}$ (μm^{-1})
271	0.30	0.332
204	0.25	0.306
104	0.15	0.186
98	0.12	0.147

A l'évidence, l'approche développée précédemment n'est pas adaptée à la transition de plasticité dans les PMMA renforcés latex.

La superposition des champs de contraintes au voisinage des nodules ne peut donc pas rendre compte de l'amélioration de la plasticité lorsque la fraction volumique de renforteurs augmente à l'intérieur de la matrice. La présence de ces champs de contraintes facilite très certainement le cisaillement mais elle ne peut être considérée comme le paramètre prépondérant.

Comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent le postulat d'existence de mobilités moléculaires additionnelles dans l'interphase paraît être l'élément clé du comportement préplastique. Dans cette optique, les ligaments minces entre nodules d'épaisseur inférieure à τ_c concentrent la germination des microbandes de cisaillement.

Dans ce cas l'approche suivant une démarche de type percolation doit plutôt établir un seuil de connectivité entre ces ligaments de matrice.

C'est le modèle proposé par Margolina et Wu [7]

III - LE MODELE DE WU ET MARGOLINA

Les résultats obtenus sur les polymères renforcés chocs mettent tous en évidence une transition brutale au niveau d'un paramètre macroscopique (G_{1c} , K , K' , K_{1c}). La description de cette transition repose sur le concept d'épaisseur critique de matrice entre particules.

Le déclenchement de la plasticité dans les ligaments de matrice implique de relaxer les contraintes triaxiales de dilatation [12, 13, 14, 20]. La cavitation des particules permet d'obtenir un profil de contrainte plane à l'intérieur du ligament de matrice, situation très favorable au cisaillement; cette transition ne sera effective que si τ égale τ_c .

Toutefois, la cavitation n'est pas toujours nécessaire. En effet, si le module des particules est suffisamment faible par rapport à celui de la matrice la relaxation de contrainte pourra s'effectuer sans que la présence d'une cavitation soit requise [19].

Compte-tenu de la distribution aléatoire des particules du matériau réel il est clair qu'à l'intérieur du matériau coexistent des ligaments d'épaisseur supérieure à τ_c , difficilement déformables, mais aussi d'autres d'épaisseur inférieure, où la plasticité est aisée. Ainsi, si les ligaments d'épaisseur importante sont entourés d'un nombre suffisant de ligaments étroits, ils auront la possibilité de se déformer et le cisaillement de se répandre dans toute la zone plastique.

La transition peut alors s'interpréter en termes de connectivité de ligaments de faible épaisseur, donc en termes de percolation.

III - 1 - Le modèle de percolation

Des particules monodisperses sont placées sur un réseau aléatoire dont les liaisons entre sites forment un tétraédre. Ces tétraédres remplissent l'espace sans recouvrement et chaque liaison a pour longueur: $L = \tau + d$. Chaque ligament de matrice est associé à un lien unique du réseau la transition de comportement mécanique a lieu lorsque l'interconnection des ligaments actifs ($\tau < \tau_c$) est réalisée. Ce problème de

percolation de liens est équivalent à un problème de percolation continue de volumes sphériques.

Margolina et Wu introduisent pour ce faire la notion de volume de zone d'influence mécanique (Stress Volume).

Chaque sphère associée à cette zone d'influence est centrée sur les particules et a pour diamètre $S = d + \tau_c$.

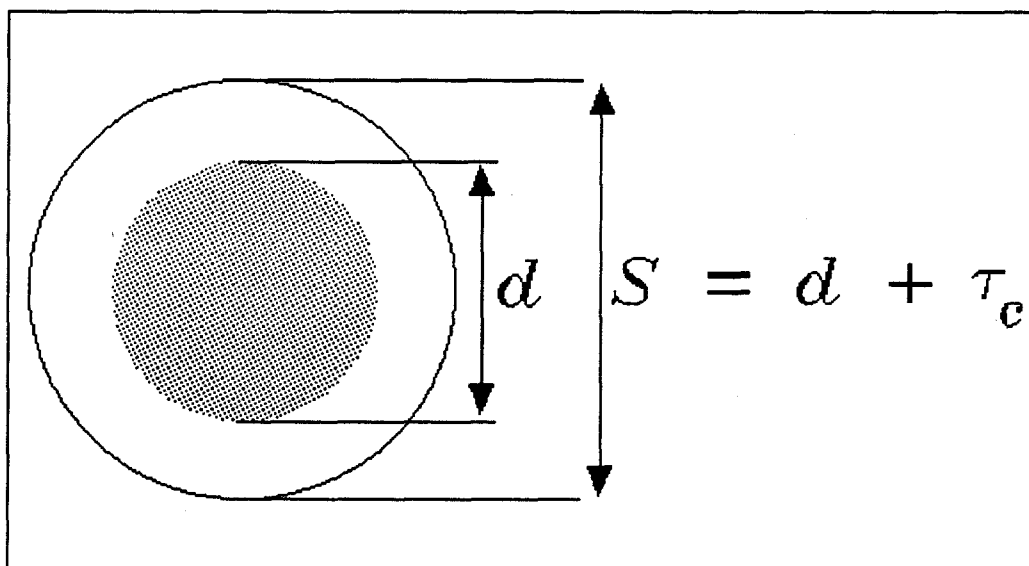


Figure 5: modèle de zones d'influence proposé par Margolina et Wu

Deux zones d'influence voisines sont considérées comme étant connectées lorsque $L < S$.

Le seuil de percolation est obtenu au moment où le taux de zones d'influence Φ_s aura atteint une valeur critique Φ_{sc} . Si Φ_r est la fraction volumique de particules, les conditions critiques pour pouvoir observer la transition sont (l'indice c indique qu'il s'agit de conditions critiques):

$$\Phi_{rc} \left(\frac{S_c}{d_c} \right)^3 = \Phi_{sc}$$

A fort taux de renforteurs, les zones d'influence tendent à se superposer. Aussi doit-on s'attendre à observer une variation importante de

Φ_{sc} avec le rapport $\frac{d}{S}$ à ces forts taux de renforçateurs. Des valeurs de Φ_{sc} en fonction de $\frac{d}{S}$ ont été déterminées numériquement dans le cas de sphères monodisperses [17, 18]. Il a été trouvé que cette valeur au seuil est sensiblement constante à 0.36 pour $\frac{d}{S} < 0.8$ pour augmenter ensuite rapidement jusqu'à atteindre une valeur d'environ 0.65 à la valeur limite de 1 pour $\frac{d}{S}$.

Wu et Margolina ont appliqué ce concept à la transition fragile ductile des Nylons renforcés élastomère [7] avec succès.

III - 2 - Application à la préplasticité

A la différence des travaux de Wu et Margolina, nous ne connaissons pas la taille critique de renforçateur à fraction volumique constante mais les fractions volumiques critiques à taille de particules constante. Toutefois l'application du concept de percolation présenté par ces auteurs peut être étendu à notre étude. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent que l'approche en termes de distance interparticulaire permet de s'affranchir de l'interdépendance entre taille de particules et fraction de renforçateur. Ainsi, travailler à taille de particule constante équivaut à travailler à taux de renforçateurs constant.

Pour modéliser l'amélioration de la plasticité de nos produits nous avons choisi de travailler en variable réduite:

$$\frac{A_{\text{matrice}}}{A_{\text{mélange}}} \quad \text{avec } A = \frac{K'}{M};$$

Une augmentation de ce paramètre indique une amélioration de la plasticité, en effet si N est le nombre de défauts nucléés au cours de la déformation plastique nous suivont alors une grandeur proportionnelle à:

$$\frac{N_{\text{mélange}}}{N_{\text{matrice}}}$$

Le mérite de ce nouveau paramètre est d'être, pour chaque type de particules, indépendant de la variable d'avancement ε_p dans tout le domaine où le taux de durcissement plastique varie linéairement en $\frac{1}{\varepsilon_p}$.

L'évolution de la variable réduite avec la fraction volumique de zones d'influence: Φ_s est donnée par la figure 6 pour les différentes tailles de particules.

On observe la transition de percolation à un taux critique unique de zone d'influence, de 0.37 pour toutes les tailles, séparant deux domaines de plasticité bien différents. Cette valeur est en très bon accord avec la valeur donnée dans la littérature [17, 18]. La figure 7 donne l'évolution de Φ_{sc} en fonction de $\frac{d}{S}$ dans le cas de sphères monodisperses [17], les résultats de l'étude de Wu et Margolina [7] et les nôtres sont portés sur le même graphique. Nos valeurs sont en bon accord avec le caractère monodisperse des renforts utilisés.

Le concept de percolation prévoit que le paramètre physique suivi par l'expérience suit une loi puissance en fonction du paramètre $\Phi_s - \Phi_{sc}$ (écart à la concentration critique) du type: $(\Phi_s - \Phi_{sc})^\beta$ avec $\beta = 0.44$ [4]

La figure 8 donne l'évolution de: $\left(\frac{A_{matrice}}{A_{mélange}} \right) \sim \left[(\Phi_s - \Phi_{sc})^\beta \right]$

Nous observons en coordonnées Log-Log un comportement linéaire de pente $\beta = 0.41 \pm 0.05$ valeur qui est en parfait accord avec l'exposant classique de 0.44 prédit pour une percolation de dimension trois.

Ainsi, nos travaux mettent bien évidence la nécessité d'avoir une connectivité entre ligaments de matrice actifs plastiquement pour obtenir la transition de comportement.

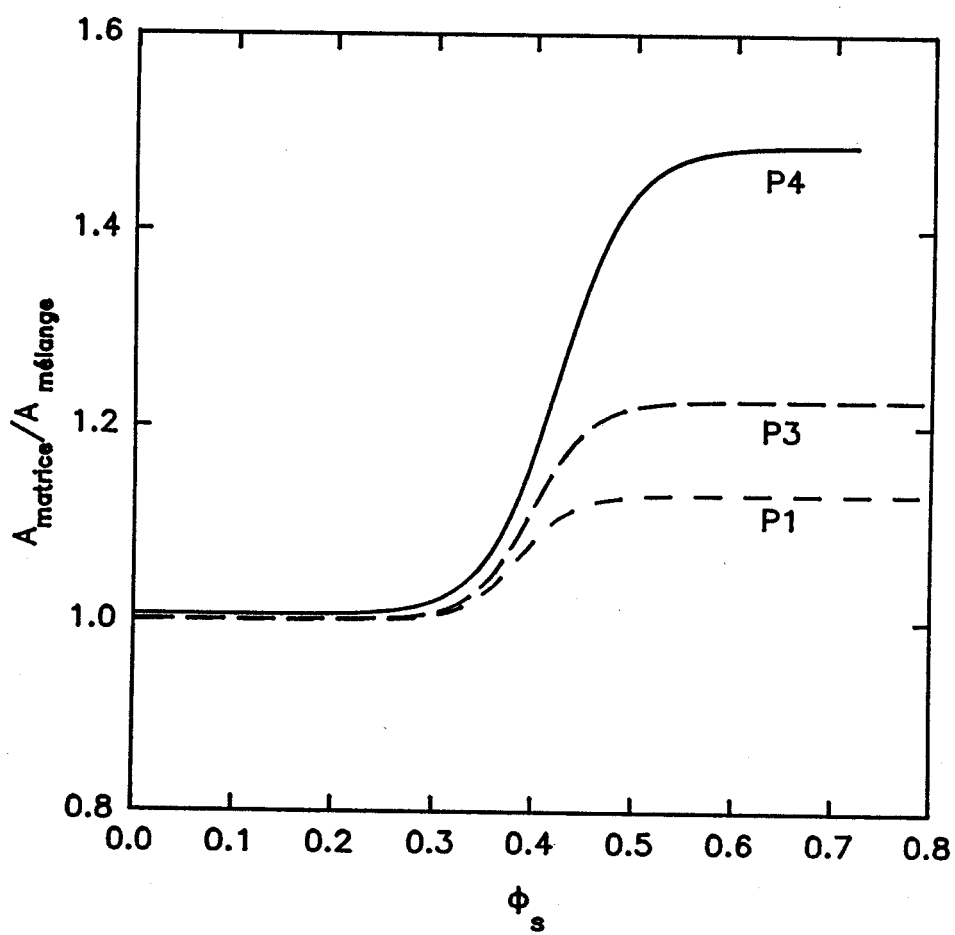
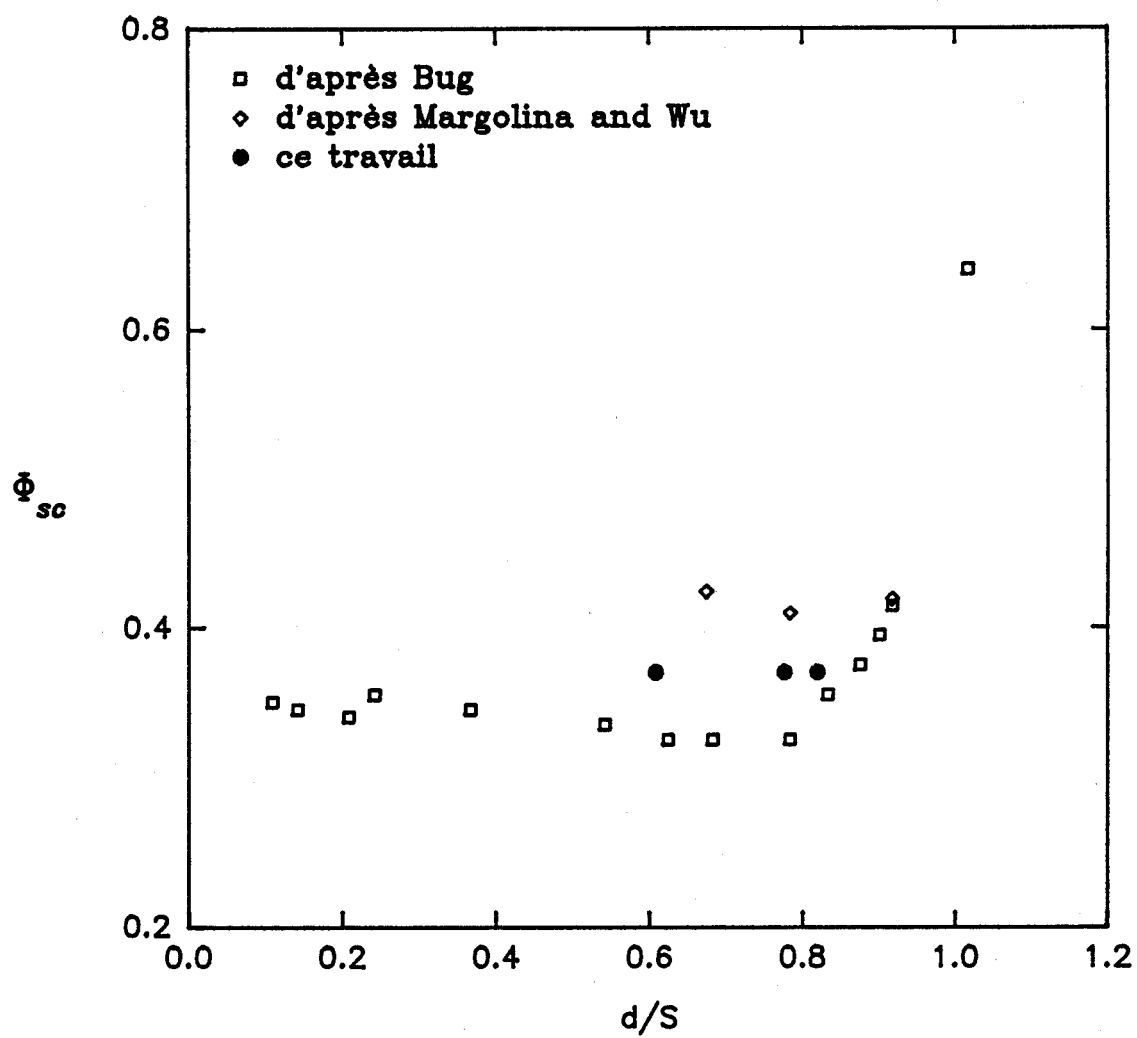


Figure 6: Evolution de la variable réduite avec la fraction volumique de zone d'influence.

Figure 7: $\Phi_{sc}(\frac{d}{S})$

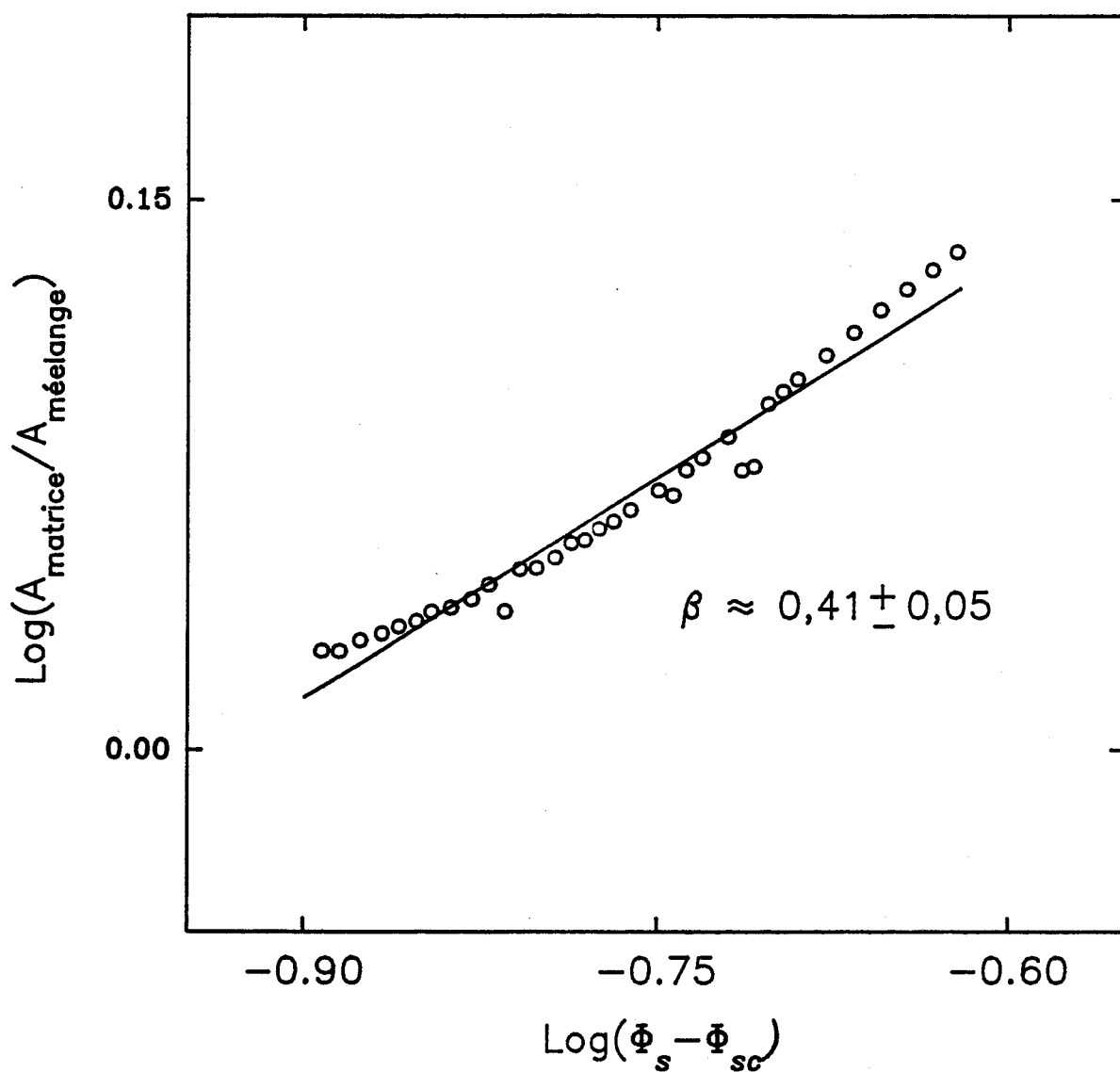


Figure 8: $\text{Log}\left(\frac{A_{\text{matrice}}}{A_{\text{mélange}}}\right) \sim \text{Log}\left[(\Phi_s - \Phi_{sc})^\beta\right]$: détermination de l'exposant β pour la matrice PMMA1

Lors de leur étude Margolina et Wu ont proposé que ce ligament critique était indépendant de la taille de particules et de la fraction volumique de renforteurs, et est caractéristique de la matrice.

Au niveau de la préplasticité les mêmes observations ont pu être mises en évidence, tout au moins en ce qui concerne l'influence de la taille de particules et de la fraction volumique.

Aussi, avons nous mis à profit la possibilité de changer de matrice. Nous avons repris ce concept de percolation, sur le PMMA3, copolymère chaleur du MAM. Ce copolymère est miscible avec le PMMA, ainsi que l'atteste la transparence du mélange final avec les renforts.

III - 3 - Influence de la matrice

La figure 9 donne l'évolution de $\frac{K'}{M}$ de cette matrice renforcée par la particule P3 en fonction de la distance interparticulaire.

L'allure générale du comportement plastique est similaire à celle observée dans le cas précédent; l'apparition de la transition s'obtenant pour une même valeur $\tau_c = 65$ nm.

Ainsi, nous n'observons aucune évolution de τ_c avec la nature de la matrice.

L'effet de rigidification des chaînes ne s'observe que dans la phase de nucléation difficile et sur l'amplitude de la transition. Il est tout à fait remarquable d'observer que passée cette dernière, la nucléation des défauts est équivalente à celle de la matrice PPMA conventionnelle.

Si ces dernières valeurs sont reportées sur la courbe:

$$\left(\frac{A_{\text{matrice}}}{A_{\text{mélange}}} \right) \sim \left[(\Phi_s - \Phi_{sc})^\beta \right]$$

Un nouveau de calcul de β donne une valeur de 0.44, figure 10.

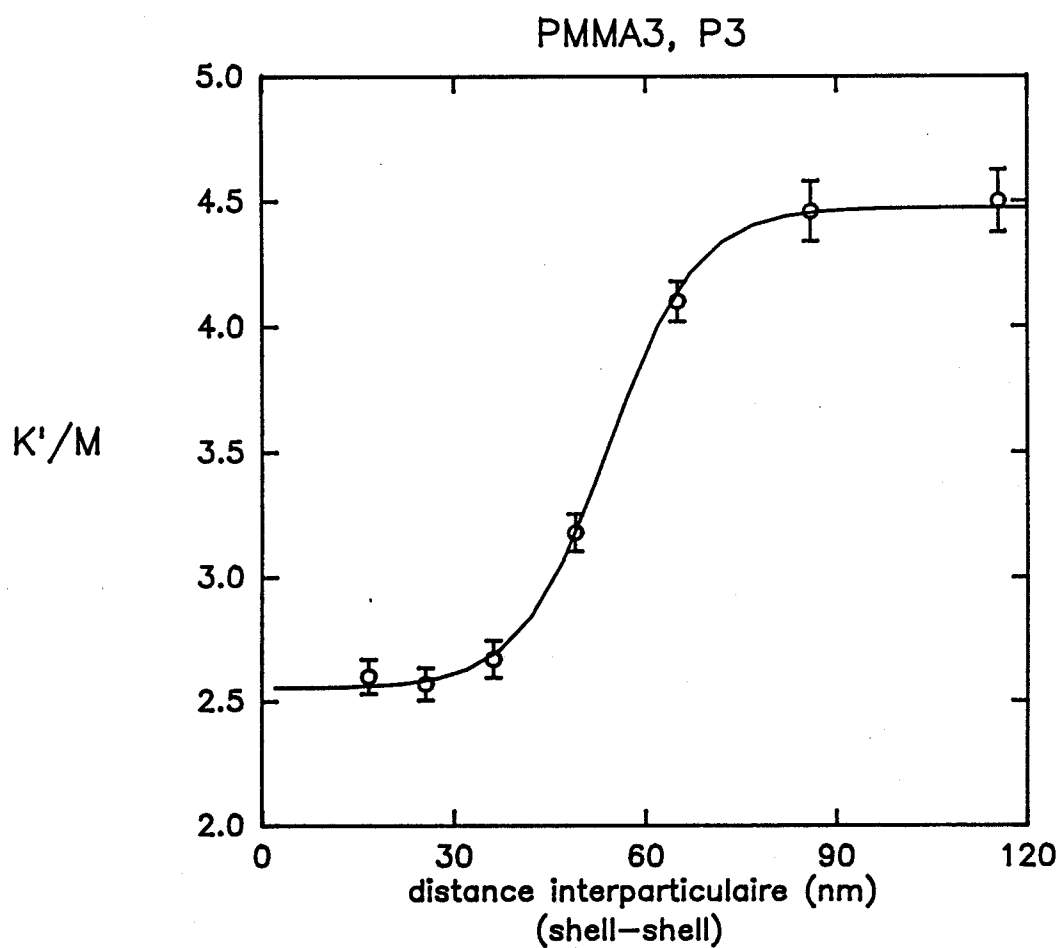


Figure 9: Evolution de $\frac{K'}{M}$ avec la distance interparticulaire PMMA3.P3

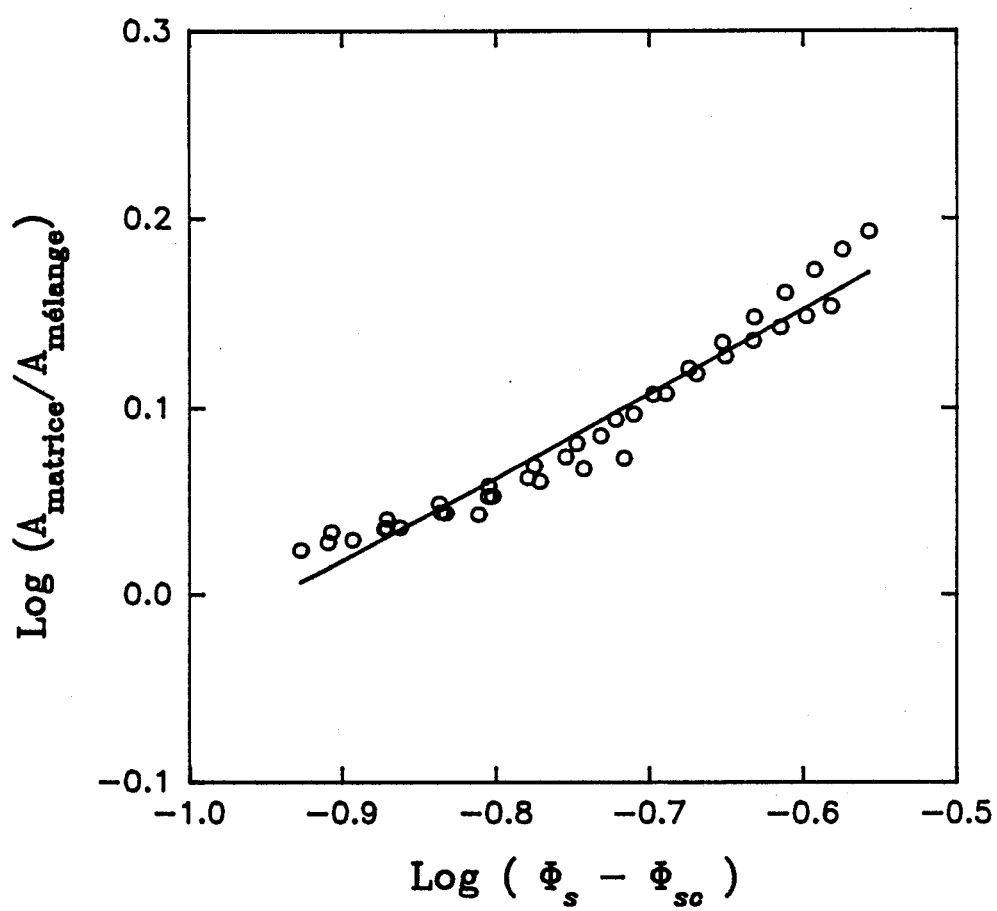


Figure 10: détermination de β en considérant la matrice PMMA3

Résumé du chapitre V

La transition brutale observée en pré-plasticité peut être modélisée par la percolation de ligaments de matrice de dimension inférieure à une valeur critique, la différence notable de module entre la particule et la matrice suffisent à relaxer les contraintes triaxiales et ainsi à favoriser le cisaillement.

Les données normalisées de taux de durcissement dans la zone de transition suivent une loi puissance en fonction du paramètre représentant l'écart à la concentration critique. L'exposant trouvé de 0.41 est en excellent accord avec l'exposant critique de dimension trois.

Les concentrations critiques observées, de l'ordre de 0.37 sont à rapprocher des valeurs trouvées dans le cas d'une percolation de sphères homogènes où les seuils sont d'environ 0.36.

Ce paramètre critique unique est indépendant de la taille de particule, de la fraction volumique et du type de matrice (seule différence avec la transition fragile ductile).

IV - BIBLIOGRAPHIE

1. Broadbent S.R., Hamersley J.M.:
Proc. Camb. Phil. Soc., **53**, 1957, 629
2. De Gennes P.G.:
La recherche, **72**, 1976, 919
3. Essam J.W., Gaunt D.S., Guttmann A.J.:
J. Phys., A, **11**, 1978, 1983
4. Stauffer D.:
'Introduction to Percolation Theory', Taylor and Francis, London,
1985
5. Sjoerdsma S.D.:
Polym. Comm., **30**, 1989, 106
6. Margolina A.:
Polym. Comm., **31**, 1990, 95
7. Margolina A., Wu S.:
Polymer, **29**, 1988, 2170
8. Wu S.:
Polymer, **26**, 1985, 1855
9. Matsuo M., Wang T.T., Kei T.K.:
J. Polym. Sci., A2, **10**, 1972, 1085
10. Sjoerdsma S.D., Dekkers M.E., Heinkens D.J.:
J. Mater. Sci., **17**, 1982, 2605
11. Hobbs S.Y., Bopp R.C., Watkins V.H.:
Polym. Eng. Sci., **23**, 1983, 380

12. Wu S.:
J. Appl. Polym. Sci., **35**, 1988, 549
13. Parker D.S., Sue H.J., Huang J., Yee A.F.:
Polymer, **31**, 1990, 2267
14. Gaymans R.J., Borggreve R.J.M., Oostenbrink A.J.:
Makromol. Chem. Macromol. Symp., **38**, 1990, 125
15. Zallen R.:
"The Physics of Amorphous Solids"
Wiley, NY, 1983, 60
16. McCarthy J.F.:
Phys. Rev. Lett., **58**, 1987, 2242
17. Bug A.L.R., Safran S.A., Grest G.S., Webman I.
Phys. Rev. Lett., **55**, 1894, 1896
18. Pike G.E., Seager C.H.:
Phys. Rev., B, **10**, 1974, 1421
19. Sultan J.N., McGarry F.J.:
Polym. Eng. Sci., **12**, 1981, 676
20. Chan, Donald, Kramer:
J. Mat. Sci., **12**, 1981, 676

Chapitre 6

Méthode optique de suivi de variation de volume.

Comportement en traction du PMMA choc.

Figures du chapitre VI.....	154
I - INTRODUCTION.....	155
II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE.....	156
II - 1 - Théorie de la variation de volume.....	156
II - 2 - Procédure expérimentale.....	157
II - 2 - a - Description du système d'extensiométrie optique.....	157
II - 2 - b - Types d'éprouvettes utilisées.....	158
II - 2 - c - Principe de fonctionnement.....	162
II - 2 - d - Précision des mesures.....	163
II - 2 - e - Avantages de la technique.....	164
III - RESULTATS.....	164
III - 1 - Les fractions volumiques inférieures à Fvc.....	165
III - 2 - Les fraction volumiques égales ou supérieures à Fvc.....	165
III - 3 - Les déformations à la rupture.....	168
IV - DISCUSSION.....	168
V - BIBLIOGRAPHIE.....	178

Figures du chapitre VI

- Fig.1: Principe de fonctionnement de la technique de variation de volume
- Fig.2: Dimensions de l'éprouvette
- Fig.3: Type de cible utilisée
- Fig.4: Image seuillée
- Fig .5: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ pour PMMA1 à 15% P3
- Fig.6: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ pour PMMA1 à 20% P3
- Fig.7: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ pour PMMA1 à 25% P3
- Fig.8: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ pour PMMA1 à 30% P3
- Fig.9: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ pour PMMA1 à 35% P3
- Fig.10: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ pour PMMA1 à 45% P3
- Fig.11: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ pour PMMA1 renforcé par P3
- Fig.12: Evolution de $\epsilon_r (F_v)$
- Fig.13: Comparaison des contraintes au seuil d'écoulement en traction et compression

Nous venons d'appréhender certains aspects micromécaniques de l'influence de la morphologie de la phase dispersée sur la nucléation des défauts de plasticité, il paraît intéressant de compléter ces observations par une analyse plus globale des mécanismes de déformation mis en jeu dans ces matériaux.

A cet égard, la technique de mesure de variation de volume au cours d'essais de traction permet de différencier les contributions à caractère cavitationnel (microcraquelure, cavitation) de la déformation par cisaillement à volume constant ou à faible densification.

I - INTRODUCTION

L'observation du blanchiment d'échantillons de PMMA renforcés au choc au cours de leur déformation a toujours posé le problème de l'identification irréfutable du mécanisme de déformation plastique de ces produits. Il est reconnu par certains auteurs, comme un processus de déformation par bandes de cisaillement [1, 2, 3]. Ceux-ci s'appuient sur des résultats de mesure de variation de volume lors d'essais de fluage [1] et sur la symétrie que présentent les courbes d'hystérésis lors de chargement cyclique en traction compression, symétrie caractéristique d'un mécanisme de déformation par bandes de cisaillement..

Cependant, ces essais sont toujours réalisés pour des taux de déformation n'excédant pas 6%.

La question que l'on peut alors se poser est de savoir si le mécanisme prépondérant que l'on a identifié dans cette zone de la courbe contrainte déformation reste le même au-delà du seuil d'écoulement et que l'on tend vers la rupture de l'échantillon.

Dans la suite, la résine testée est le mélange du latex P3 et de la matrice PMMA1.

Compte tenu des dimensions de la cible et de l'épaisseur de l'échantillon, les ordres de grandeur des résolutions atteintes sur les déformations sont:

$$\delta\varepsilon_1 \sim 3.10^{-3}$$

$$\delta\varepsilon_2 \sim 2.10^{-3}$$

$$\delta\varepsilon_3 \sim 6.10^{-3}$$

La précision finale des mesures peut être améliorée à posteriori par un lissage numérique des courbes $\varepsilon_1(t)$. Elle dépend alors du nombre de mesures acquises ainsi que de leur dispersion autour de la courbe moyenne. Une légère dispersion de plus ou moins un pixel peut en effet être observée sous l'effet des variations des conditions d'éclairement. On atteint alors une précision de l'ordre de 5.10^{-4} .

II - 2 - e - Avantages de la technique

L'avantage majeur de cette technique est d'obtenir des mesures de déformation sans contact avec l'échantillon. Ainsi aucun phénomène parasite ne vient perturber la détermination des déformations transverses, comme cela peut être le cas des extensomètres bidimensionnels inductifs qui, par leur contact favorise souvent l'amorce d'une striction.

Toutefois la résolution de ce système, dans sa configuration actuelle, ne permet pas une exploration fine de la zone élastique voir préplastique ou les variations de volume sont faibles.

Pour cette raison, les premiers résultats présentés dans ce mémoire sont plus qualitatifs que quantitatifs.

III - RESULTATS

Nous pouvons au vu des résultats, distinguer trois types de comportements suivant que le taux de renforçateur est supérieur, égal ou inférieur à la fraction volumique critique observée en préplasticité.

Le programme de mesure est capable de déterminer dans ces tableaux la position des lignes et colonnes contenant le minimum de pixels d'une couleur donnée.

Dans notre cas (traits noirs sur fond blanc), on détermine le nombre de pixels blancs des lignes et colonnes qui en contiennent le moins. A tout instant, ces nombres représentent respectivement la largeur et l'épaisseur de l'échantillon, ainsi que la distance entre les deux traits noirs.

Sous l'effet de la déformation, ces grandeurs évoluent. Le rapport de ces mesures effectuées à l'instant t à celles effectuées au début de l'essai donne les valeurs instantanées des déformations:

$$\varepsilon_i = \frac{n_{i,t}}{n_{i,0}}$$

où ε_i est la déformation dans la direction i à l'instant t
 $n_{i,t}$ est le nombre de pixels mesuré dans la direction i à l'instant t
 $n_{i,0}$ est le nombre de pixels mesuré dans la direction i à l'instant $t=0$

Parallèlement à la mesure des déformations, la force appliquée à l'échantillon est enregistrée par le programme. A partir de ces mesures et des données initiales, on est en mesure de déterminer la contrainte vraie appliquée à l'échantillon par:

$$\sigma_a = \frac{F}{S_0 (1+\varepsilon_2)(1+\varepsilon_3)}$$

où σ_a est la contrainte vraie appliquée à l'échantillon
 S_0 est la section initiale de l'échantillon
 F est la force mesurée

II - 2 - d - Précision des mesures

Les images numérisées couvrent une zone d'environ 8x8 mm et leurs largeur et hauteur sont de 512 pixels. La résolution des mesures optiques est donc limitée à $\frac{8 \cdot 10^{-3}}{512} = 16 \mu\text{m}$.

II - 2 - c - Principe de fonctionnement

Les images élaborées par les caméras sont chacune à leur tour numérisées par la carte d'acquisition vidéo. Dans cette opération, à chaque pixel est affecté un nombre compris entre 0 et 255 correspondant à son niveau de gris: un pixel 0 correspond à un élément d'image noir, et un pixel à 255 correspond à un élément d'image blanc. Une image est alors représentée par un tableau de 512x512 nombres entiers compris entre 0 et 255, c'est à dire que l'on définit les différents niveaux de gris de l'image.

A la suite de cette acquisition, les images subissent un traitement simple de seuillage. Ce traitement consiste à positionner à 0 le niveau de gris de tout pixel dont le niveau de gris initial est inférieur à une certaine valeur appelée seuil, définie par l'expérimentateur, et à 255 le niveau de gris de tout pixel dont le niveau initial est supérieur au seuil. Ainsi à la fin de ce traitement les images obtenues, visualisées sur l'écran de contrôle, sont binaires, c'est à dire qu'elles ne contiennent plus que des détails blancs ou noirs.

Toutes les mesures sont exécutées sur ces images seuillées. Elles se présentent comme sur la figure 4 suivante:

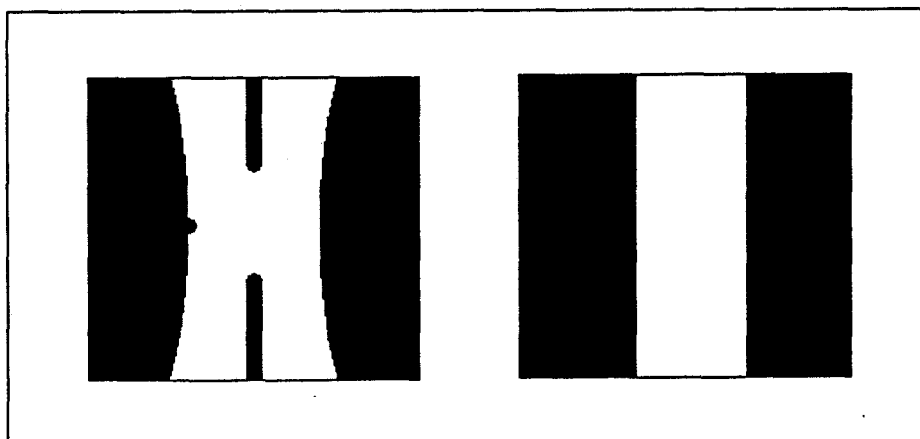


Figure 4: images seuillées

La forme des échantillons se découpe en blanc sur fond noir, et les éléments de la cible apparaissent nettement. Les images sont transmises à l'unité centrale sous la forme de tableaux de nombres égaux soit à 0 soit à 255.

Figure 3: Cible

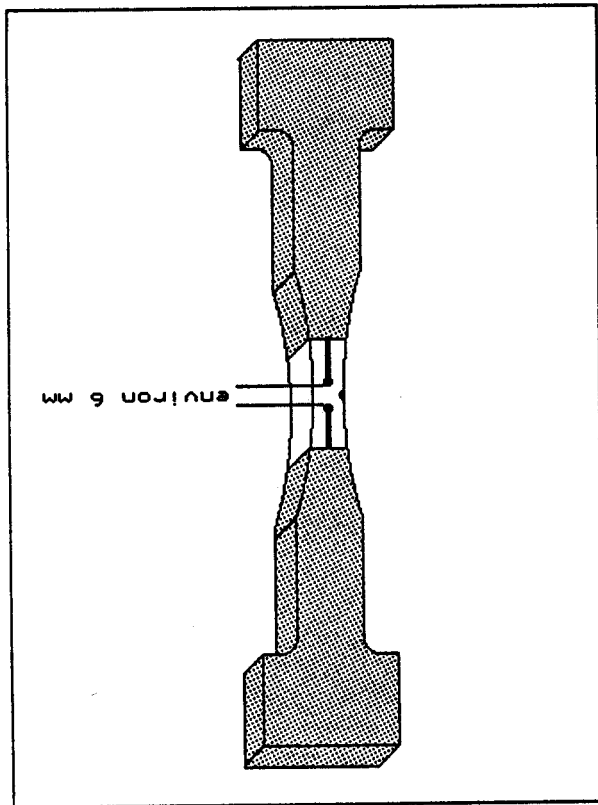


Figure 2: Dimensions de l'éprouvette

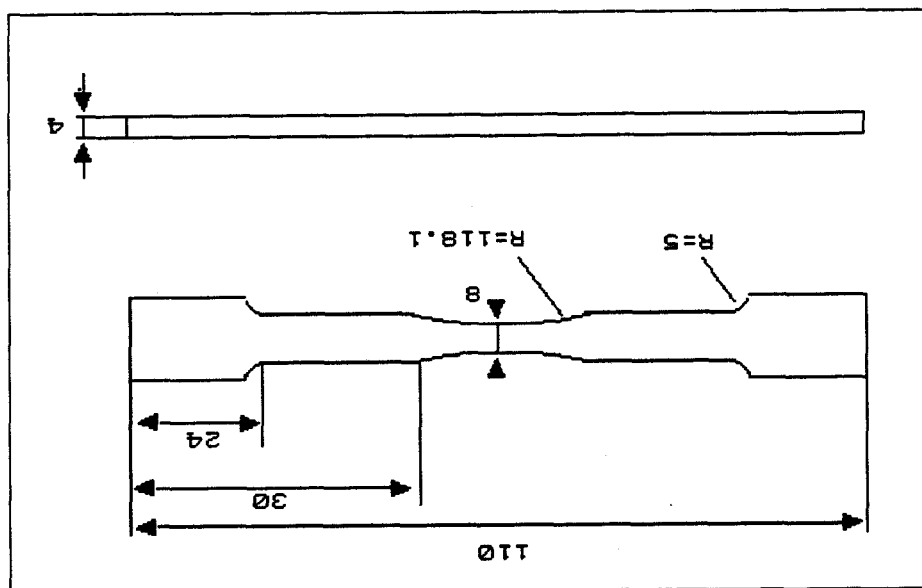
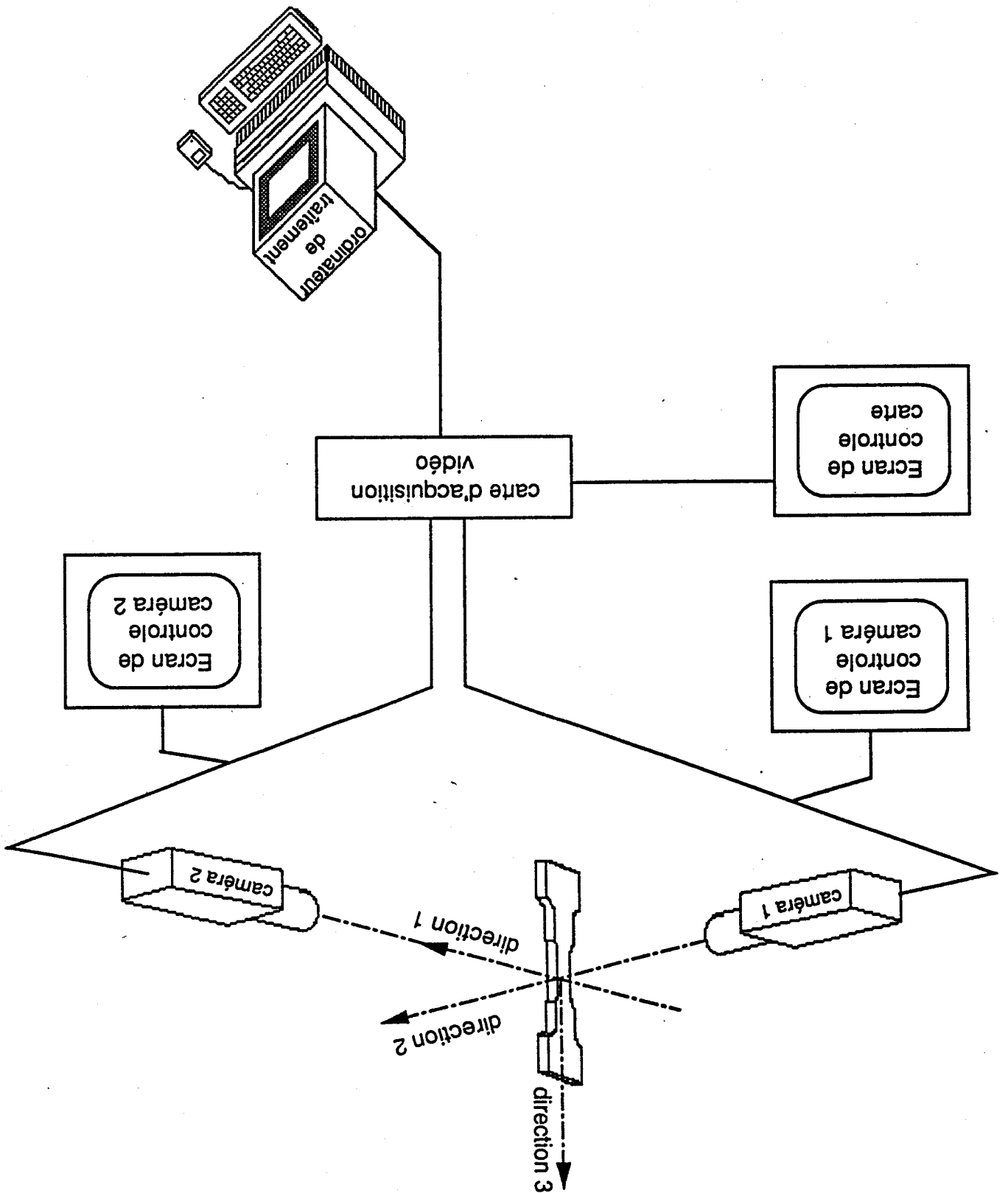


Figure 1: Principe de fonctionnement de la technique de variation de volume (d'après P. François)



- une carte d'acquisition et de numérisation: carte MATROX MVP-AT placée à l'intérieur de l'unité centrale de l'ordinateur.

- trois écrans de contrôle: deux pour les images analogiques et un pour les images traitées.

La figure 1 donne le schéma général du dispositif.

Les deux caméras sont pointées vers la zone centrale de l'échantillon:

- l'une en regard de la face avant (face portant la cible) mesure les déformations dans les directions 1 et 3, c'est à dire la déformation suivant la largeur et la déformation longitudinale.

- l'autre en regard de la face latérale, mesure la déformation dans la direction 2, c'est à dire la déformation suivant l'épaisseur.

II - 2 - b - Types d'éprouvettes utilisées

Un profil particulier d'éprouvette a été adopté. Leur forme générale est précisée par la figure 2.

En particulier, elles présentent en leur partie centrale un étranglement avec un rayon de courbure suffisamment grand pour éviter tout problème d'hétérogénéité de contrainte. De cette manière, lors de la mise en charge, la contrainte est maximale dans la zone centrale de l'échantillon et la déformation s'initie à cet endroit.

En vue de l'utilisation du système d'extensométrie optique, deux des faces de l'échantillon doivent subir une préparation.

La face avant et l'une des deux faces latérales sont recouvertes d'une peinture blanche capable de suivre la déformation imposée sans se rompre. Dans la zone blanche de la face avant, une cible, constituée de deux traits verticaux alignés et d'un point noirs, est dessinée. La figure 3 présente l'éprouvette après cette préparation.

Les contributions respectives des deux modes de déformation sont données par les dérivées: $\frac{d\Delta V}{d\varepsilon_3}$ et $-2\frac{d\varepsilon_1}{d\varepsilon_3}$.

En traçant $\frac{\Delta V}{V}$ en fonction de la déformation longitudinale, la pente nous permet de quantifier la contribution du crazing à la déformation du polymère. une pente nulle signifie que le mécanisme de déformation est uniquement un écoulement par bandes de cisaillement; une pente égale à 1 signifie que le mécanisme de déformation se fait uniquement par crazing.

II - 2 - Procédure expérimentale

Le système utilisé a été conçu dans le cadre de cette étude par P. François et B.Hue. C'est une adaptation d'un système de pilotage de déformation développé par C. G'Sell à l'école des Mines de Nancy (voir par exemple la thèse de C. Bouton Rochelle)

II - 2 - a -Description du système d'extensiométrie optique

Le système de mesure optique des déformations est constitué de:

- deux caméras IVC 800 (fournisseur I2S, BP 76, 33041 Bordeaux) qui sont les organes capteurs des images. Chacune de ces caméras est équipée d'un soufflet (Nikon PB-6) et d'un objectif zoom Vivitar (70-210 mm). A travers cet objectif, l'image de la zone cible est formée sur un élément photosensible CCD qui la découpe en 512x512 pixels. En fait le nombre de pixels délivrés par ces caméras est supérieur, mais la carte de contrôle ne peut en traiter que 512x512.
- un micro-ordinateur de traitement rapide type Compaq 386/25 MHz avec coprocesseur 387.

II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

II - 1 - Théorie de la variation de volume

Cette méthode s'inspire des travaux de Bucknall. Sachant que les bandes de cisaillement n'entraînent aucune décohésion ni changement de densité, contrairement aux microcraquelures dont la structure interne correspond à la formation de microvides, Bucknall a mesuré au cours d'essais de fluage la variation de volume de l'éprouvette [4].

Cette variation de volume $\frac{\Delta V}{V}$, dans le cas d'un matériau isotrope est donnée par:

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)(1 + \varepsilon_3) - 1$$

où $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ sont les déformations dans les trois directions de l'espace.

L'hypothèse du matériau isotrope impose que les déformations transverses soient égales: $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$;

On obtient alors:
$$\frac{\Delta V}{V} = (1 + \varepsilon_1)^2 (1 + \varepsilon_3) - 1$$

En se limitant aux termes de premier ordre, l'égalité se réduit à:

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_3 + 2\varepsilon_1 \text{ ou } \varepsilon_3 = \frac{\Delta V}{V} - 2\varepsilon_1$$

La déformation longitudinale ε_3 est donc la somme de deux termes qui correspondent, l'un au crazing $\frac{\Delta V}{V}$ et l'autre à l'écoulement dû aux bandes de cisaillement ($-2\varepsilon_1$). La contribution $\frac{\Delta V}{V}$ peut également correspondre à une cavitation.

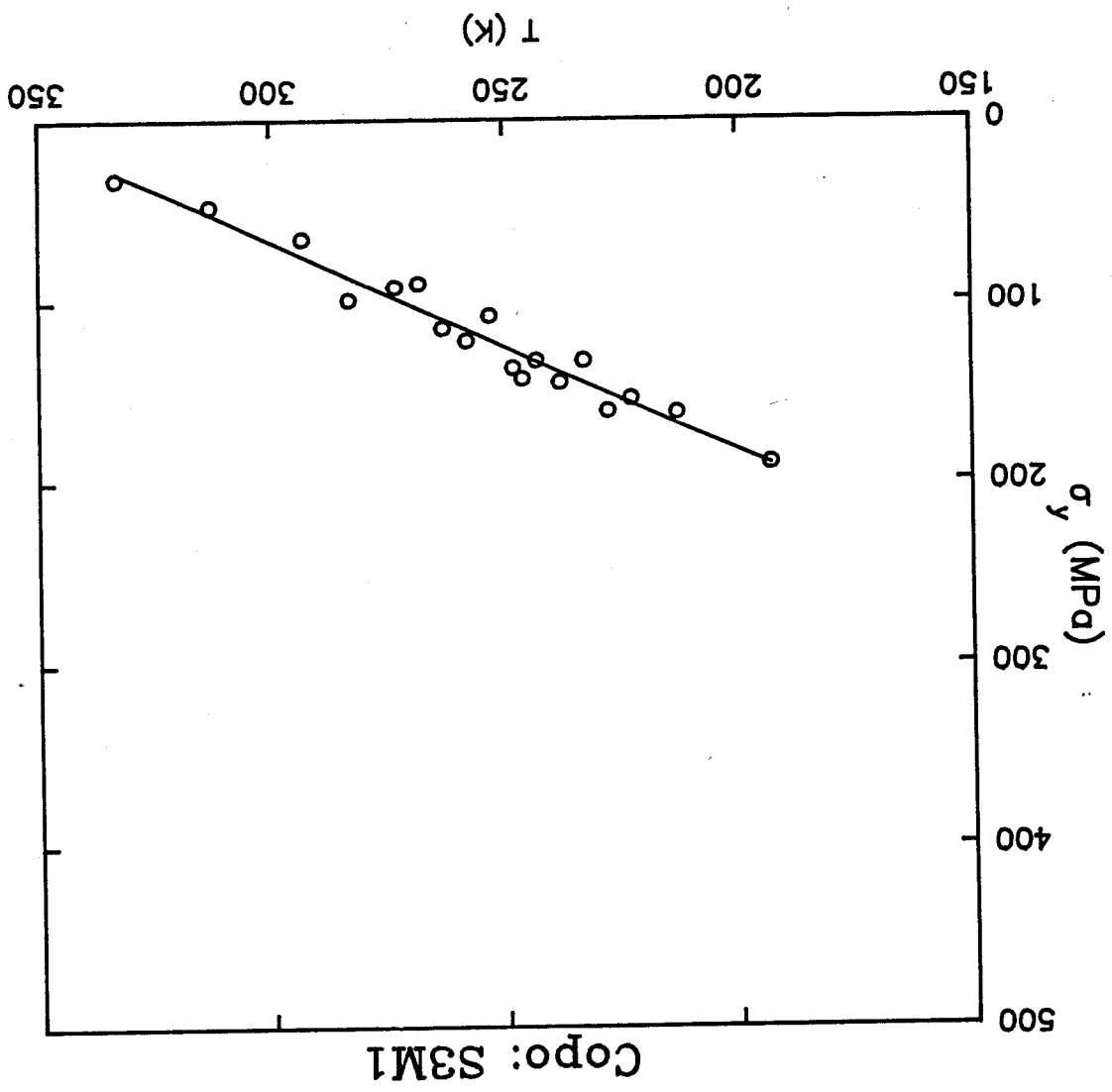


Figure 3

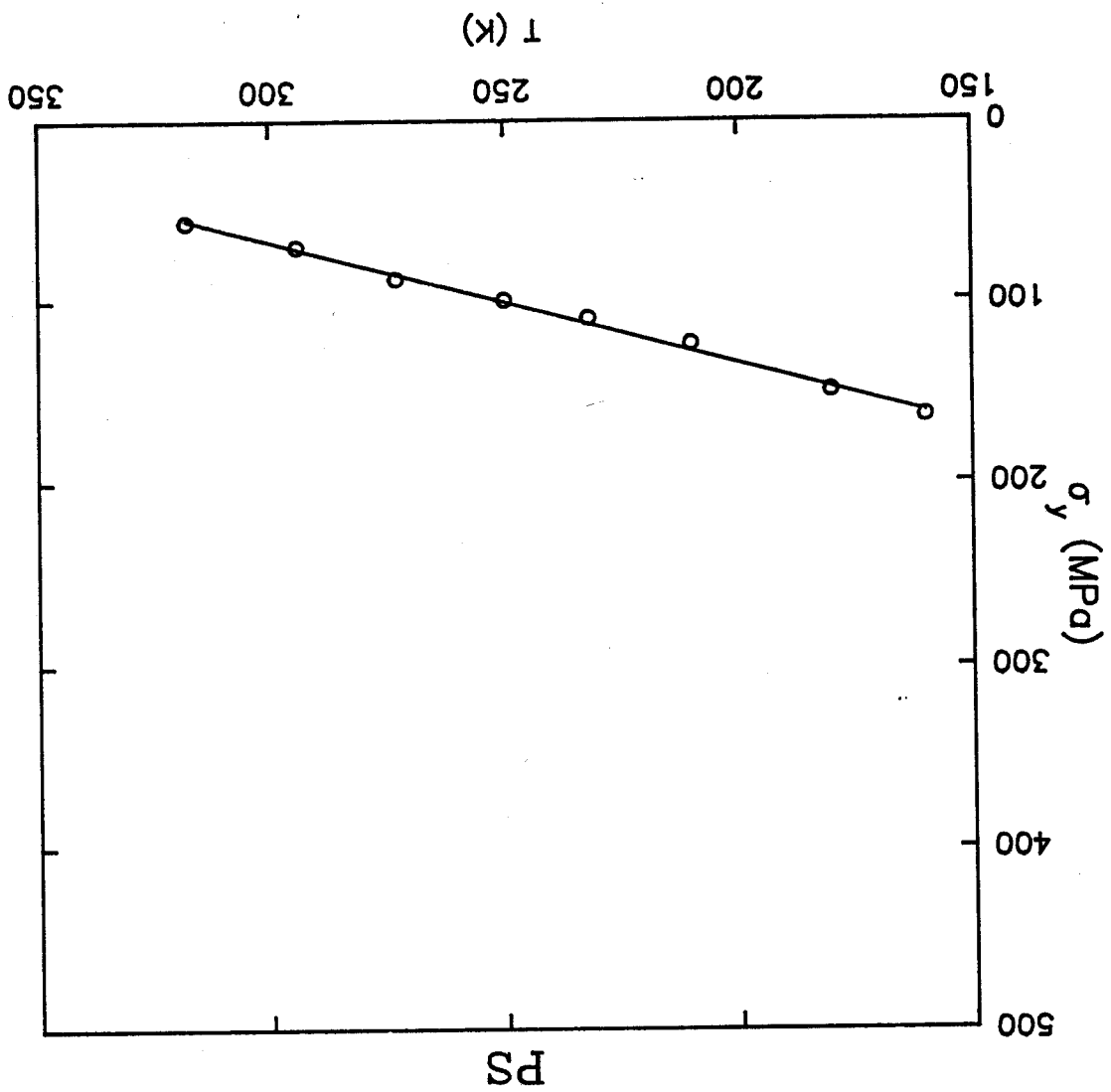


Figure 2

Les essais de compression à vitesse imposée ont été réalisés pour des températures comprises entre 170 et 350 K à vitesse imposée $\dot{\epsilon} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ afin de permettre une comparaison directe avec les travaux sur PS et PMMA. Nous n'observons pas de différence dans les paramètres mesurés avec les deux géométries d'éprouvettes.

III- Résultats

III-1 Evolutions de la contrainte au seuil d'écoulement et du volume d'activation opérationnel avec la température

Les données concernant σ_y sont regroupées sur les figures 2 à 6; les figures 2 et 6 sur PS et PMMA sont extraites de la thèse de J.M. Lefebvre. La comparaison des différents matériaux est réalisée sur la figure 7. Nous pouvons constater que les variations de la contrainte d'écoulement avec la température des copolymères S1M3 et S1M1 s'apparentent à celle du PMMA. Au contraire, le copolymère S3M1 présente une évolution linéaire similaire à celle du PS. Les représentations schématiques de la figure 7 montrent une bonne cohérence de l'ensemble des données pourtant obtenues sur des montages différents; les courbes des homopolymères encadrent celles des copolymères. A cet égard, la définition opérationnelle de σ_y est très importante, étant donné la différence des profils contrainte-déformation des différents matériaux. Ce point est examiné par une autre équipe au sein du GDR (thèse de Tordjman à l'ESPCI).

L'évolution du volume d'activation opérationnel avec la température est présentée sur les figures 8 à 12. (V_0 est exprimé par rapport à la contrainte de compression, et donc en cisaillement il convient de multiplier cette valeur par 2). Ces figures montrent une valeur sensiblement constante pour ce paramètre à basse température et une croissance rapide avec T au-delà de 250K. Si, à l'exemple des résultats antérieurs sur PS et PMMA(2) nous supposons que le volume mesuré à basse température a bien la signification physique d'un volume d'activation vrai, c'est-à-dire $V_0 = V_a$, ce qui sera vérifié par la suite dans la détermination de l'énergie libre d'activation, il est surprenant de constater que dès l'introduction de 25% de séquences MAM, nous observons une chute très forte de la valeur de ce paramètre. La comparaison PS-PMMA montre une différence d'un facteur 4 sur V_a , cette différence étant associée au degré de flexibilité locale des chaînes dans le modèle de dislocation de Somigliana proposé par Escaig(9). Plus la chaîne sera

proposée par Cagnon(7) qui détermine ΔG_a en intégrant le volume d'activation. Pour cela il construit une variable contrainte réduite $\tau(T) = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \sigma_a(T)$ pour prendre en compte la dépendance en température de l'énergie libre. Cette méthode d'intégration de la courbe $V_0(\tau)$ s'applique bien aux polymères(2,3,5), et permet de préciser le domaine de température où l'analyse thermodynamique est valide, c'est à dire lorsque les deux méthodes de calcul s'accordent.

II- Matériaux et techniques expérimentales

II-1 Matériaux

Les copolymères étudiés ont été synthétisés au centre de recherches Nord de la société Norsolor/Orkem par polymérisation radicalaire. Les caractéristiques moléculaires sont rassemblées dans le tableau suivant.

Pour chacune des compositions en comonomères, l'étude par RMN du carbone 13 de l'environnement moléculaire de chaque type de monomère a permis de vérifier le caractère statistique des enchaînements des séquences Sty et MMA. Ces données été publiées dans le cadre du GDR 933 (8).

Copolymère	% molaire d'unités Sty	% molaire d'unités MAM	Mn g/mole	Mw g/mole	Tg(1 Hz) °C
S3M1	75	25	62 500	137 000	106.5
S1M1	50	50	69 000	139 000	107
S1M3	25	75	98 500	193 000	115

Caractéristiques des copolymères étudiés

II-2 Techniques expérimentales

Les copolymères ont été dissous puis reprecipités dans le méthanol. Ils se présentent donc sous une forme très expansée et leur moulage s'est avéré très délicat en raison de l'apparition de bulles piégées dans le polymère fondu. Nous avons effectué un moulage au sac afin de pouvoir travailler sous vide dans une petite presse Darragon. Les plaques obtenues ont une épaisseur de 3mm et des éprouvettes parallélépipédiques ont été découpées avec des dimensions de 3X3X6mm. Quelques cylindres ont également été préparés dans le dispositif présenté au chapitre II. Après recuit d'homogénéisation, aucune biréfringence résiduelle n'est observée dans les différents échantillons.

contrainte maximum atteinte(2). La méthode est illustrée schématiquement ci-dessous(6).

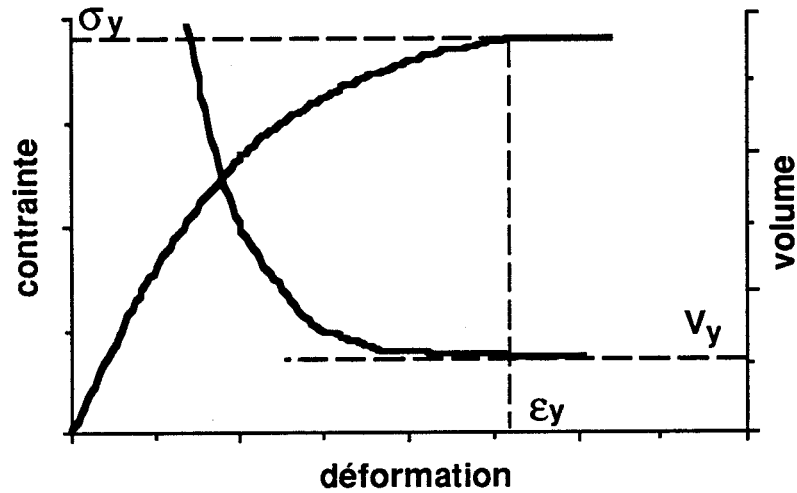


Figure 1: Définition opérationnelle de σ_y

3- Enthalpie d'activation opérationnelle.

L'enthalpie d'activation opérationnelle représente la sensibilité de la vitesse de déformation plastique à la température.

$$\Delta H_o = kT^2 \left(\frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_p)}{\partial T} \right)_{\sigma, \text{Structure}}$$

$\Delta H_o = \Delta H_a$ dans la mesure où le terme pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_o$ ne dépend pas ou faiblement de la température.

L'enthalpie d'activation opérationnelle s'exprime en fonction du volume d'activation opérationnel par:

$$\Delta H_o = -T \cdot V_o \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

I-4 Détermination de ΔG_a

Le calcul de l'énergie libre d'activation s'effectue par la formule donnée au paragraphe I-1. Le problème est que l'on ne sait pas a priori si le volume opérationnel mesuré V_o représente bien la grandeur V_a . Une solution a été

Rappelons qu'en cas de variation de la sous-structure de défauts pendant la relaxation, l'introduction d'un terme de durcissement $\frac{V_0 K}{M}$ est nécessaire, et dans ce cas, le volume mesuré vaut:

$$V_{\text{exp}} = V_0 \left(1 + \frac{K}{M}\right)$$

Cependant dans l'état stationnaire caractéristique du seuil d'écoulement le durcissement est nul et donc $V_{\text{exp}} = V_0$.

Comment relier V_0 au volume d'activation vrai?

Le volume d'activation V_a a été défini comme :

$$V_a = - (\partial \Delta G_a / \partial \sigma)_{P,T, \text{Structure}}$$

On peut donc exprimer V_0 en fonction de V_a :

$$V_0 = kT \left(\frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_p)}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{Structure}} = V_a + kT \left(\frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_0)}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{Structure}}$$

lorsque le terme pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$ est indépendant de la contrainte, le volume opérationnel est donc égal au volume d'activation.

2- Définition opérationnelle de σ_y

Afin de pouvoir travailler en fonction de la température à états microstructuraux comparables, il importe de définir le seuil d'écoulement d'une manière qui s'affranchit de l'allure apparente de la courbe contrainte-déformation (suivant la température ou la nature du produit, la courbe brute peut présenter ou pas un crochet de compression). A cet effet, le suivi de l'évolution avec la déformation du volume d'activation opérationnel montre une décroissance rapide de ce paramètre dans la phase initiale de la déformation non élastique pour atteindre un palier que l'on associera à l'écoulement stationnaire comme dans les solides cristallins où le volume d'activation expérimental devient constant lorsque la sous-structure des défauts ne varie plus sensiblement. Ainsi dans le cas du PS le niveau de contrainte correspond au plateau qui suit le crochet et dans le PMMA à la

de cisaillement μ en fonction de la température. Cette grandeur varie de façon significative avec la fréquence de sollicitation, en particulier lorsque des mobilités moléculaires locales sont présentes dans la gamme de température d'observation. Sachant que le matériau non déformé oppose une réaction élastique au développement du germe de cisaillement, la cohérence interne de l'analyse impose que la fréquence de sollicitation utilisée pour déterminer le module élastique, ν_{mod} , et la fréquence d'activation, $\nu_{déf}$ soient aussi proches que possible. Un traitement itératif, où le calcul de ΔG_a est effectué en utilisant successivement des données sur $\mu(T)$ à diverses fréquences permet d'aboutir à une détermination auto-cohérente de $\nu_{déf}$.(4)

I-3 La température athermique T_a

La notion d'activation thermique de la déformation implique qu'à une certaine température, le franchissement de l'obstacle local à la propagation puisse se faire sous la seule action des fluctuations thermiques. La contrainte sert alors seulement à vaincre les contraintes internes σ_i . A T_a le terme de contrainte effective est donc nul.

Si l'existence d'un mécanisme thermiquement activé unique est établie, alors la valeur de l'énergie libre d'activation à T_a est une mesure de la hauteur de la barrière locale ΔG_0 (3) soit, $\Delta G_a(T_a) = \Delta G_0$.

I-4 Paramètres accessibles à l'expérience

1- Volume d'activation opérationnel

Cette quantité représente la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte:

$$V_o = kT \left(\frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_p)}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{Structure}}$$

Comme indiqué au chapitre 1, le volume opérationnel est déterminé grâce à un essai de relaxation simple de la contrainte.

I-2 Formulation cinétique.

La vitesse de déformation plastique, résulte du développement des germes de cisaillement ayant atteint une taille critique, et peut s'exprimer sous la forme cinétique suivante (1)

$$\dot{\epsilon}_p = \epsilon_0 N v_{\text{déf}}$$

N est le nombre de germes critiques

ϵ_0 est la déformation élémentaire moyenne due à un événement d'activation

$v_{\text{déf}}$, fréquence élémentaire de déformation, représente le nombre de défauts qui réussissent l'expansion par unité de temps.

Elle peut être écrite comme le produit de deux termes :

$$v_{\text{déf}} = v_N \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right)$$

v_N est la fréquence d'attaque des vibrations atomiques corrélées lors de l'événement élémentaire de déformation. Elle est prise de l'ordre de $\frac{v_D}{10}$ où v_D est la fréquence de Debye (10^{13} s^{-1}).

le terme $\exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right)$ exprime la probabilité d'une fluctuation locale d'énergie supérieure ou égale à ΔG_a .

Lorsqu'un mécanisme thermiquement activé unique contrôle la déformation, la variation de ΔG_a avec la température est une droite passant par l'origine:

$$\Delta G_a = \alpha kT$$

La fréquence d'activation $v_{\text{déf}}$ est dès lors accessible à partir de la connaissance de la variation de ΔG_a avec la température par :

$$v_{\text{déf}} = v_N \exp - \alpha$$

Nous avons rappelé que la contribution majeure à l'entropie d'activation provient de l'évolution avec la température des constantes élastiques du matériau. Ceci signifie que la détermination de ΔG_a implique de connaître la variation du module

Les défauts nucléés lors du stade pré-plastique vont se propager dans le matériau sous l'effet combiné de la contrainte et des fluctuations thermiques.

Lorsque le terme pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$ ne dépend pas ou seulement faiblement de la température et de la contrainte appliquée, l'inversion de l'équation précédente conduit à :

$$\Delta G_a = \alpha kT \quad \text{avec} \quad \alpha = \log \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}_p} \right)$$

Si la variation de ΔG_a avec T est linéaire, le processus thermiquement activé est unique et l'on peut chercher à lui associer un mécanisme moléculaire déterminé.

L'énergie libre ΔG_a , fonction de la contrainte appliquée et de la température, représente la contribution d'origine thermique au franchissement de la barrière d'énergie représentative de l'obstacle localisé qui s'oppose à la propagation des défauts de plasticité.

Outre l'énergie d'activation ΔG_a , ses dérivées partielles par rapport à la contrainte et à la température sont également accessibles :

$$\Delta S_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right)_{P, \sigma, \text{Structure}} \quad : \text{ l'entropie d'activation.}$$

$$V_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right)_{P, T, \text{Structure}} \quad : \text{ le volume d'activation.}$$

L'entropie d'activation rend compte de la variation avec la température de la réponse élastique du matériau, $\mu(T)$, lors de la propagation du germe.

V_a reflète l'extension spatiale de la zone qui est le siège des fluctuations thermiques cohérentes.

ΔG_a s'exprime alors par:

$$\Delta G_a = \frac{\Delta H_a + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma_a V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}}$$

Préambule

Cette partie de l'étude a été réalisée dans le cadre d'une opération de recherche concertée, le GDR 933 "Propriétés mécaniques des polymères" du CNRS.

L'optique de cette action est de réunir et de confronter différentes approches des relations structure-propriétés mécaniques sur des matériaux modèles.

De ce point de vue, les copolymères statistiques du Styrène et du Méthacrylate de Méthyle présentent un grand intérêt compte tenu de la très large disparité de comportements des homopolymères correspondants qui sont pourtant tous deux amorphes et ont des températures de transition vitreuse voisines.

Du point de vue de la plasticité au seuil d'écoulement, le PS et le PMMA ont fait l'objet de travaux dans le laboratoire et il est donc particulièrement intéressant de comparer ces copolymères à teneur variable en chacun des monomères aux polymères parents.

I- Activation thermique de la déformation

Les concepts de base de l'analyse thermodynamique et cinétique de la déformation non élastique des polymères ont fait l'objet de nombreux travaux au sein du laboratoire et le lecteur pourra se reporter aux thèses et publications correspondantes (voir par exemple 1-5). Au seuil d'écoulement, le phénomène de propagation des défauts de cisaillement évoqués au chapitre 1 est le mécanisme prédominant. Il nous paraît important de souligner que l'évènement élémentaire de propagation peut être décrit comme le mouvement isotherme et réversible du front du défaut dans un système en état de quasi-équilibre thermodynamique, les temps de réorganisation structurale du solide amorphe étant très grands (supérieurs à 100 s) par comparaison aux temps caractéristiques des évènements thermiquement activés, de l'ordre de 10^{-3} s dans le PS et le PMMA (2). Cette grandeur est précisée ci-après

I-1 Aspects thermodynamiques

Lors d'un essai de compression à vitesse imposée, la vitesse de déformation plastique est exprimée au stade d'écoulement par une loi d'Arrhénius :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_a(\sigma_a - \sigma_i, T)}{kT}\right)$$

Listes des figures du chapitre VII

- Fig. 1: Définition opérationnelle de σ_y
- Fig. 2: $\sigma_y(T)$ pour le PS
- Fig. 3: $\sigma_y(T)$ pour le S3M1
- Fig. 4: $\sigma_y(T)$ pour le S1M1
- Fig. 5: $\sigma_y(T)$ pour le S1M3
- Fig. 6: $\sigma_y(T)$ pour le PMMA
- Fig. 7: Ensemble des courbes $\sigma_y(T)$
- Fig. 8: $V_o(T)$ pour le PS
- Fig. 9: $V_o(T)$ pour le S3M1
- Fig. 10: $V_o(T)$ pour le S1M1
- Fig. 11: $V_o(T)$ pour le S1M3
- Fig. 12: $V_o(T)$ pour le PMMA
- Fig. 13: Evolution du module avec la température pour le S3M1
- Fig. 14: Evolution du module avec la température pour le S1M1
- Fig. 15: Evolution du module avec la température pour le S1M3
- Fig. 16: $\Delta H(T)$ et $\Delta G(T)$ pour le S3M1
- Fig. 17: $\Delta H(T)$ et $\Delta G(T)$ pour le S1M1
- Fig; 18: $\Delta H(T)$ et $\Delta G(T)$ pour le S1M3
- Fig. 19: Détermination de la température athermique pour le S3M1
- Fig. 20: Détermination de la température athermique pour le S1M1
- Fig. 21: Détermination de la température athermique pour le S1M3
- Fig. 22: Comparaison des températures athermiques

2ème Partie

CHAPITRE VII

Analyse thermodynamique et cinétique
de la plasticité
au seuil d'écoulement
de
Poly(styrène-co-méthylmethacrylate)

13. Bouton Rochelle:
thèse de Doctorat en Science et génie des Matériaux de l'INPL
Nancy, 1991

14. Bucknall C.B.:
Makromol. Chem., Macromol. Symp., **20/21**, 1988, 425

V - BIBLIOGRAPHIE

1. Bucknall C.B., Partridge I.K., Ward M.V.:
J. of Mat. Sci., **19**, 1984, 2064
2. Bucknall C.B., Marchetti A.:
J. Appl. Polym. Sci., **28**, 1983, 2689
3. Bucknall C.B., Marchetti A.:
Polym. Eng. Sci., **24**, 1984, 535
4. Bucknall C.B., Clayton D.:
J. Mat. Sci., **7**, 1972, 202
6. Yee A.F., Sue H.J.:
7 ième congrès Deformation, Yield and Fracture of Polymer,
ambridge, 11-14 Avril 1988
7. Parker D.S., Sue H.J., Huang J., Yee A.F.:
Polymer, **31**, 1990, 2267
8. Hobbs S.Y., Boop R.C., Watkins V.H.:
Polym. Eng. Sci., **23**, 1983, 380
9. Lovell P.A., McDonald J., Saunders D.E.J., Sherratt M.N., Yung R.J.:
Plast. Rubb. Process. Appl., **16**, 1991, 37
10. Hooley C.J., Moore D.R., Whale M., Williams M.:
Plast. Rubb. Process. Appl., **1**, 1981, 345
11. Mauzac O.:
Thèse de Doctorat en Physico-Chimie Macromoléculaire de
Université de Strasbourg
12. Shah N.:
J. of Mat. Sci., **23**, 1988, 3623

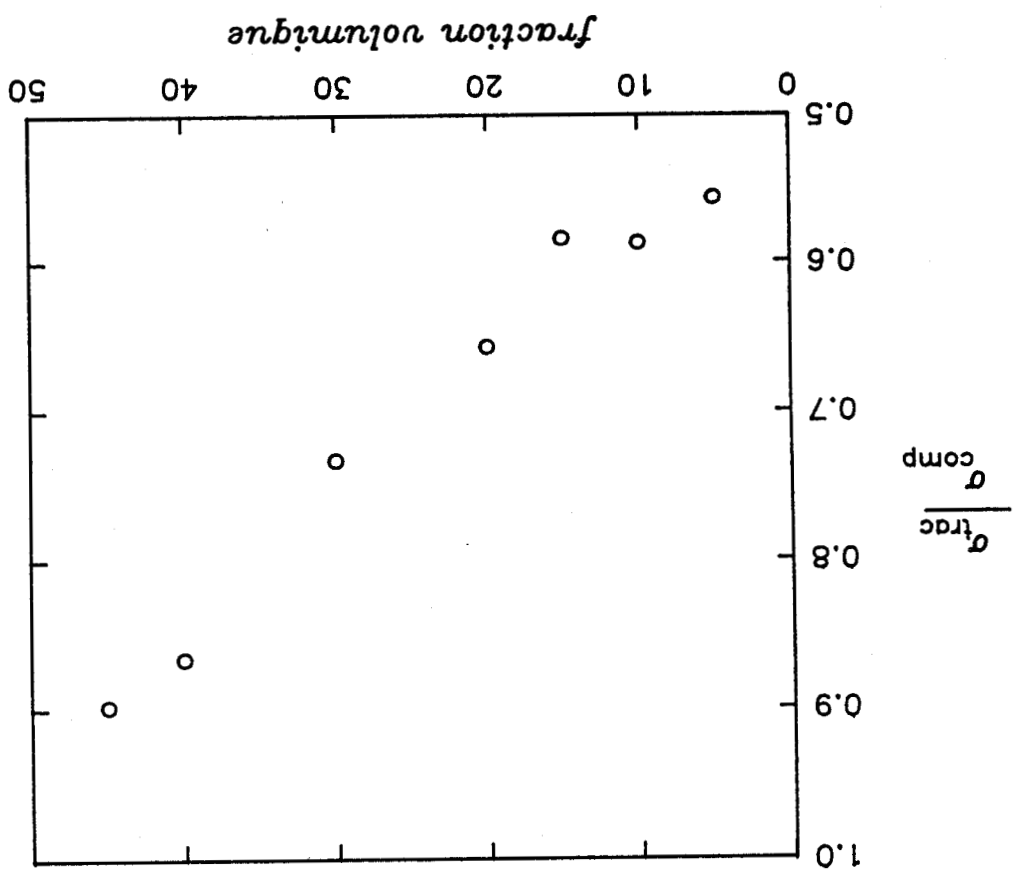
En résumé

Ces essais préliminaires de suivi de la variation de volume au cours d'essais de traction restent très qualitatifs. Le potentiel de la technique, non perturbatrice de l'échantillon, est cependant indéniable.

Dans l'exploration de l'influence de la fraction volumique de renforteur, il apparaît clairement qu'avant le seuil d'écoulement un caractère cavitationnel est toujours présent, mais devient limité au-delà de la fraction critique établie pour la préplasticité en compression et la rupture.

La situation est très complexe au-delà de ce premier stade de déformation non élastique et d'autres techniques d'observation morphologique devront être associées à ce type d'essai pour clarifier l'évolution de la déformation.

Figure 13: Evolution du rapport $\frac{\sigma_{traction}}{\sigma_{compression}}$ avec F_v



Si l'on examine qualitativement l'évolution avec la traction volumique de cette contribution cavitationnelle, on constate que la pente de $\frac{\Delta V}{V}(e_3)$ dans la zone préplastique se corréle raisonnablement avec la variation observée des paramètres K ou K_{1c} .

Il est à remarquer que la comparaison des contraintes au seuil en traction et en compression sur la figure 6 du chapitre 2 est en bon accord avec ces observations: à taux élevé de renfort nous observons que $\frac{\sigma_c}{\sigma_0}$ d'environ 0.9 caractéristique du cisaillement [14], mais qu'à taux faible, ce rapport décroît jusqu'à 0.6, suggérant la contribution du crazing (figure 13).

Figure 12: Evolution de la déformation à la rupture avec la fraction volumique

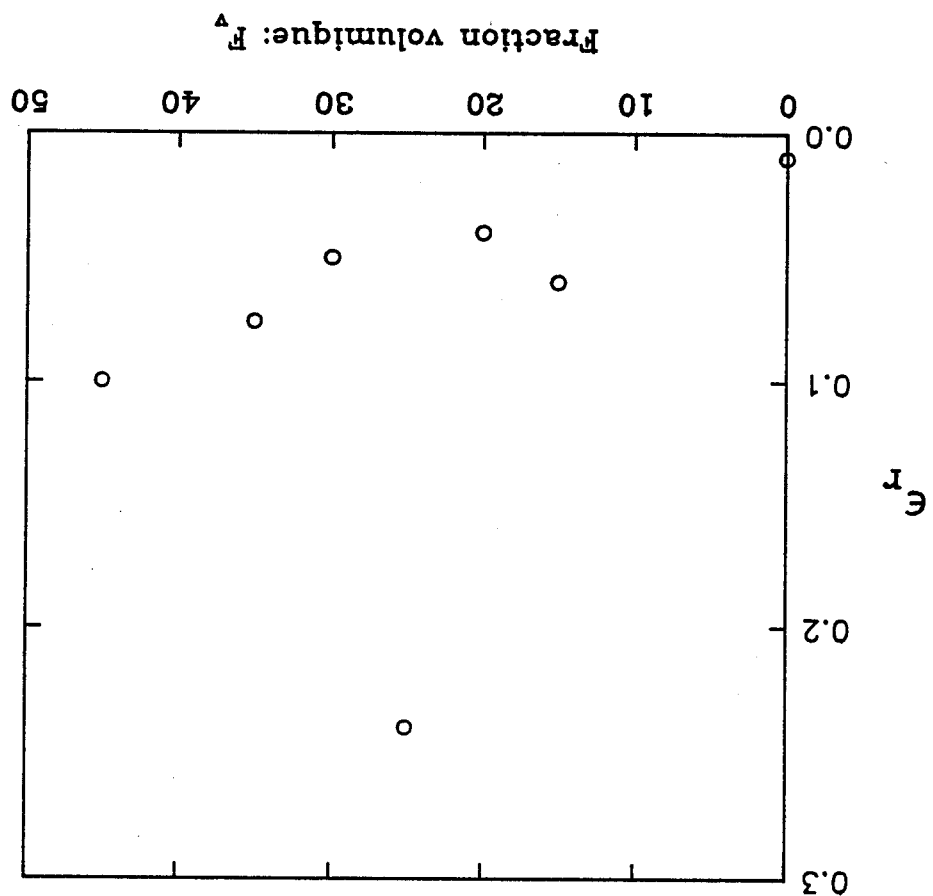
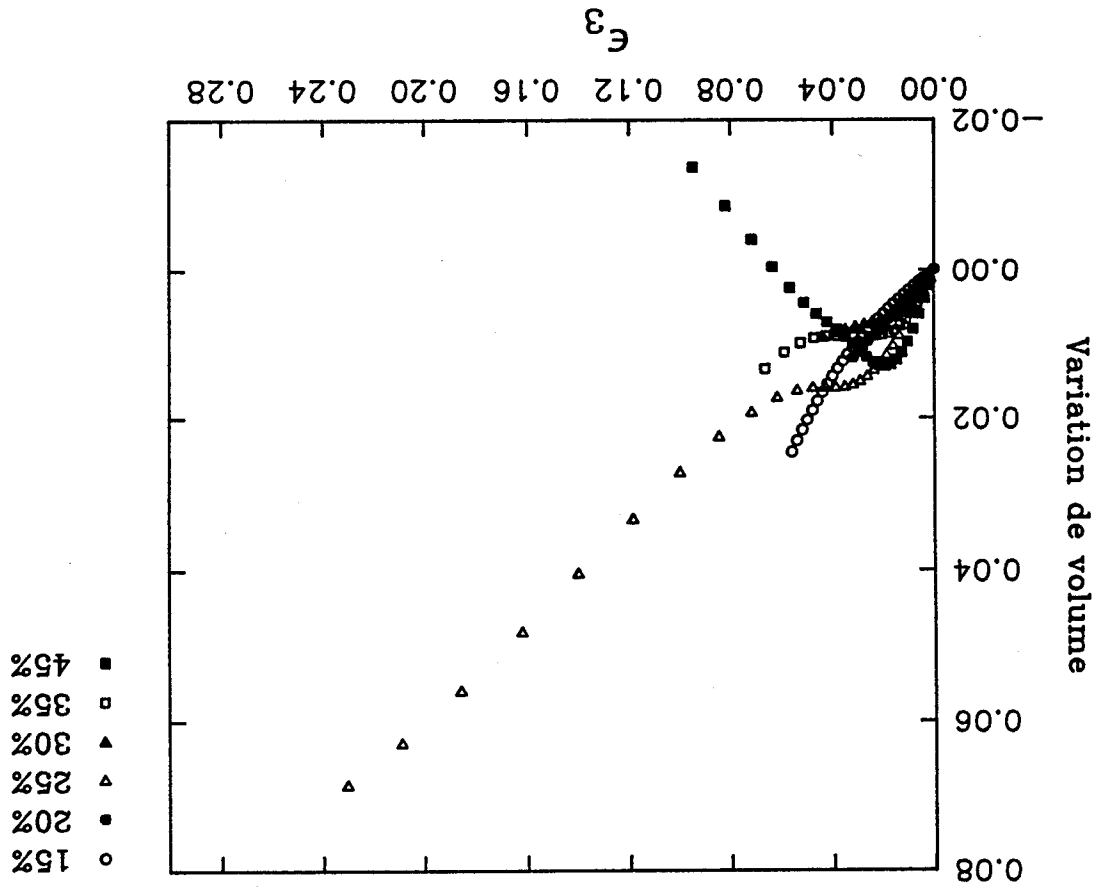


Figure 11: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ PMMA1-P3



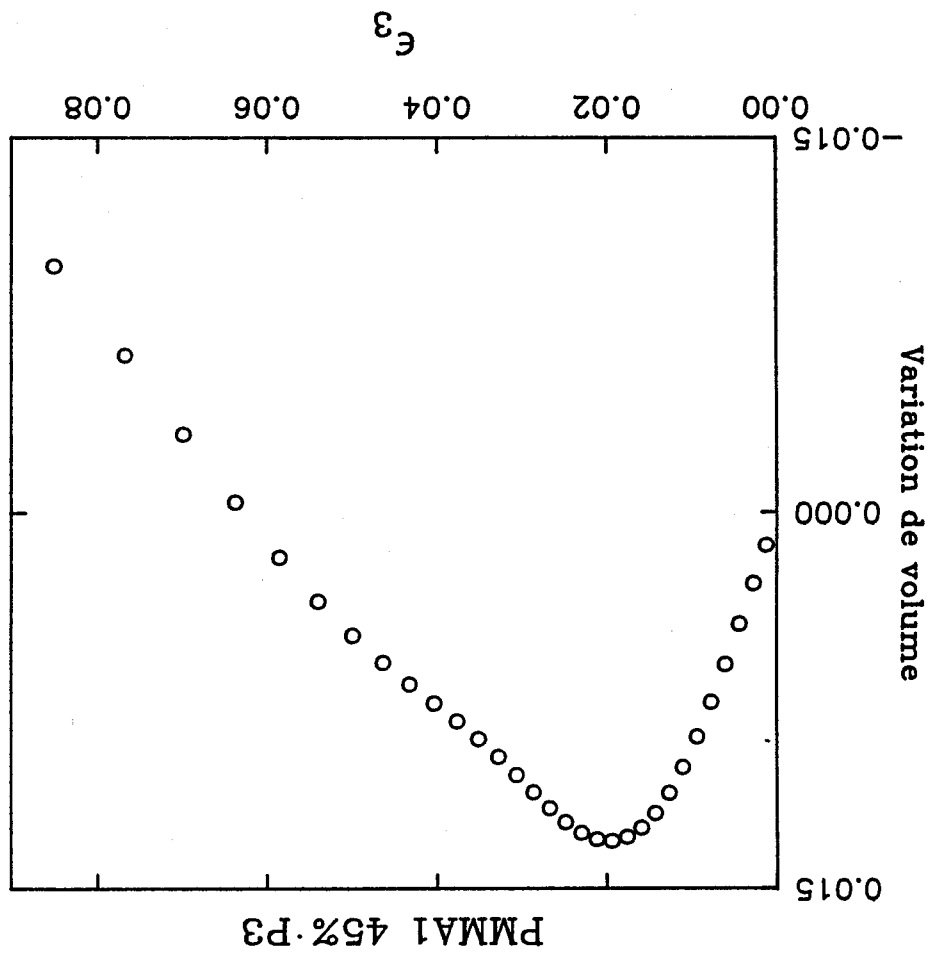


Figure 10: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ PMMA1-45%P3

Figure 9: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ PMMA1-35%P3

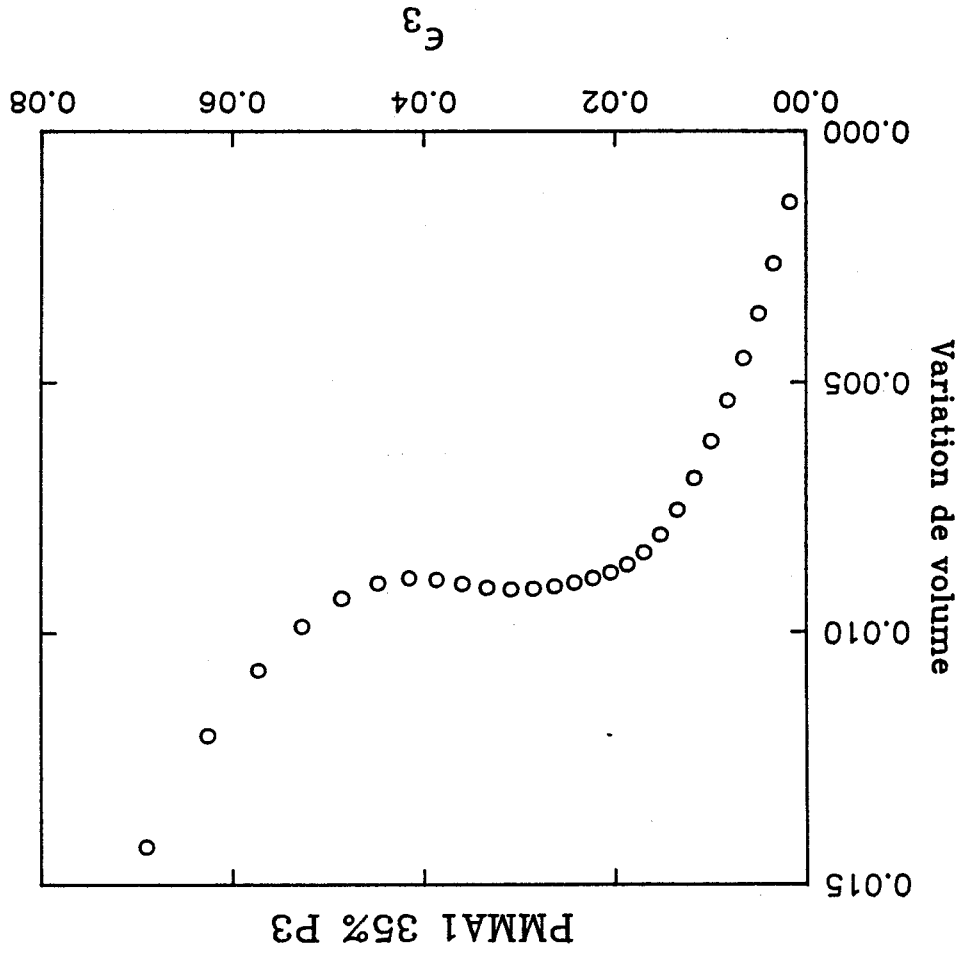


Figure 8: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ PMMA1-30%P3

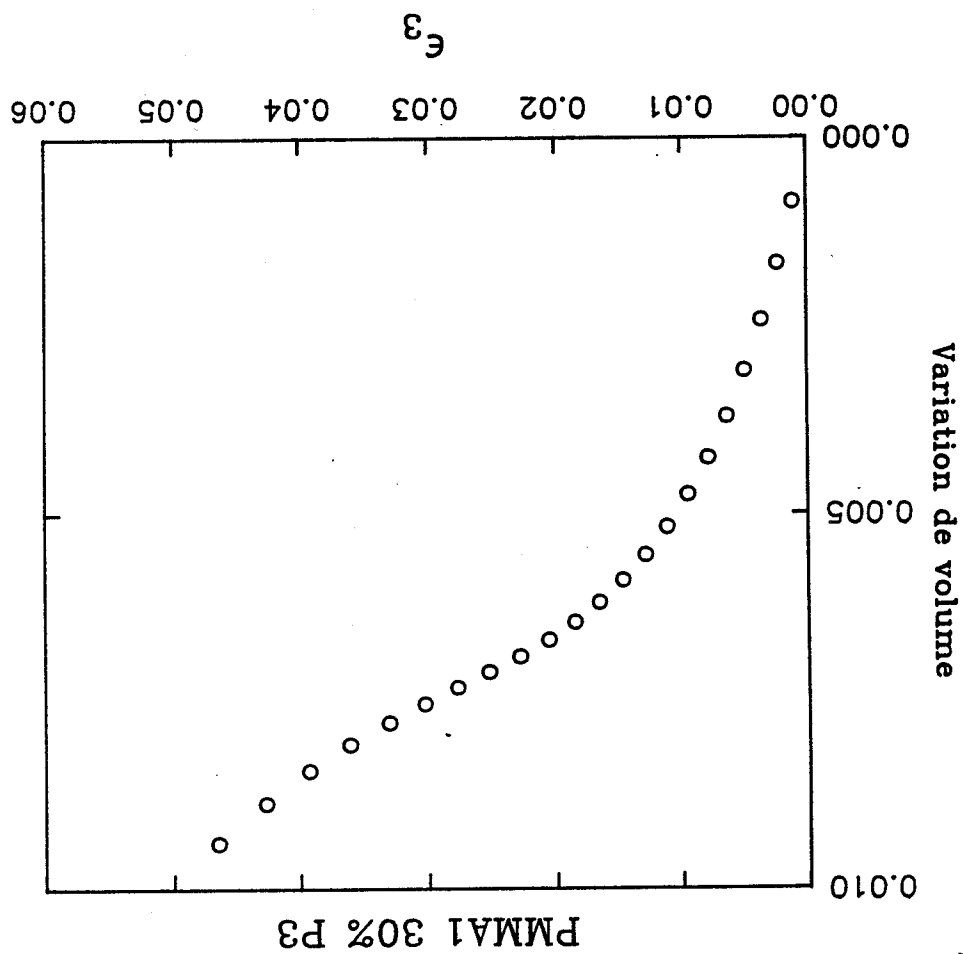
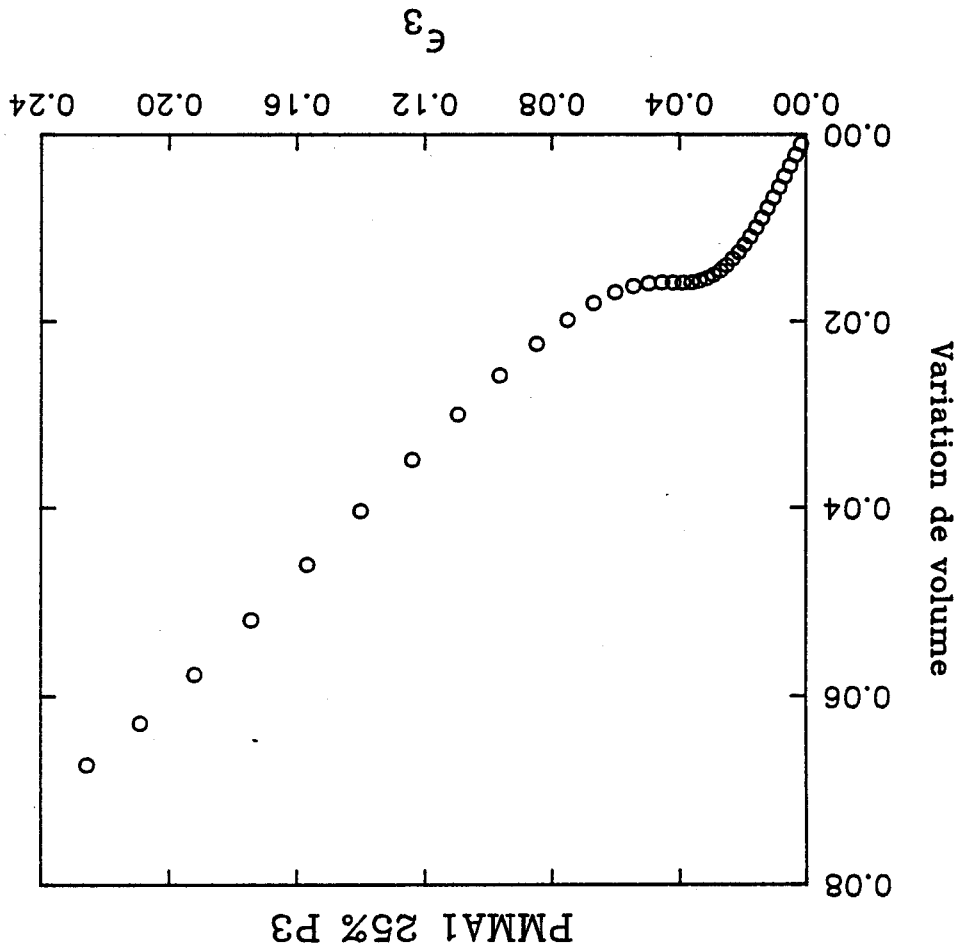


Figure 7: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ PMMA1-25%P3



Pour les taux de 25-30-35% la pente d'évolution de la variation de volume est importante; ce phénomène est très prononcé lorsque F_v vaut 25%, on n'en décèle que l'amorce sur les fractions de 30 et 35% qui rompent cependant très vite après la reprise de cette l'augmentation de $\frac{\Delta V}{V}$. Pour la fraction 45% apparaît une variation de volume négative qui pourrait s'interpréter par l'existence d'une striction dans la zone d'observation. Celle-ci n'a néanmoins pas été décelé. Par ailleurs, Bouton Rochelle [13] observe une densification de ses mélanges déformés en traction ou en cisaillement. Ce changement de mécanisme s'observe dans la zone d'écoulement du matériau.

III - 3 - Les déformations à la rupture

L'évolution de la déformation à la rupture des matériaux avec le taux de renforçateur présente une allure assez originale comme l'illustre la figure 12. Aux incertitudes près toutes les déformations à la rupture sont de l'ordre de 7 à 10%, sauf pour la fraction volumique de 25% où cette déformation augmente fortement pour atteindre près de 20%. Ainsi, au taux critique observée en préplasticité correspond un ϵ_r maximum.

Le fait que la déformation à la rupture ϵ_r passe par un maximum lorsque la fraction volumique de renforçateur augmente a déjà été observé aussi par Lovell et al. [9]. La décroissance de ϵ_r constatée aux forts taux de latex peut s'expliquer par exemple par la multiplication de défauts cavitationnels liés aux interactions entre ligaments de matrice fortement cisailés.

IV - DISCUSSION

Le phénomène mixte de déformation que suggèrent les variations de volume que nous observons avant le seuil d'écoulement est en bon accord avec le modèle avancé par Yee [6, 7] et Hobbs [8]. Ces auteurs ont montré que le crazing (ou une cavitation) préalable du polymère est nécessaire pour exacerber le mode de déformation par bandes de cisaillement, par la relaxation des contraintes triaxiales, le blanchiment précède le cisaillement.

Figure 6: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ PMMA1-20%P3

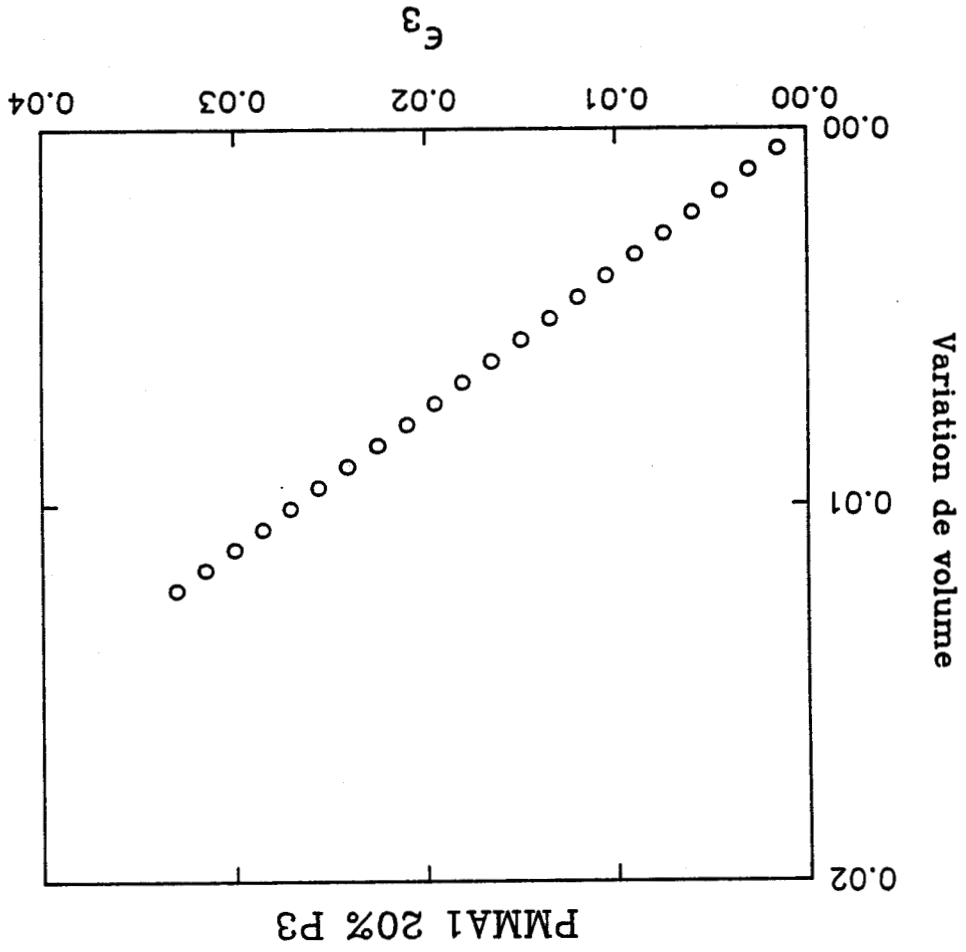
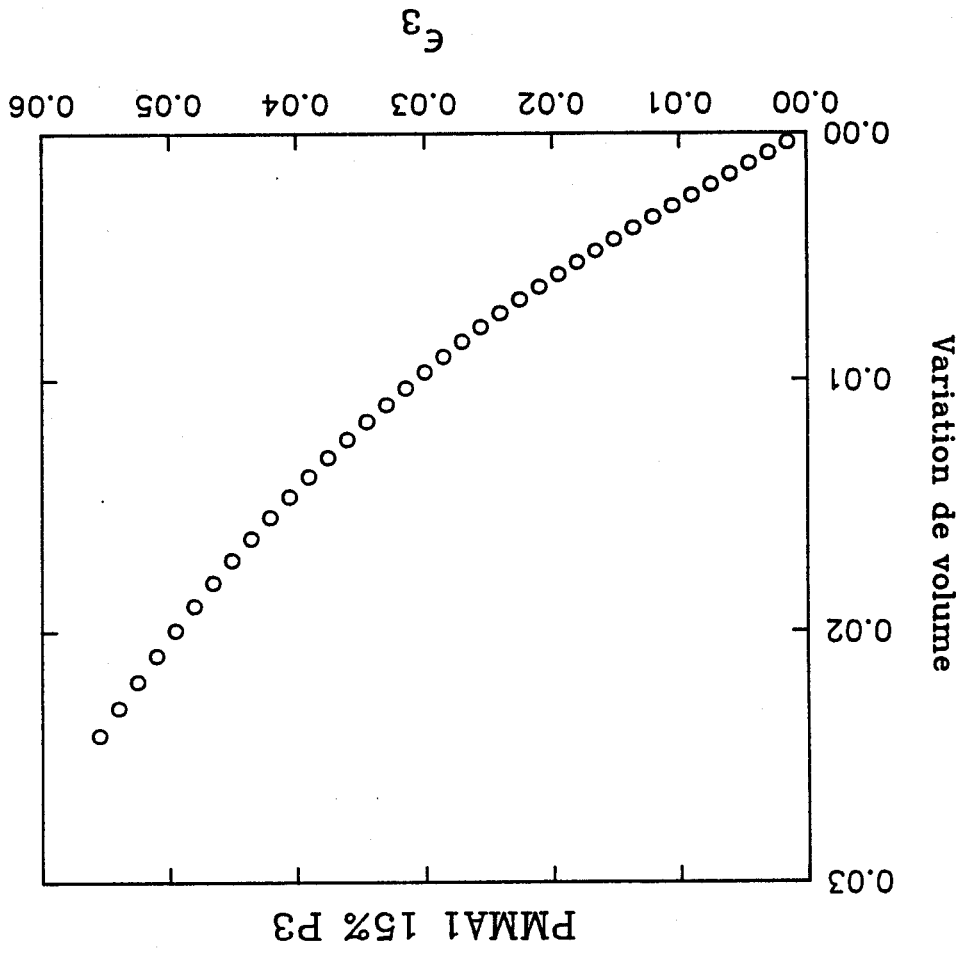


Figure 5: $\frac{\Delta V}{V}(\epsilon_3)$ PMMA1-15%P3



III - 1 - Les fractions volumiques inférieures à F_{vc}

Les figures 5 et 6 représentent respectivement les résultats obtenus dans le cas de renforts à 15 et 20% .

Nous constatons l'existence de deux phases dans le processus de déformation. Jusqu'à une déformation de l'ordre de 1 à 2% la réponse du matériau est purement élastique. Cette élasticité s'accompagne d'une dilatation du matériau caractéristique d'un solide compressible :

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 - 2 \nu)\epsilon_3 \text{ avec } \nu \text{ le coefficient de Poisson.}$$

La résolution du système dans la configuration actuelle ne permet pas une mesure fiable de ν .

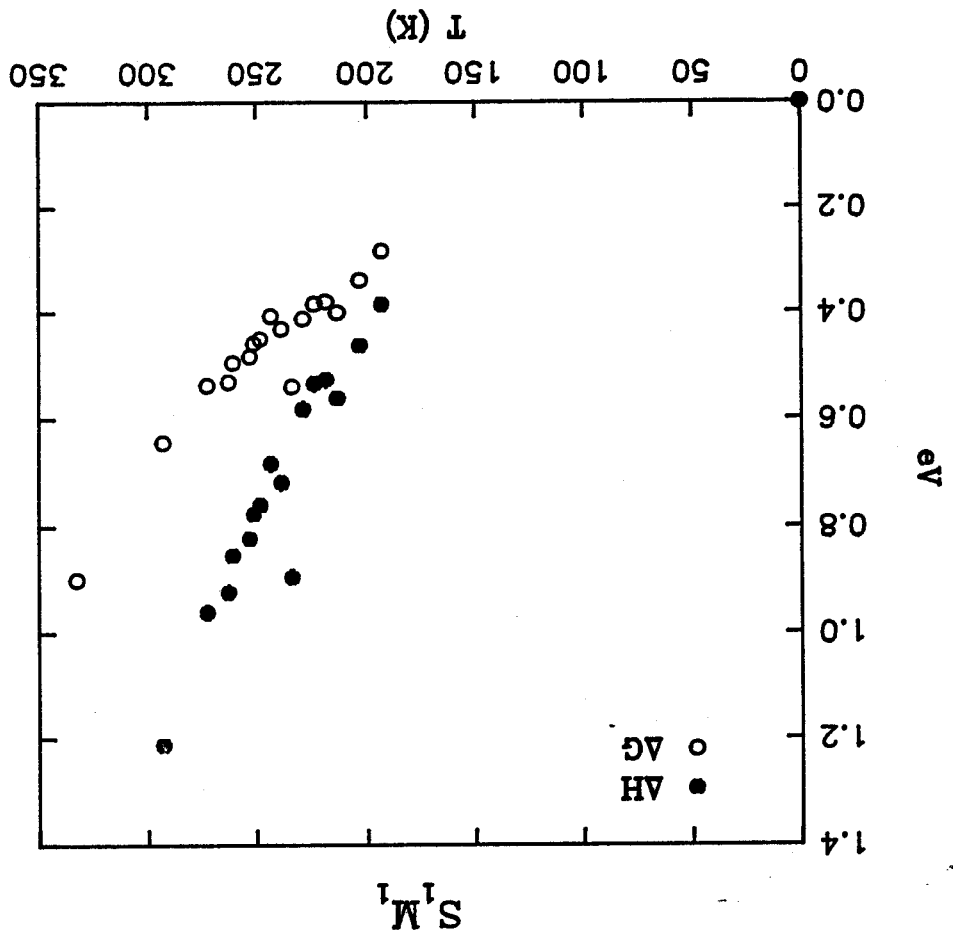
D'une déformation de l'ordre de 2% jusqu'à la rupture, nous constatons un changement de régime de déformation caractérisé par une variation de volume de pente 0.4, donc à un mode mixte de déformation crazing-cisaillement ou cavitation-cisaillement. L'existence de crazes pour les fractions volumiques inférieures à 20% est d'ailleurs mentionnée par d'autres auteurs [11, 12]. Nous sommes dans le régime de préplasticité du matériau (c'est dans ce domaine qu'une amélioration de la mesure serait nécessaire car les déformations restent très faibles).

Bien que n'ayant pas atteint le seuil d'écoulement, on constate l'apparition d'un blanchiment de l'éprouvette. L'origine du phénomène de diffusion de la lumière ainsi révélé ne peut être tranchée sur ces seuls essais préliminaires.

III - 2 - Les fraction volumiques égales ou supérieures à F_{vc}

Dans ces matériaux, il semblerait que le processus de déformation puisse se décomposer en trois phases. Une première correspondant au stade élastique jusqu'à environ 2% de déformation. Un deuxième stade dans une gamme de déformations comprises entre 2 et 4% où la variation de volume diminue fortement ce qui indique que la déformation se fait principalement par cisaillement. Le troisième stade observé dépend de la fraction volumique considérée.

Figure 17



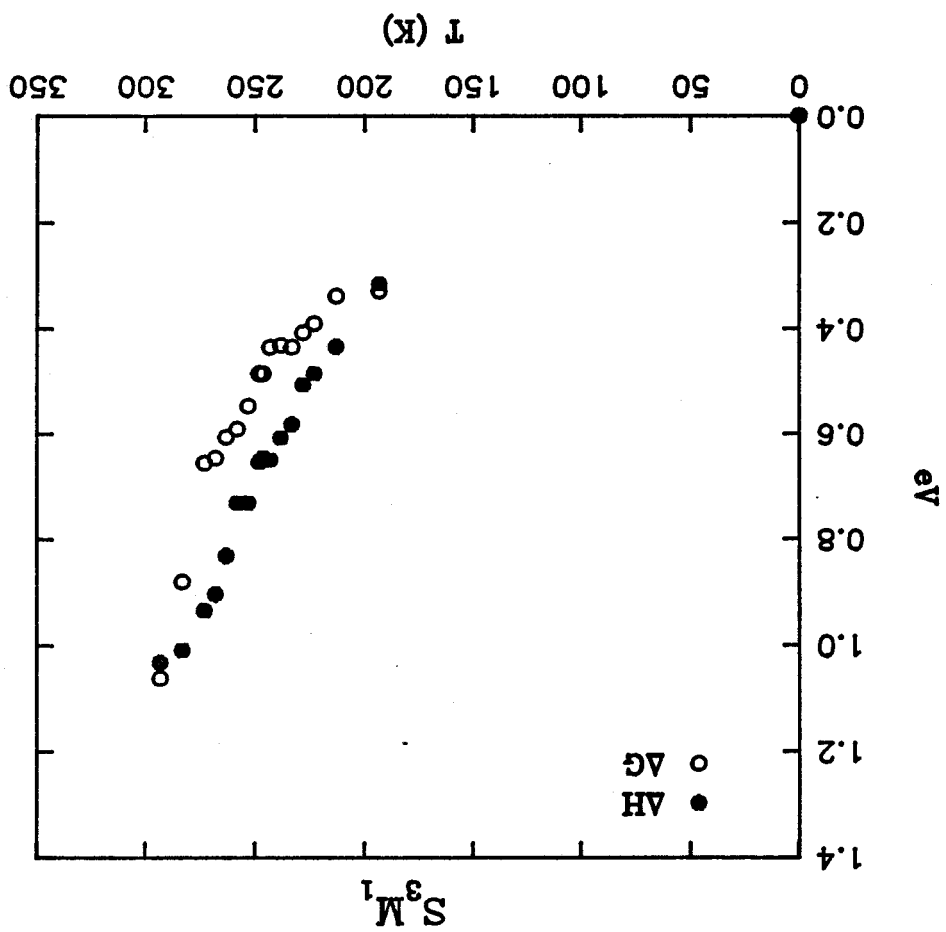


Figure 16

Figure 15

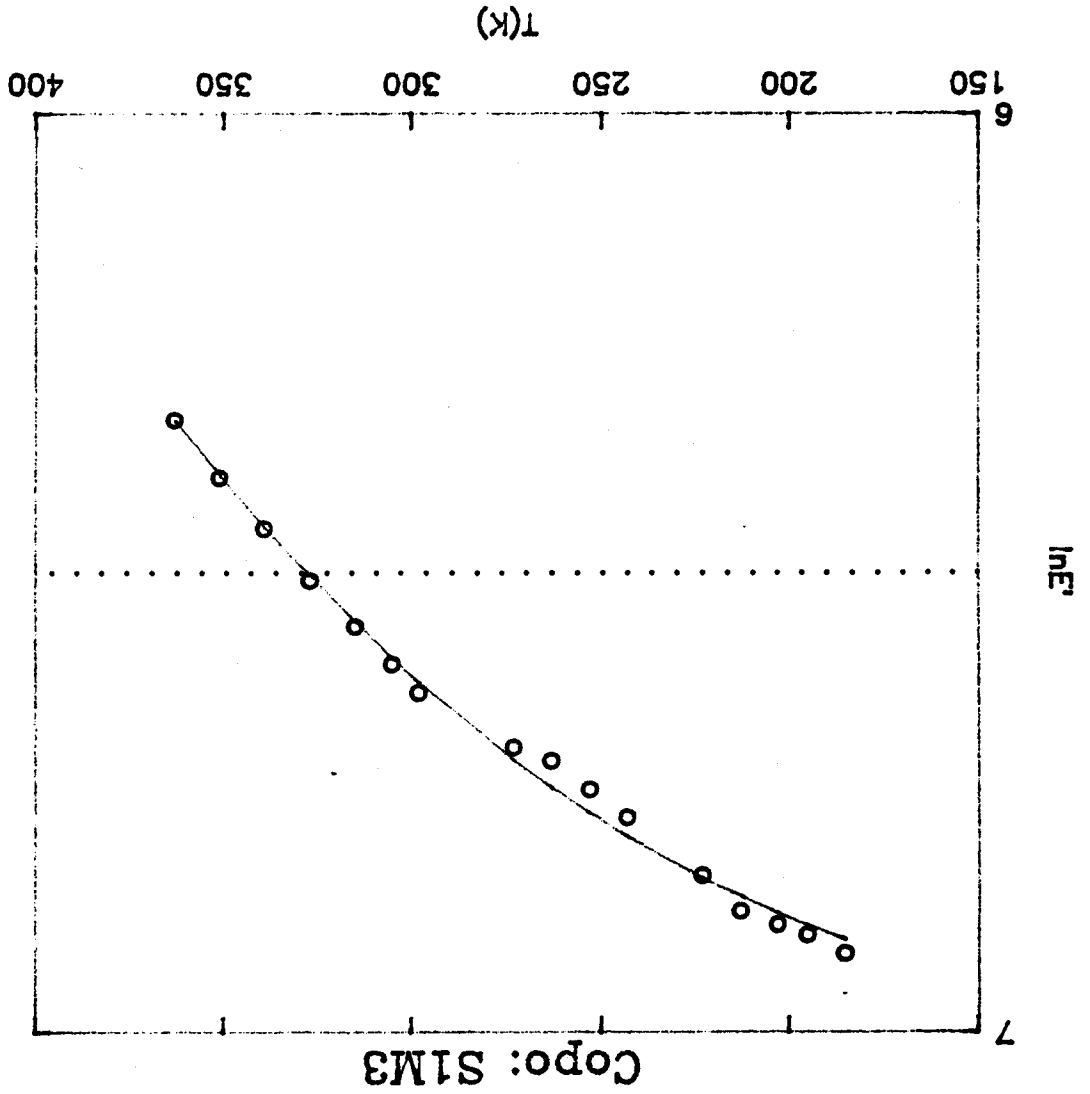


Figure 14

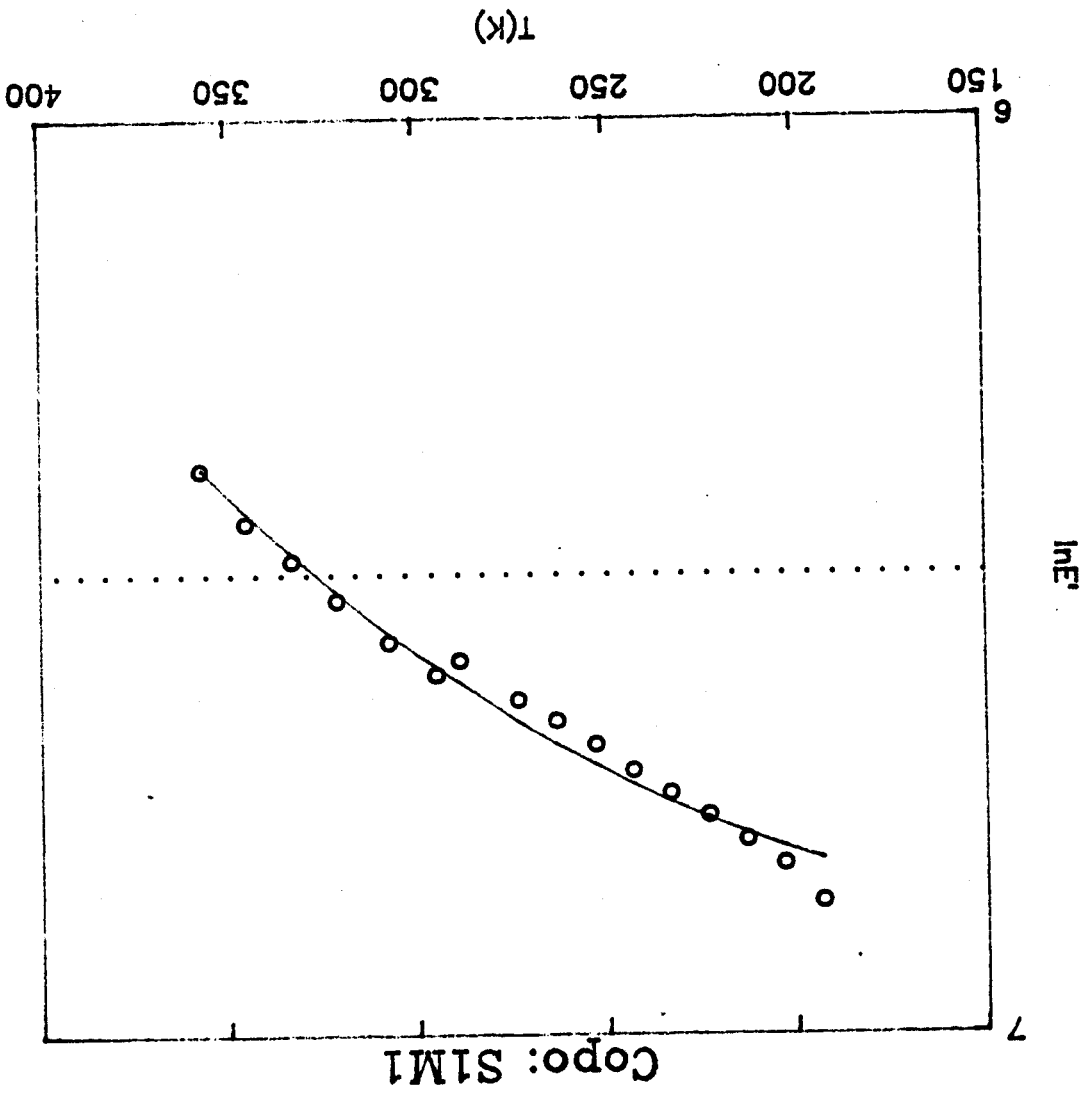
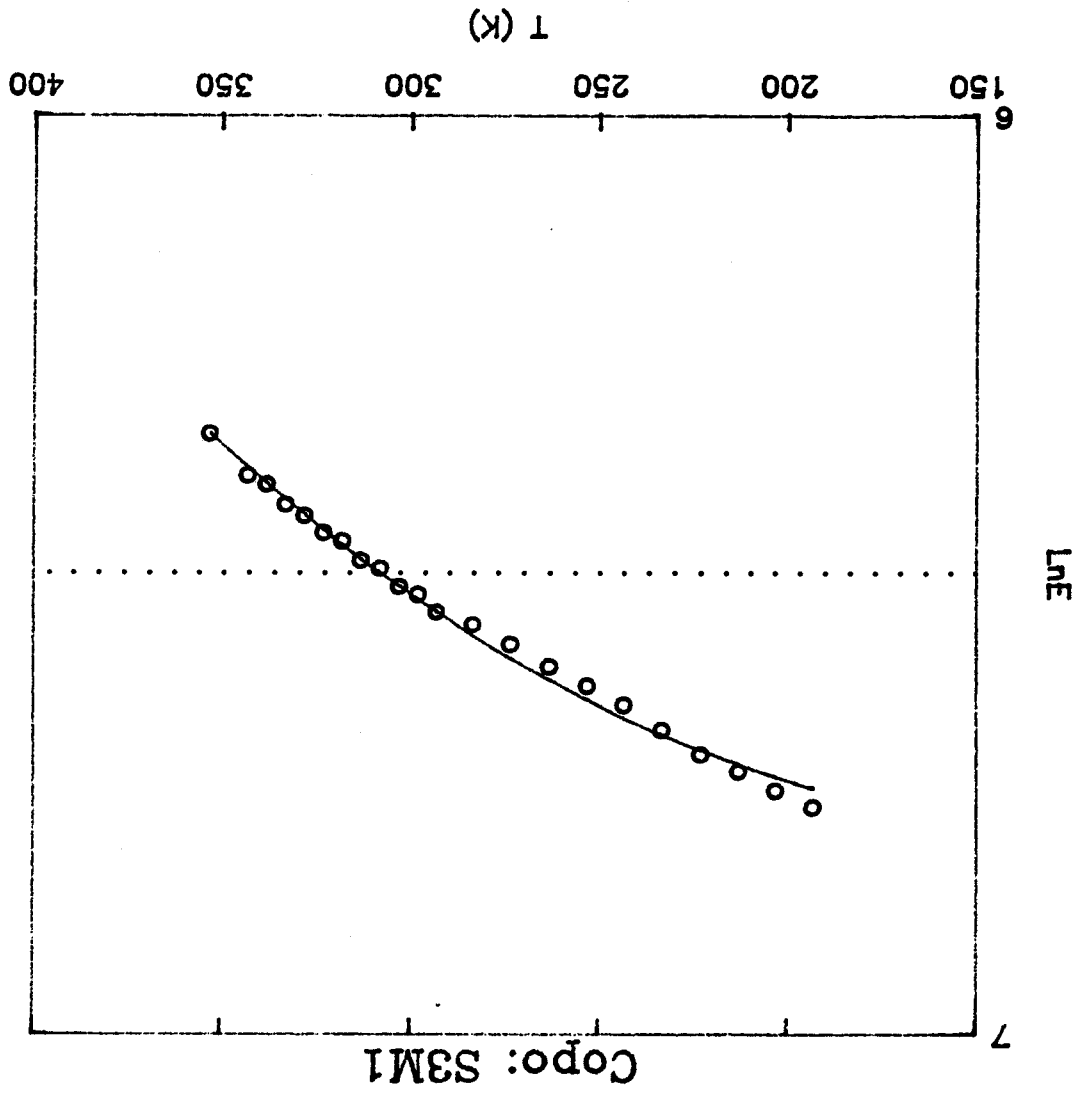


Figure 13



flexible au niveau du défaut local qui gouverne la propagation, plus la taille de la zone qui est le siège de fluctuations thermiques cohérentes (V_a) sera réduite. Nous reviendrons sur cet aspect du problème dans la discussion.

III-2 Détermination de l'énergie libre d'activation ΔG_a

La détermination de l'énergie libre d'activation requiert, outre de connaître la variation de la contrainte au seuil d'écoulement et du volume opérationnel avec T, de disposer de données sur la réponse élastique du matériau. Comme il est indiqué au paragraphe I-2, la fréquence à laquelle ce module élastique doit être déterminé n'est pas connue a priori, mais en l'occurrence nous savons que pour le PS et le PMMA, $v_{\text{déf}} = v_{\text{mod}}$ est de l'ordre de 10^3 Hz. Sur cette base, l'évolution du module de conservation E' déterminé en traction-compression à la fréquence de 500 Hz sur un viscoélasticimètre Métravib est présentée pour les trois copolymères sur les figures 13 à 15.

De cet ensemble de données, nous déduisons l'enthalpie d'activation ΔH_0 , puis l'énergie libre d'activation ΔG_a par le calcul direct. Le calcul par la méthode d'intégration du volume opérationnel confirme la validité du calcul direct et la signification physique du volume d'activation mesuré ($V_0 = V_a$) jusqu'à 250K environ sans que la précision sur les résultats nous permette de discriminer entre les trois copolymères de manière significative. Plusieurs résultats intéressants sont néanmoins obtenus, et sont illustrés sur les figures 16 à 18 :

- Le tracé de la variation de l'énergie libre avec T donne une droite passant par l'origine pour les trois copolymères jusqu'à 250-270K.

- La pente du tracé $\Delta G_a = \alpha kT$ vaut $\alpha = 21-22$, d'où nous déduisons la fréquence élémentaire de déformation $200 < v_{\text{déf}} < 800$ Hz, en bonne cohérence avec la détermination de la réponse élastique.

- Sur les mêmes figures sont reportées les évolutions de ΔH_0 avec T. Nous pouvons constater que la contribution d'origine entropique est beaucoup plus importante dans le cas de S1M1 et de S1M3, tout comme dans le PMMA (2), par comparaison avec S3M1.

III-3 Détermination des températures athermiques

Lorsque le franchissement de l'obstacle localisé va pouvoir se faire sans l'aide de la contrainte effective, c'est-à-dire lorsque $\sigma_a - \sigma_i$ tend vers zéro, la formulation de

Figure 12

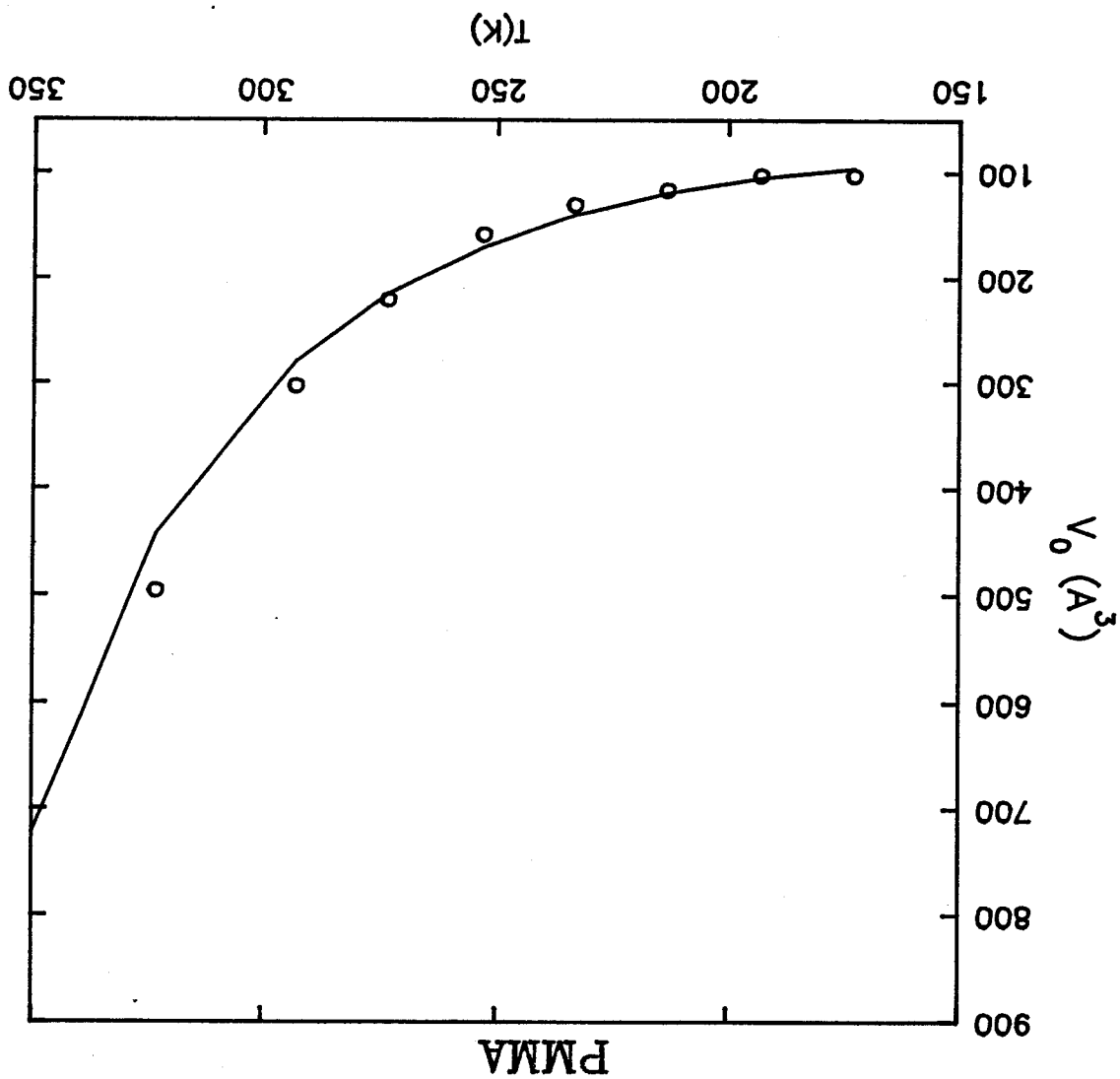


Figure 11

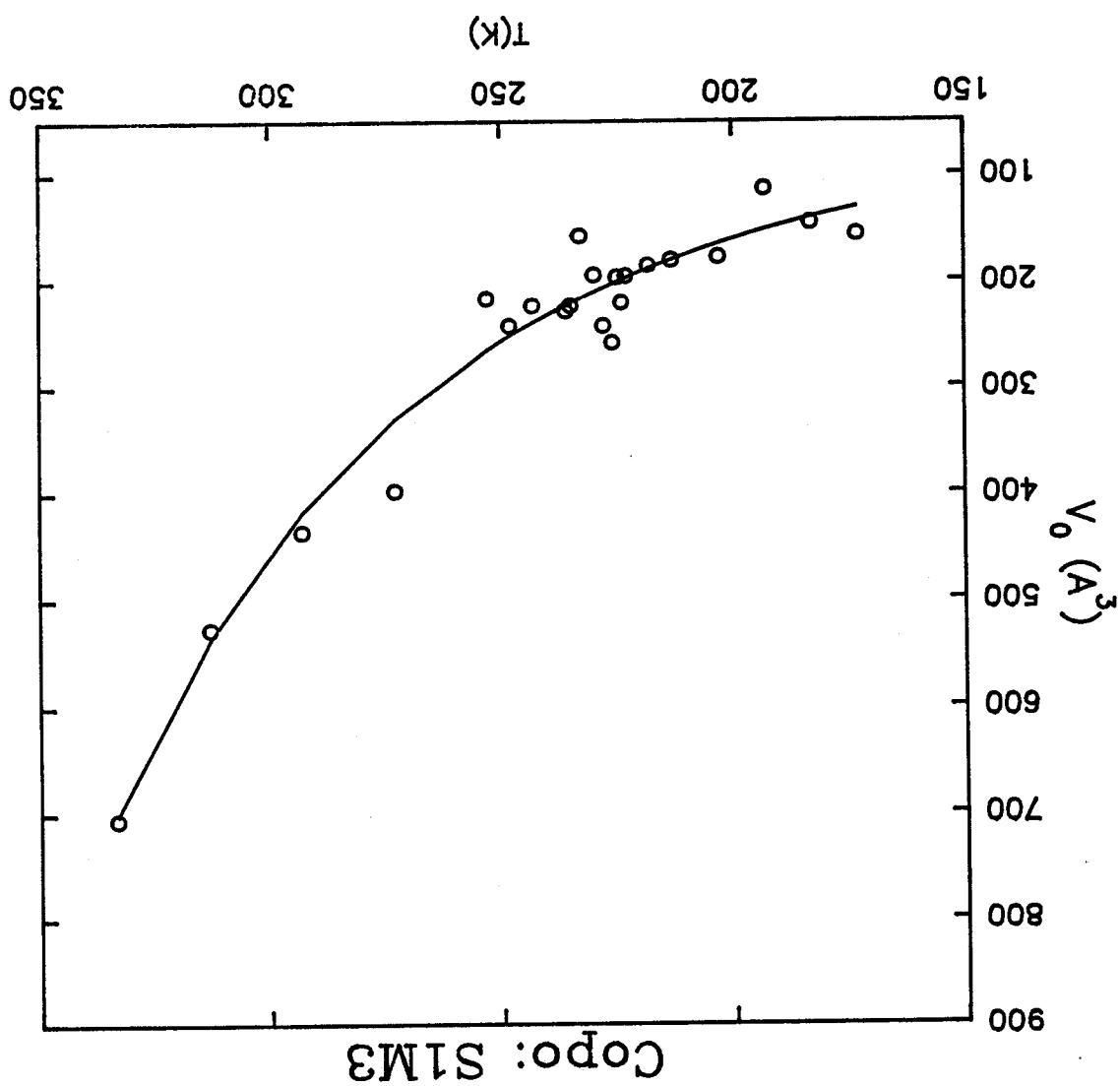


Figure 10

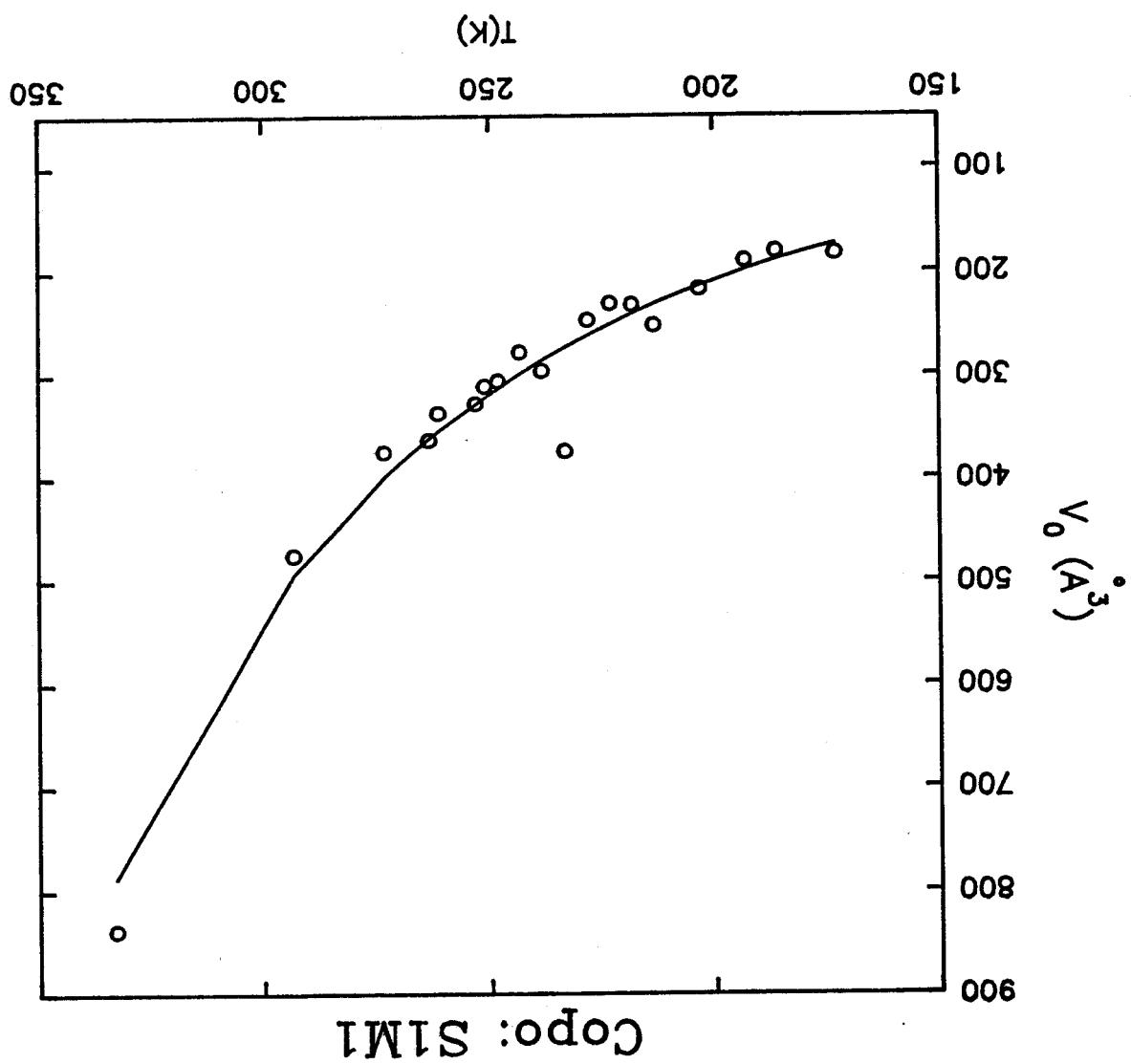
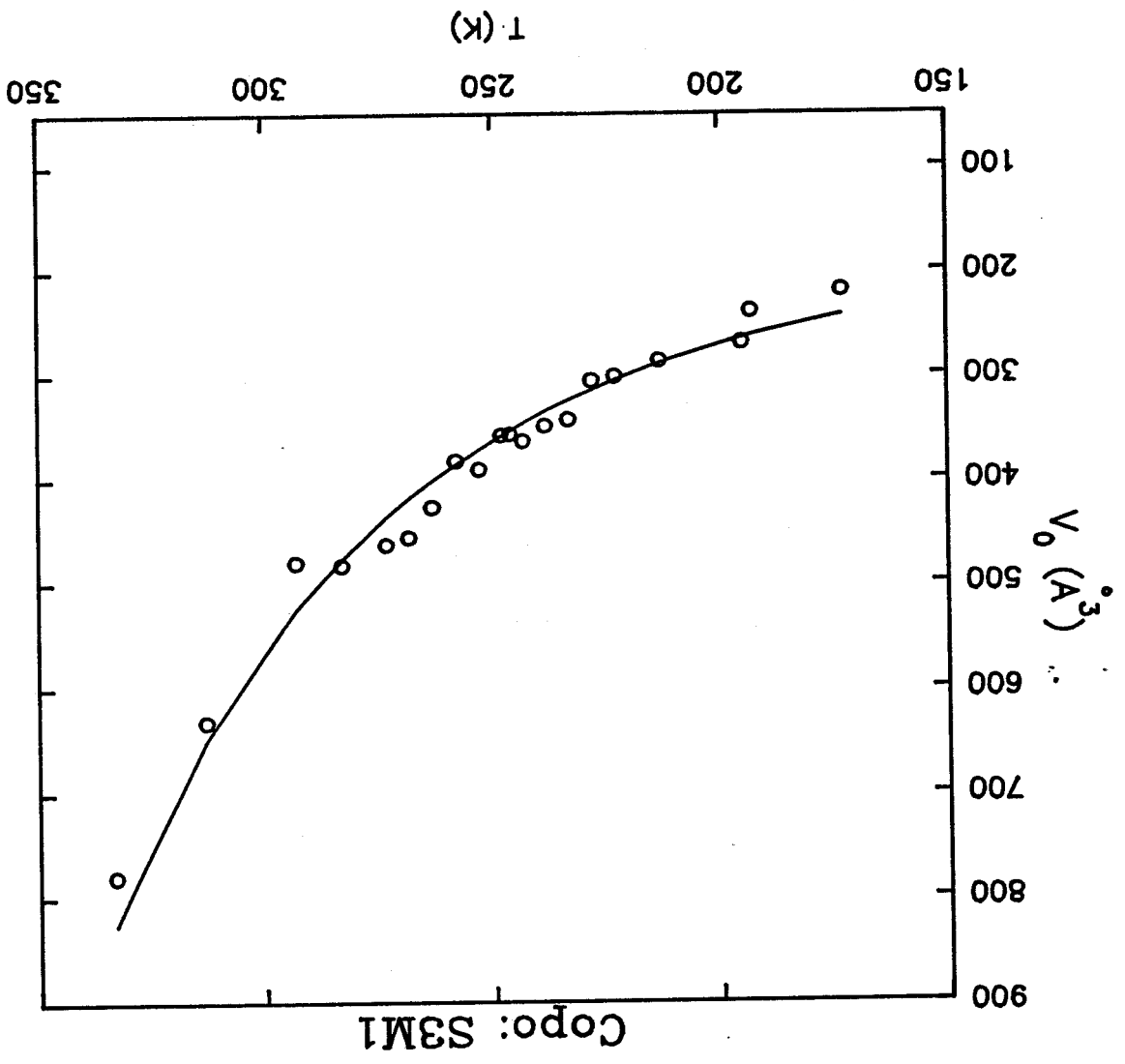


Figure 9



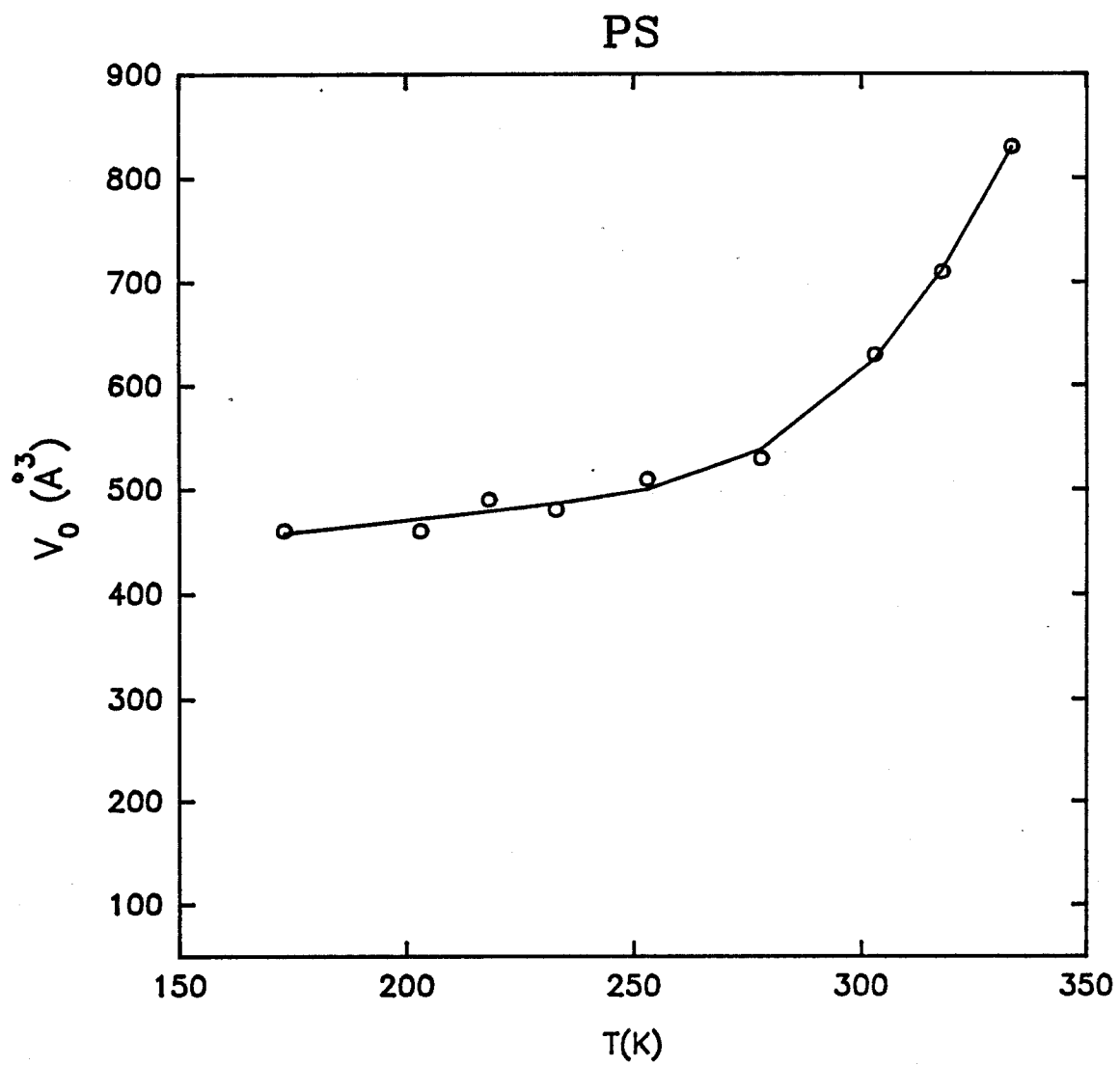


Figure 8

Figure 7

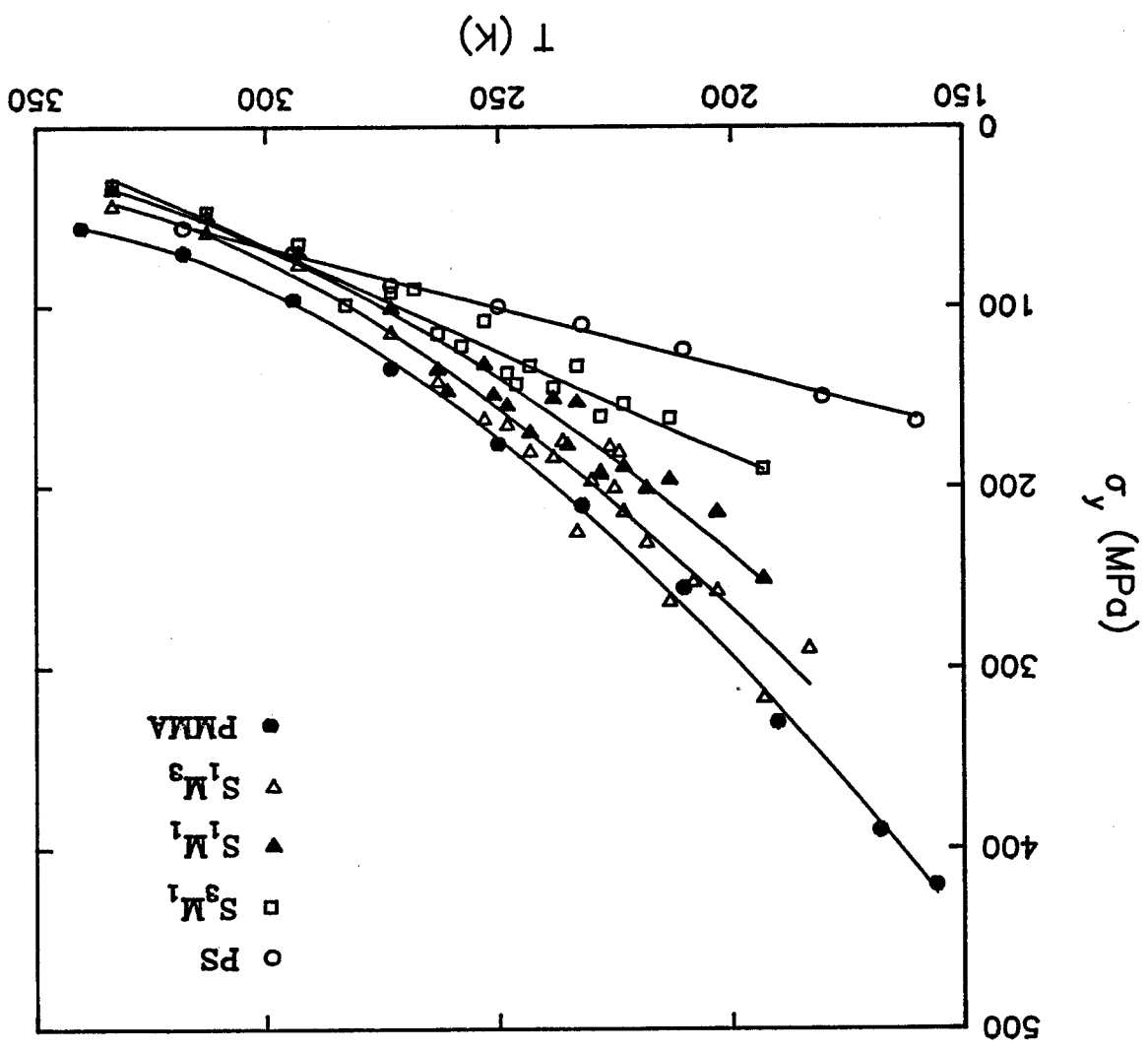


Figure 6

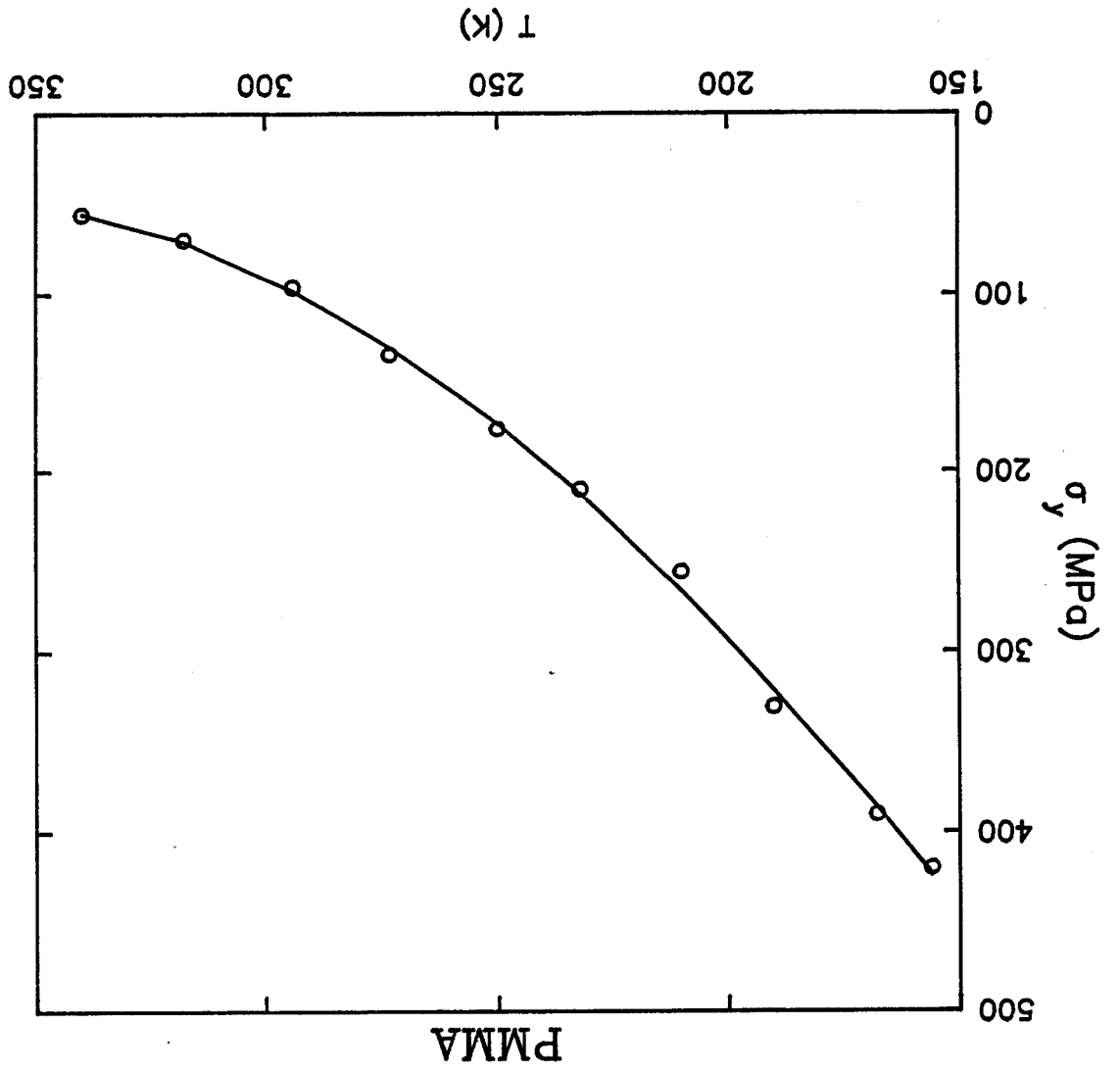
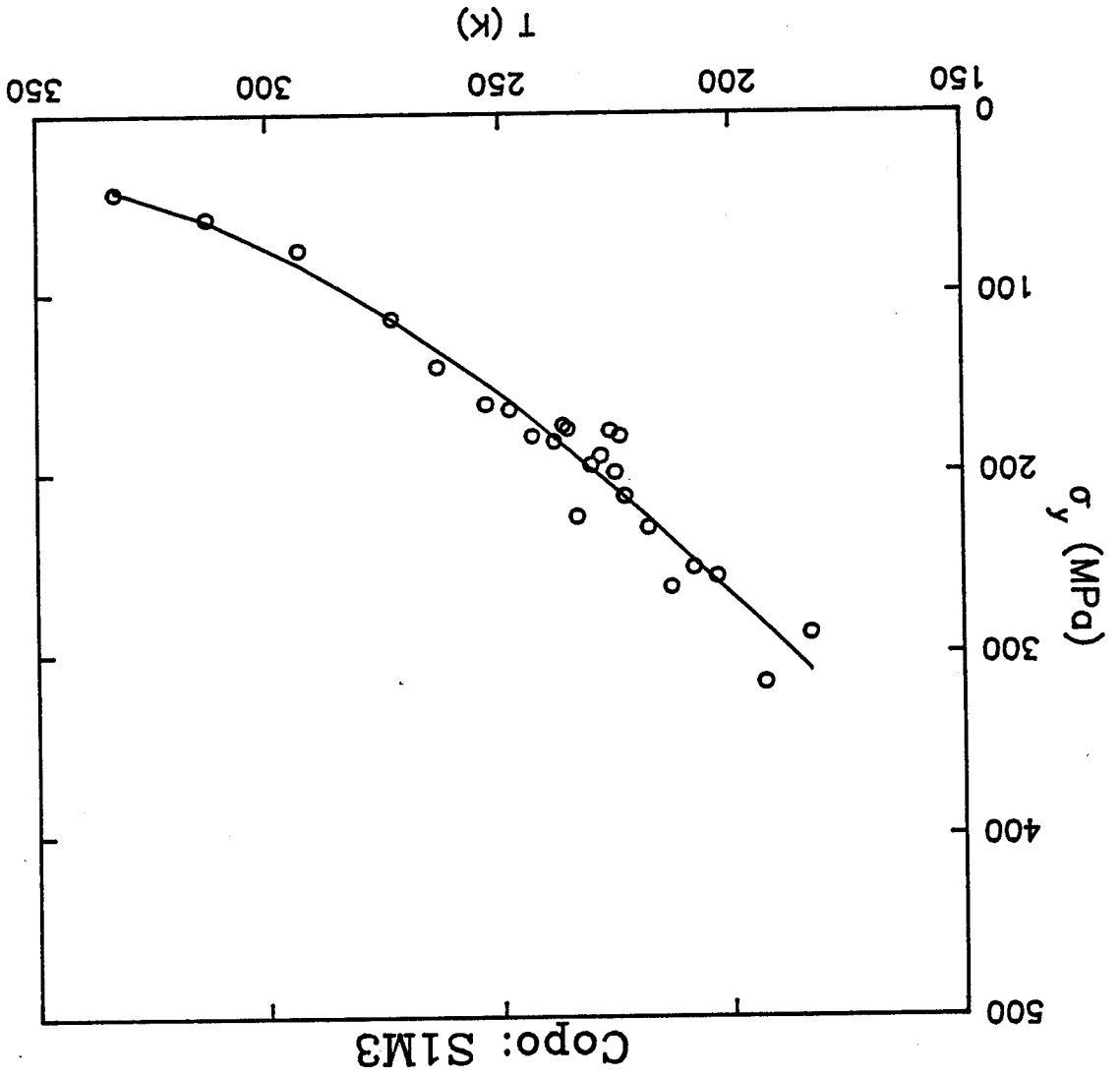


Figure 5



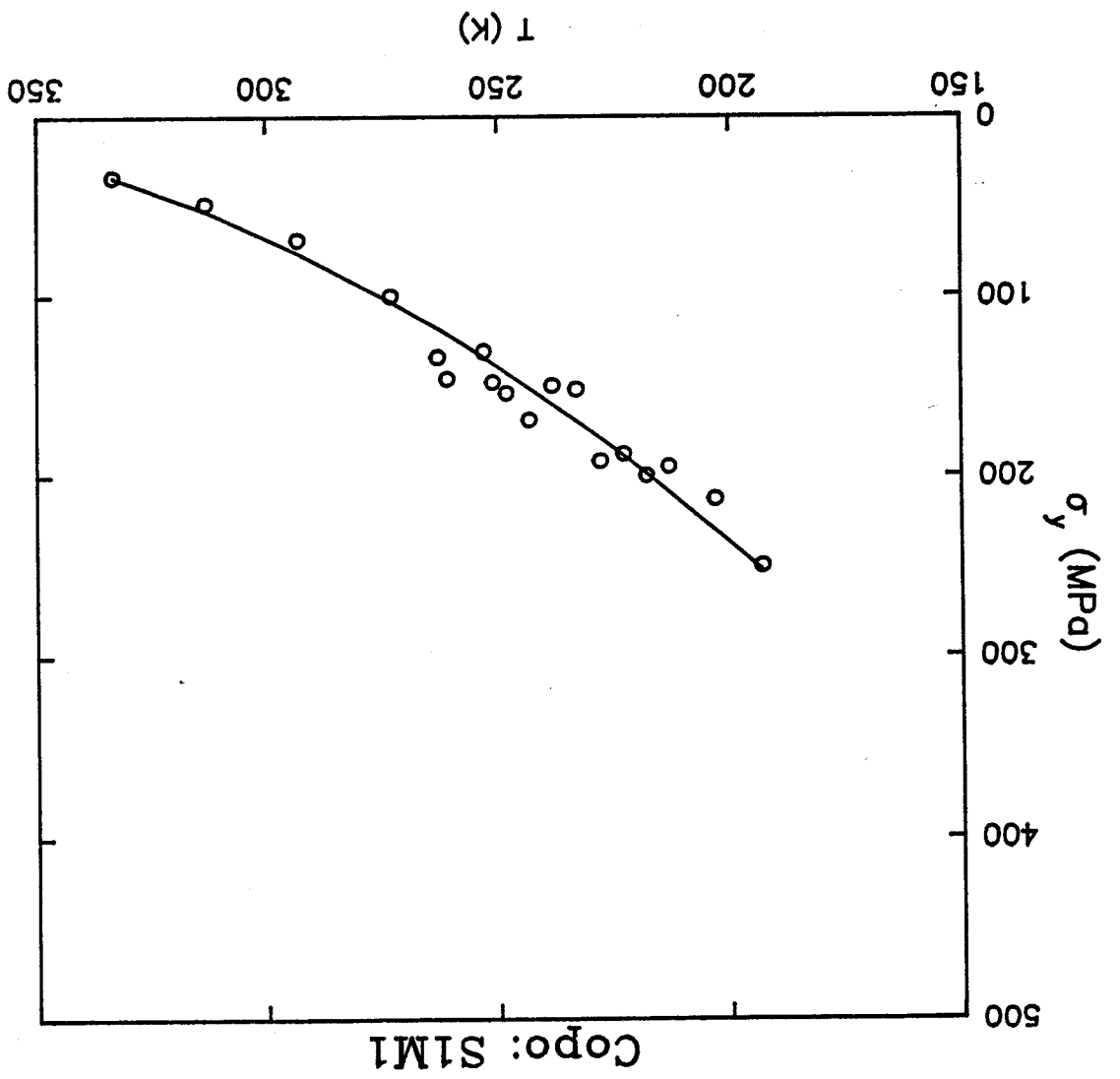


Figure 4

Cette étude a abordé les problèmes de plasticité de systèmes polymères amorphes et de mélanges biphasés sous le double aspect des phénomènes de germination et de propagation de microzones cisillées dans l'arrangement moléculaire.

Dans l'étude des copolymères statistiques du Styrène et du Méthacrylate de méthyle, l'accent est mis sur les paramètres d'activation au seuil d'écoulement. D'un point de vue phénoménologique, les résultats obtenus suggèrent des modifications importantes de la réponse de la structure locale par la combinaison des deux types de monomères. L'ensemble de ces données devra encore être confronté aux travaux des autres équipes du GDR. Notre approche illustre néanmoins déjà clairement la sensibilité de la réponse mécanique en régime de propagation aux interactions et mobilités à courte portée (< 2 nm).

Nous avons tenté, en parallèle avec l'approche mécanique, de développer une étude morphologique des microbandes de cisaillement en fonction de la température et de la nature du copolymère. L'idée retenue est de décorer les zones déformées en faisant diffuser dans les échantillons un atome lourd susceptible de présenter un contraste chimique en microscopie à balayage. Nous pensons être sur le point d'aboutir dans les prochains mois.

La part la plus importante du travail a été consacrée à la caractérisation de la plasticité des PMMA renforcés par des élastomères. Ce matériau constitue un excellent modèle pour tester les effets de taille et de fraction volumique des renforts. Il est remarquable de constater que le stade de germination des microzones cisillées caractérisé par la mesure du durcissement structural dans le domaine préplastique est l'étape cruciale de la réponse mécanique globale du matériau. Nous établissons en effet une corrélation spectaculaire entre germination de la plasticité et amorçage de la rupture. Cette relation n'est absolument pas présente lorsque l'on considère le comportement au seuil d'écoulement.

En faisant varier taille des particules et fraction volumique incorporée dans les différentes matrices utilisées, nous interprétons les transitions observées entre un état de plasticité difficile et un état de plasticité aisée

Conclusions et perspectives

Références

- 1- B. Escaig, J.M. Lefebvre Rev. Phys. Appl. 13, 285 (1978)
- 2- J.M. Lefebvre Thèse de Doctorat d'Etat, UST Lille (1982)
- 3- B. Escaig dans Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials édité par B. Escaig et C. G'Sell, Les Editions de Physique, Les Ulis (1982), p 187
- 4- J.M. Lefebvre, B. Escaig J. Mater. Sci. 20, 438 (1985)
- 5- K. Porzucek Thèse de Doctorat de l'UST Lille (1988)
- 6- F. Fernagut Thèse de Doctorat de l'UST Lille (1990)
- 7- M. Cagnon Phil. Mag. 24, 1465 (1971)
- 8- J.L. Halary, A.K. Oultache, J.F. Louyot, B. Jasse, T. Sarraf, R. Muller accepté pour publication (1991)
- 9- B. Escaig in Dislocations in solids, Yamada conference, édité par H. Suzuki, University of Tokyo Press (1985), p 559
- 10- K. Porzucek, J.M. Lefebvre, G. Coulon, B. Escaig J. Mater. Sci. 24, 3154 (1989)
- 11- J.M. Lefebvre, B. Escaig soumis à Polymer (1992)

dès que l'on atteint 50% d'unités MAM ces contraintes stériques paraissent écartées, ceci peut-être en relation avec la rupture d'un ordre local des phényles présent dans le PS.

En résumé

L'analyse thermodynamique et cinétique de la plasticité au seuil d'écoulement fait apparaître une grande sensibilité des paramètres d'activation à la structure locale des chaînes.
Nous avons établi un ensemble de données important qui reste à confronter aux informations sur les mobilités moléculaires et la flexibilité locale du réseau. Nous mettons déjà en évidence la très forte influence de la présence d'unités MAM qui réduisent la taille du volume d'activation ainsi que l'énergie de la barrière locale.

IV- Discussion

Les paramètres caractéristiques de l'analyse thermodynamique permettent de mettre en évidence les influences respectives des deux types de monomère sur le comportement plastique au seuil d'écoulement des copolymères statistiques, et de les comparer aux polymères parents; pour ces derniers, il avait été montré (2) que l'évolution des modes de déformation observés en fonction de la température était radicalement différente bien que les matériaux aient des T_g similaires. Le rôle des mobilités moléculaires locales (T_β) a ainsi été établi. Dans le cas présent, nous ne disposons pas encore des données de spectrométrie mécanique dynamique sur ces copolymères; ce travail fait l'objet de la thèse de E. Muzeau à l'INSA de Lyon. La confrontation de l'ensemble des résultats pourra néanmoins être faite très prochainement dans le GDR.

Si l'on revient au problème du volume d'activation vrai V_a qui précise l'extension spatiale du phénomène de propagation thermiquement activé, le modèle d'Escaig de dislocation de Somigliana traite le problème du contournement des enchevêtrements par le développement d'une petite boucle de dislocation de vecteur de Burgers β . La zone d'influence de l'enchevêtrement est décrite par la flexibilité locale de la chaîne, soit par le paramètre s , longueur du segment statistique. Dans ce modèle, V_a varie comme le carré de s , soit (9) :

$$V_a = f \beta s^2$$

Ce modèle est en accord satisfaisant avec les données sur PS et PMMA où les volumes d'activation pris en cisaillement valent 900 et 220 \AA^3 respectivement alors que le terme s diffère bien d'un facteur 2 pour ces polymères. Une synthèse récente des résultats du laboratoire sur polymères amorphes, semi-cristallins et réseaux réticulés fait apparaître un rapport sensiblement constant :

$$V_a/s^2 \approx 1.9$$

pour tous ces matériaux (11). Dans ces conditions, il sera intéressant de disposer des estimations de la longueur de persistance des copolymères; leur calcul est entrepris à l'ESPCI par la méthode des isomères de rotation à partir d'un programme développé par Biosym.

En ce qui concerne l'estimation de la barrière locale d'énergie, on obtient une valeur $\Delta G_0 \approx 0.68$ eV pour le PMMA et les copolymères S1M1 et S1M3, de 0.73 eV pour le S3M1, et de l'ordre de 0.78 eV pour le PS.

La valeur plus élevée pour le PS et le copolymère S3M1 est sans doute attribuable à l'encombrement stérique élevé du groupement phényle latéral. Il faut noter que

Figure 22

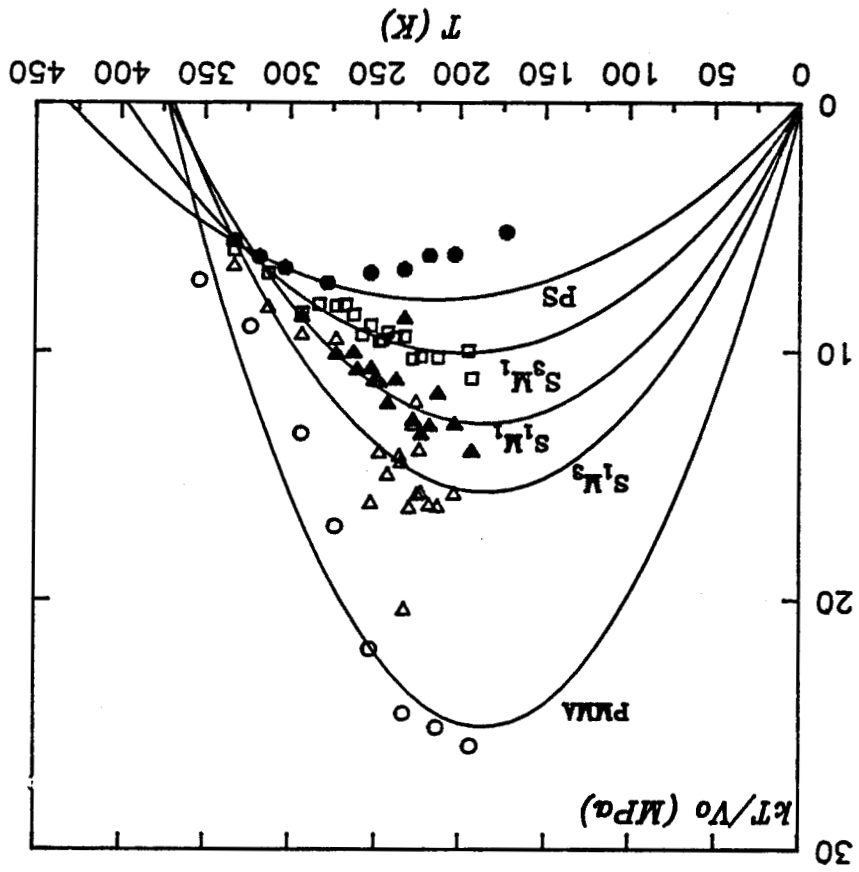


Figure 21

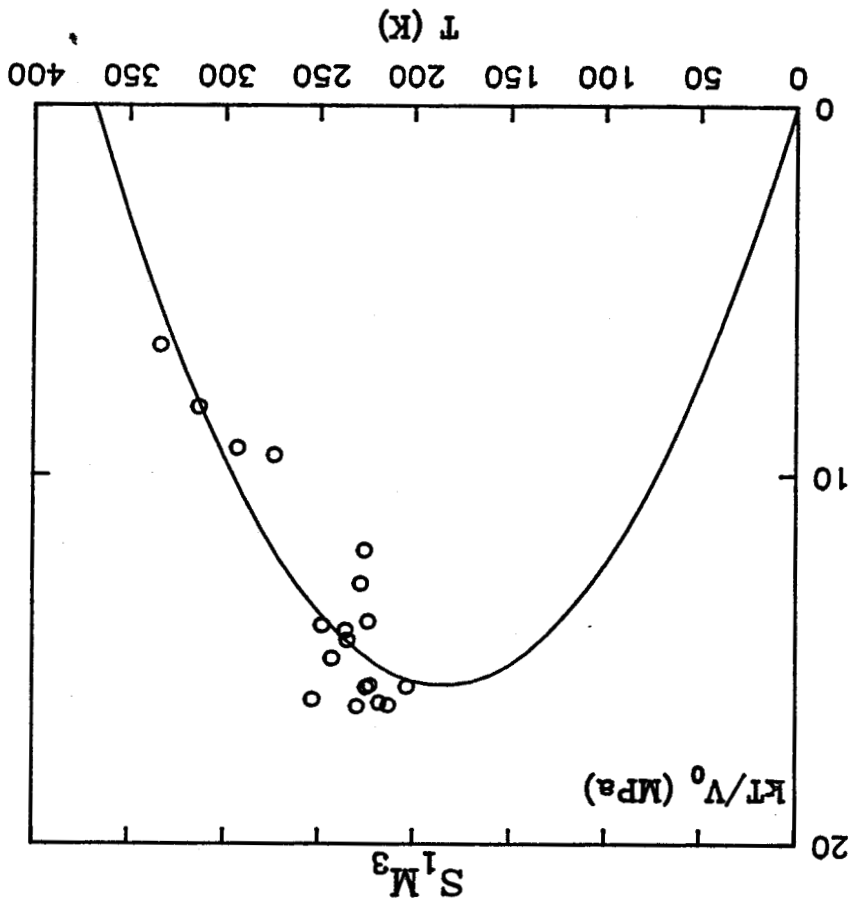


Figure 20

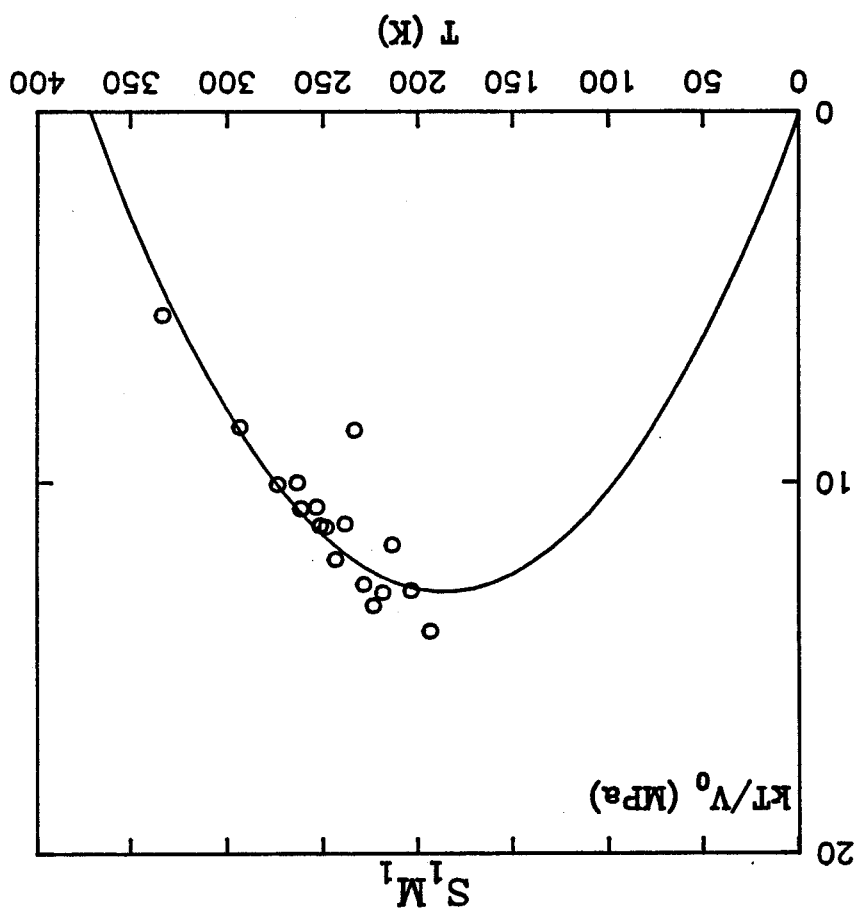
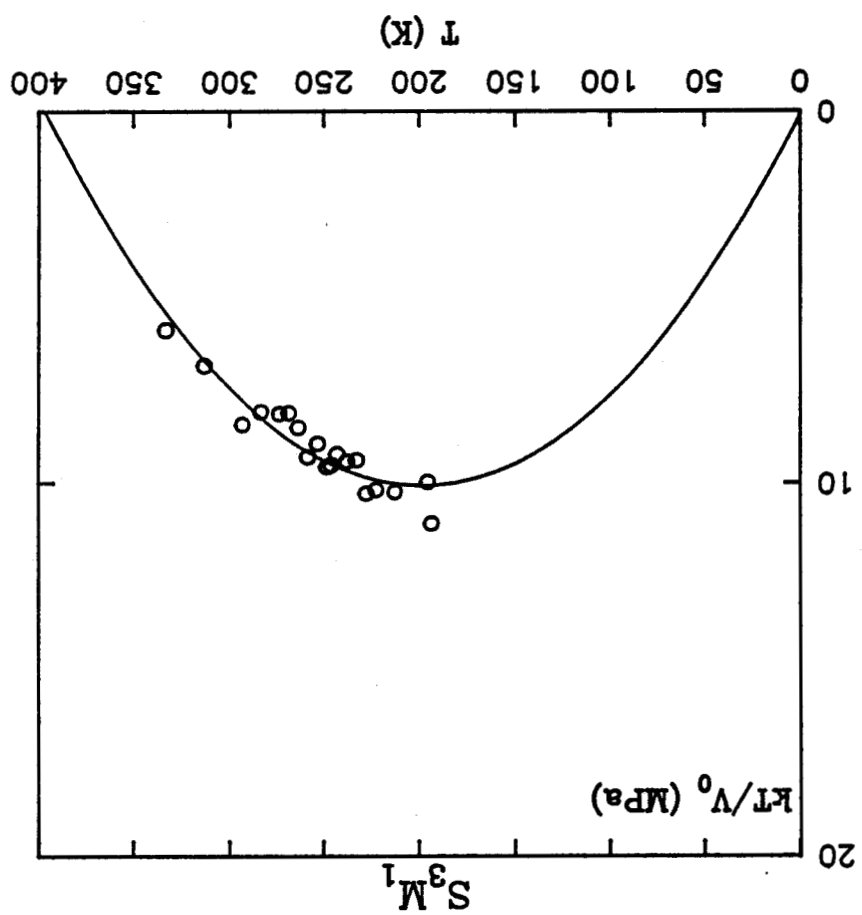


Figure 19



la loi d'Arrhénius ne peut être maintenue sous la forme de la dépendance exponentielle de la contrainte indiquée au paragraphe I-1. Dans ce cas, les sauts en retour du défaut ne peuvent plus être négligés, et la loi de comportement devient:

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{kT}\right) \cdot \text{Sh } V_0(\sigma_a - \sigma_i)/kT$$

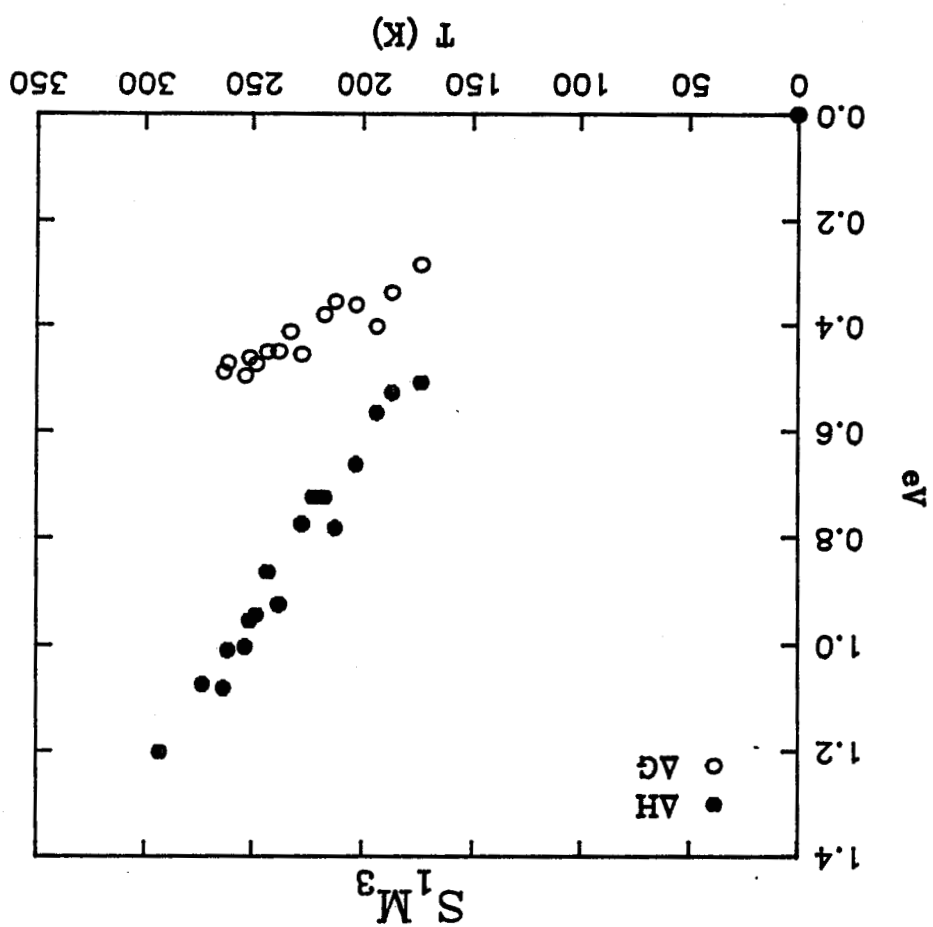
où le terme en sinus hyperbolique traduit ce bilan entre mouvements vers l'avant et mouvements en retour ($\exp + - \exp -$). Dans la limite de la contrainte effective nulle sur le défaut, le terme en sinus hyperbolique se linéarise et cette situation se manifeste en particulier sur le volume opérationnel V_0 qui tend vers l'infini (3). Cette situation se rencontre sur la partie haute température des courbes $V_0(T)$ des figures 8 à 12. Pour apprécier la température où V_0 diverge, il est plus facile de travailler sur le paramètre kT/V_0 dont le tracé en fonction de T est illustré sur les figures 19 à 22. Les points expérimentaux doivent se placer sur une parabole passant par l'origine (5,10).

Les températures athermiques ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous avec l'énergie de la barrière locale ΔG_0 . Nous constatons que pour la PMMA pur et les copolymères à 75 et 50 % en MAM, ces paramètres sont identiques confirmant ainsi l'influence prépondérante des enchaînements MAM sur la structure locale des chaînes. Pour le S3M1 et le PS, les températures athermiques croissent sensiblement et le copolymère se différencie de l'homopolymère. Les températures trouvées pour ces deux derniers produits peuvent sembler paradoxales, car supérieures à la température de transition vitreuse. En fait elles indiquent l'énergie thermique qui serait nécessaire pour vaincre l'obstacle local dans le mécanisme de basse température en l'absence des importantes modifications de mobilités et d'interactions intermoléculaires qui surviennent au passage de la transition vitreuse.

Copolymère	Ta (K)	ΔG_0 (eV)
PS	425	0.78
S3M1	400	0.73
S1M1	375	0.68
S1M3	375	0.68
PMMA	375	0.68

Paramètres d'activation

Figure 18



par un paramètre critique unique, la distance interparticulaire τ_c . Cette distance critique de l'ordre de 60 nm, prise entre les surfaces externes des particules de morphologie coeur mou- coquille dure conduit à exclure une interprétation de la transition en terme de recouvrement critique de champs de contrainte entre les particules, même si l'amplitude de la transition dépend de l'intensité de ces recouvrements. Nous suggérons plutôt une explication moléculaire, l'efficacité des ligaments de matrice d'épaisseur inférieure ou de l'ordre de τ_c étant à associer à l'apport de mobilités moléculaires locales supplémentaires par la coquille rigide du renfort. Cette interprétation est en parfait accord avec les résultats obtenus sur la dynamique moléculaire et sur la morphologie des zones déformées à l'INSA de Lyon et aux Mines de Nancy.

La manifestation macroscopique de cette transition d'états de plasticité ou de rupture a été réexaminée dans un modèle de percolation proposé pour rendre compte de la transition fragile-ductile de mélanges biphasés. L'adaptation satisfaisante du modèle à la germination de la plasticité nous conduit à conclure à la nécessité d'une connectivité entre ligaments de matrice plastiquement actifs pour observer l'amélioration de ductilité.

Pour préciser les mécanismes élémentaires de déformation actifs suivant les morphologies examinées, il reste à accomplir un important travail de microscopie électronique en transmission parallèlement au développement de la technique de mesure des variations de volume en cours de déformation.

Il sera intéressant de confronter cette démarche à d'autres types de renforts (tri-couches par exemple) pour observer l'influence de la particule sur la transition, et également de disposer de morphologies hors d'équilibre pour envisager de nouveaux développements suivant les concepts de percolation.



RESUME

La plasticité de copolymères et de mélanges biphasés à base de Polyméthylméthacrylate est envisagée en terme de germination et de propagation de micro-zones cisailées. L'analyse du comportement au seuil d'écoulement dans les copolymères Styène-Méthacrylate dégage les influences respectives des comonomères sur les paramètres d'activation.

Dans la réponse mécanique de PMMA renforcé par des élastomères, l'analyse du stade de germination des micro-zones cisailées par mesure du durcissement structural met en évidence une transition critique plasticité difficile-plasticité aisée, normalisée par une distance critique de surface à surface de particules quelque soit le diamètre de celles-ci. Une corrélation est établie entre germination de plasticité et amorçage de la rupture pour ce phénomène critique. Son interprétation est proposée en terme de percolation de ligaments de matrice plastiquement actifs.

Mots clefs: PMMA, mélanges, plasticité, percolation