

50376
1994
347

50376
1994
347

N° d'ordre: 1400

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

spécialité "Science des Matériaux"

par

Valérie GUILLON



SUR L'ORIGINE DE LA COMPENSATION DU RETRAIT DE POLYMERISATION DANS LES FORMULATIONS A BASE DE POLYESTER INSATURE ET DE POLYACETATE DE VINYLE

Soutenue le 6 Décembre 1994 devant la commission d'examen

B. ESCAIG
J.P. PASCAULT
J. VERDU
D. BOUVART
J.M. LEFEBVRE
H. STRUB

Professeur
Professeur
Professeur
Directeur de Recherches
Directeur de Recherches
Directeur Scientifique

U.S.T.Lille
I.N.S.A Lyon
E.N.S.A.M. Paris
E.T.C.A.
U.S.T.Lille C.N.R.S
CRAY VALLEY

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

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

En premier lieu, je remercie les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant de les examiner, et en particulier J.P.Pascault et J.Verdu pour avoir accepté la charge de rapporteur.

Je tiens également à remercier la Société CRAY VALLEY qui a entièrement financé cette étude, H.Strub et L.Suspène en ont été les instigateurs. Mention spéciale à J.C.Jannel et C.Wrotecki pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, et pour m'avoir fait partager leur expérience et leurs nombreuses connaissances.

J.M.Lefebvre a assumé la lourde responsabilité de directeur de thèse, et ce n'est pas rien étant donné mon caractère " affirmé " ! Bien que je lui aie déjà, en de nombreuses occasions, exprimé mes sentiments quant à cette collaboration, je tiens cependant à lui adresser ici mes plus vifs remerciements, les nombreuses discussions qu'il m'a accordées, ses suggestions, sa bonne humeur et finalement son aide ô combien inestimable m'ont permis de mener à bien la rédaction de ce mémoire.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Messieurs C.Depecker et Ph.Francois pour leur implication respective dans les parties spectroscopie infra-rouge et analyse d'images - éléments finis.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs J.P.Cavrot, J.M.Gloaguen et R.Seguella pour leur grande disponibilité, leurs conseils avisés et pour m'avoir fait bénéficier de leurs nombreuses compétences.

J'exprime toute ma reconnaissance à J.F.Dhenin pour son excellente formation (et je pèse mes mots) au fonctionnement du microscope électronique à transmission; et je n'oublie pas B.Hue pour sa disponibilité et son aide technique.

Enfin, je tiens à assurer de mon amitié tout le personnel du laboratoire, les thésards, qui m'ont apporté une aide efficace et ont su créer une ambiance de travail chaleureuse. Une pensée émue pour V.Gaucher pour sa superbe ligne de base!

RESEAUX POLYESTER ET COMPENSATION DE RETRAIT

I - 1 LES RESINES POLYESTER	1
I - 1.1 Généralités	1
a - Elaboration du prépolymère	1
b - Elaboration de la résine.....	2
c - Mise en oeuvre	2
I - 1.2 Gélification et structure des réseaux polyester	3
I - 1.3 Influence de différents paramètres	6
a - Nature du mélange	6
b - Mise en oeuvre	9
I - 2 ETUDE DE LA COMPENSATION DE RETRAIT	12
I - 2.1 Mécanisme anti-retrait	12
I - 2.2 Influence de l'additif sur la cinétique de réticulation	17
I - 2.3 Paramètres importants	18
a - Nature du mélange	18
b - Conditions de moulage.....	20
I - 3 CONCLUSIONS	22

CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET ELABORATION

II - 1 SYSTEMES ETUDIES	23
II - 1.1 La résine polyester	23
II - 1.2 L'additif anti-retrait	24
II - 1.3 Les charges minérales	25
II - 1.4 Les mélanges	25
II - 2 ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES	26
II - 2.1 Caractérisation de la miscibilité du système	26
a - Mélange UP - ST.....	26
b - Mélange UP - ST - PVAc.....	27
II - 2.2 Cinétiques de réticulation	27
a - Influence de la température.....	28
b - Influence de la teneur en PVAc.....	29
c - Influence du taux de charges	31
II - 2.3 Spectres infra-rouge	31

**STRUCTURE DES RESEAUX: APPROCHE
MORPHOLOGIQUE**

III - 1 EVOLUTION DE LA DENSITE 37

- III - 1.1 Mode opératoire 37
- III - 1.2 Influence de la formulation 38
 - a - Taux de PVAc..... 38
 - b - Taux de charges 39
- III - 1.3 Influence des conditions de mise en oeuvre..... 40
 - a - Influence de la température 40
 - b - Influence de la pression..... 42

III - 2 CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES 44

- III - 2.1 Morphologies des réseaux cavités:
Etude par M.E.B. 44
- III - 2.2 Morphologies des réseaux cavités:
Etude par analyse d'images..... 48
 - a - Notions d'analyse d'images..... 48
 - b - Applications aux réseaux cavités 53
 - c - Résultats expérimentaux..... 56
 - d - Comparaison densimétrie-analyse d'images 60
- III - 2.3 Observations par M.E.T..... 61
- III - 2.4 Etude des faciès de rupture 64
- III - 2.5 Identification de la sous-structure 67
 - a - Localisation 67
 - b - Etude par I.R.T.F. et R.M.N. haute résolution du
¹³C à l'état solide 68

III - 3 SYNTHESE DES OBSERVATIONS MORPHOLOGIQUES..... 71

**STRUCTURE DES RESEAUX: APPROCHE
MECANIQUE**

IV - 1 COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DYNAMIQUE 73

- IV - 1.1 Système non chargé 77
- IV - 1.2 Système chargé..... 81

IV - 1.3 Discussion.....	85
IV - 2 ESSAIS MECANQUES A VITESSE IMPOSEE.....	87
IV - 2.1 Rappels.....	87
IV - 2.2 Paramètres mécaniques issus de la courbe $\sigma=f(\epsilon)$	91
IV - 2.3 Stade élastique.....	93
IV - 2.4 Stade préplastique.....	94
IV - 2.5 Comportement au seuil d'écoulement.....	96
IV - 3 ETUDE DE L'ENDOMMAGEMENT.....	98
IV - 3.1 Mécanique de la rupture.....	98
IV - 3.2 Résultats expérimentaux.....	104
IV - 4 DISCUSSION.....	107

<p>SUR L'ORIGINE DU PHENOMENE DE COMPENSATION DE RETRAIT</p>

V - 1 FACTEURS NECESSAIRES POUR L'ELABORATION D'UN MODELE.....	110
V - 2 ELABORATION D'UN MODELE.....	115
V - 2.1 Analyse de l'état de contraintes.....	116
a - Pression de moulage.....	116
b - Contraintes thermiques.....	116
c - Contraintes de retrait.....	116
V - 2.2 Formulation analytique.....	119
a - Pression de moulage.....	119
b - Contraintes thermiques.....	120
c - Contraintes de retrait.....	123
V - 2.3 Applications aux réseaux cavités.....	123
V - 3 PHASE DE REFROIDISSEMENT.....	125
V - 4 CRITERE DE CAVITATION.....	126
V - 4.1 Cavitation dans un élastomère: Théorie de Gent.....	126
V - 4.2 Cavitation dans un élastomère: Théorie de Bucknall.....	127
V - 4.3 Applications aux réseaux cavités.....	129
V - 5 APPROCHE QUALITATIVE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES D'ELABORATION DU MATERIAU.....	133
V - 5.1 Effet de la température.....	133
V - 5.2 Effet de la pression.....	133
V - 5.3 Effet des charges.....	134
V - 6 LIMITES DU MODELE DE CAVITATION.....	134

CONCLUSIONS GENERALES 137

REFERENCES 139

INTRODUCTION

Les résines à base de polyester insaturé sont largement utilisées dans l'élaboration de matériaux composites incorporant des charges minérales et des fibres de verre. Les diverses techniques de mise en oeuvre réactive concernées (SMC, BMC, RTM...) se heurtent à un obstacle majeur dans la maîtrise des tolérances dimensionnelles et/ou de la qualité des états de surface. Le problème résulte de l'important retrait de polymérisation qui survient lors de la création du réseau réticulé. La compensation de ce retrait est obtenue par incorporation d'un additif thermoplastique dans la formulation de la résine. Une somme importante de travaux a été consacrée à ce sujet au cours des vingt dernières années. Les contributions les plus récentes s'accordent à reconnaître le rôle prépondérant de la morphologie du système sur ses caractéristiques finales. Que le système ternaire initial constitué de styrène, prépolymère polyester et additif soit miscible ou non, il est maintenant établi que la compensation de retrait requiert la formation d'une structure biphasée entre cet additif et le réseau réticulé; dans le cas de mélanges initialement miscibles, la séparation de phase intervient très tôt. La morphologie est dictée par de nombreux paramètres: température, pression, nature et taux d'additif et/ou de charges...

Le retrait macroscopique potentiel de l'objet moulé est compensé par le développement d'une microstructure de cavités au sein de l'additif. Pour ce faire, plusieurs auteurs postulent, sans toutefois en établir le mécanisme de développement, l'existence de tensions internes d'origine thermique ou liées à la polymérisation dont l'action se manifeste sur la phase de moindre résistance.

Dans ce contexte, le présent travail s'attache à décrire, dans le cas d'un mélange ternaire initialement miscible, l'influence des paramètres et constituants de mise en oeuvre sur la morphologie et les propriétés finales du matériau, avec pour objectif final une proposition de modélisation de la cavitation.

Après avoir établi au chapitre 1 un bilan des données de la littérature, le chapitre 2 précise les conditions de préparation des systèmes étudiés. Les morphologies résultantes sont ensuite analysées en combinant au chapitre 3 mesures de densité, techniques de microscopies électroniques (MET, MEB) et

d'analyse d'images, et spectroscopie vibrationnelle. Les propriétés mécaniques élastiques, plastiques et le comportement à la rupture sont considérés au chapitre 4. Sur la base d'une représentation morphologique simplifiée, un calcul analytique est développé au chapitre 5 pour rendre compte de façon semi-quantitative de l'évolution de l'état de contraintes dans le matériau au cours du cycle de cuisson. La combinaison de cette première étape avec un critère de cavitation récemment établi par Bucknall et Coll. permet de préciser les conditions critiques de ce phénomène. Les résultats obtenus sont confrontés aux observations expérimentales des influences respectives des différents paramètres d'élaboration.

Une synthèse des éléments marquants est présentée en conclusion, dans la perspective d'une optimisation du compromis nécessaire entre qualité des pièces et niveau acceptable des propriétés ultimes.

**RESEAUX POLYESTER ET COMPENSATION
DE RETRAIT**

RESEAUX POLYESTER ET COMPENSATION DE RETRAIT

<u>I - 1 LES RESINES POLYESTER</u>	1
I - 1.1 Généralités	1
a - Elaboration du prépolymère	1
b - Elaboration de la résine.....	2
c - Mise en oeuvre	2
I - 1.2 Gélification et structure des réseaux polyester	3
I - 1.3 Influence de différents paramètres	6
a - Nature du mélange	6
b - Mise en oeuvre	9
<u>I - 2 ETUDE DE LA COMPENSATION DE RETRAIT</u>	12
I - 2.1 Mécanisme anti-retrait	12
I - 2.2 Influence de l'additif sur la cinétique de réticulation	17
I - 2.3 Paramètres importants	18
a - Nature du mélange	18
b - Conditions de moulage.....	20
<u>I-3 CONCLUSIONS</u>	22

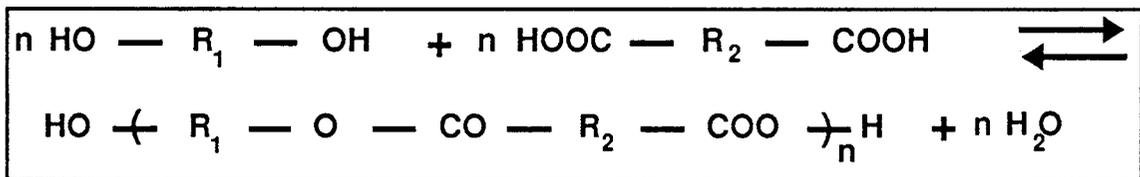
I - 1 LES RESINES POLYESTER

I - 1.1 Généralités

L'élaboration d'une résine polyester insaturé nécessite deux étapes. La première consiste à préparer un prépolymère polyester. Celui-ci, mis en solution dans un monomère, forme un produit semi-fini, commercialisé pour les transformateurs. Ceux-ci obtiennent le produit fini (deuxième étape) par réticulation du prépolymère avec le monomère. Différentes charges ou additifs et différentes mises en oeuvre seront utilisés suivant le type de pièces désirées.

a - Elaboration du prépolymère

Les prépolymères sont obtenus par polycondensation d'un ou plusieurs diacides avec un ou plusieurs glycols. L'un des diacides au moins doit comporter une double liaison. La réaction globale est la suivante:



Polyestérification

Le produit obtenu est un polyester linéaire à chaînes courtes. Il est ensuite solubilisé dans des monomères vinyliques, acryliques ou allyliques en présence d'inhibiteur.

Il existe des réactions secondaires à la polycondensation¹, elles jouent souvent un rôle non négligeable sur les propriétés finales du polyester. Deux types de réactions sont ici retenus:

- réaction d'isomérisation qui influe sur l'aptitude ultérieure du polyester à réticuler,

- réaction d'Ordelt (saturation du polyester), qui d'une part modifie la stoechiométrie initiale, la répartition des groupements terminaux et la viscosité, et d'autre part peut conduire à une gélification prématurée.

Voici une liste des constituants les plus couramment utilisés dans les formulations industrielles:

diacides insaturés: acide maléïque, anhydride maléïque, acide fumarique,
 diacides saturés: anhydride orthophtalique, acide isophtalique,
 glycols: propylène glycol, éthylène glycol, diéthylène glycol, butylène glycol,
 monomère: styrène,
 inhibiteur: hydroquinone.

b - Elaboration de la résine

Le produit final est obtenu par copolymérisation radicalaire entre les prépolymères et les monomères. Cette réaction peut être déclenchée par différents paramètres (souvent couplés entre eux):

- température,
- catalyseurs (peroxydes),
- accélérateurs (sels métalliques, amines...),
- rayonnement (UV, β , γ , IR).

La décomposition des peroxydes crée des radicaux libres. Ceux-ci, par réaction d'initiation et de propagation activent des monomères et des prépolymères. Par recombinaison, il y a pontage entre les chaînes de polyester dans toutes les directions et donc formation d'un réseau tridimensionnel. La structure de ce réseau sera décrite ultérieurement (§I-1.2). Cette réaction s'accompagne d'une forte exothermie (20 à 100°C) et d'un retrait pouvant atteindre 10% en volume.

c - Mise en oeuvre

Les résines polyester sont parfois utilisées pures (vernis, inclusions) mais 90% de leurs utilisations nécessitent l'apport de charges (CaCO₃, talc, TiO₂, silice, kaolin...) ou de renforts (fibres de verre...) (Tableau I-1).

De nombreuses techniques de mise en oeuvre^{1,2} sont utilisées, en voici une liste non exhaustive:

- moulage au contact,
- moulage par injection,
- moulage par centrifugation,
- enroulement filamentaire,
- pultrusion.

Des produits semi-finis sont réalisés pour faciliter la mise en oeuvre et ainsi accroître la productivité, ce sont les BMC (Bulk Molding Compound), DMC (Dough Molding Compound) et SMC (Sheet Molding Compound). Les DMC et BMC sont des mélanges de résine polyester et de charges en vrac et les SMC des mélanges de résine et de renforts présentés en feuillets.

Résine	70 parties en poids
Additif anti-retrait	30 p
Charge minérale	180 p
Peroxyde organique	1,5 p
Agent de démoulage	5 p
Pâte pigmentaire	15 p
Oxyde de magnésium	1,2 p
Fibres de verre 25 mm	30% du total

Tableau I-1: Formulation type d'un SMC

I - 1.2 Gélification et structure des réseaux polyester

Dans la suite de ce mémoire, nous étudierons le cas particulier d'une résine polyester formulée avec du styrène.

Différentes modélisations de la cuisson des résines thermodurcissables ont été proposées. On peut citer entre autres des modèles de type cinétique comme celui de Kamal³, de type mécanistique⁴ ou de type diffusionnel^{5,6}. Ceux-ci traitent rarement la formation du gel, c'est à dire qu'ils ne modélisent pas l'augmentation de la viscosité associée à la transition liquide-solide. La première théorie décrivant la gélification est celle de Flory Stockmayer⁷. Cependant, pour des polymères tels que les polyesters insaturés, les prédictions théoriques du point de gel divergent des valeurs expérimentales⁸. Cet écart est attribué aux réactions intramoléculaires qui ne sont plus négligeables lors de la réticulation d'un tel système.

Sur ces bases, Yang et Lee⁹ proposent un mécanisme de copolymérisation radicalaire des réseaux polyester. La réticulation de ces résines met en jeu trois sortes de liaisons chimiques: les liaisons styrène-styrène, styrène-polyester et polyester-polyester. Celles-ci sont classées en quatre catégories (Figure I-1):

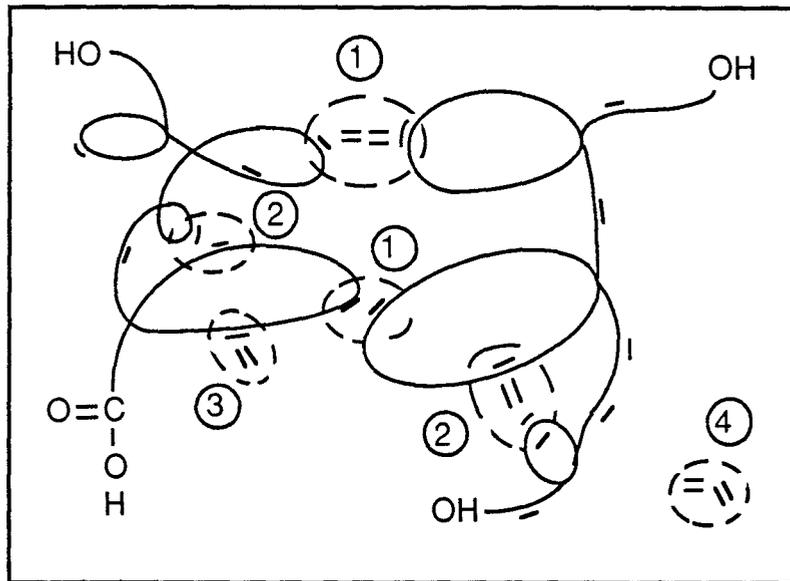


Figure I-1: Illustration des différentes réactions possibles

- 1 - réticulation intermoléculaire qui contribue à la formation d'un réseau tridimensionnel;
- 2 - réticulation intramoléculaire qui augmente la densité de réticulation;
- 3 - branchement du styrène sur le polyester;
- 4 - homopolymérisation du styrène.

3 et 4 consomment le styrène alors que 1 et 2 participent à la création du réseau polyester.

Les réactions intramoléculaires conduisent à la formation de pelotes fortement réticulées. Ces particules sensiblement sphériques sont appelées microgels^{10,11,12}. Leur taille dépend de la masse moléculaire, de la rigidité de la chaîne et des proportions relatives en styrène et en polyester. Suspène¹³ montre que ces microgels sont créés dès le début de la réticulation. L'évolution type de la viscosité en fonction du temps lors de la copolymérisation peut être corrélée à leur formation (Figure I-2).

La réaction commence par un stade d'induction (1). Les radicaux libres créés sont consommés par les inhibiteurs, la viscosité reste constante. A la fin de ce stade, la décomposition des peroxydes continue, les radicaux libres réagissent avec les monomères et les prépolymères. De fortes réactions intramoléculaires engendrent des particules sphériques, c'est le stade de formation des microgels (2) associé à une faible augmentation de la viscosité. Lorsque la concentration en microgels devient suffisamment importante, il y a compétition entre réactions intraparticulaires et interparticulaires, donc simultanément formation de microgels et réticulation entre microgels; c'est le stade de transition (3) et l'amorce d'une

forte augmentation de la viscosité. Le réseau de microgels se densifie et seules les réactions interparticulaires deviennent possibles, la viscosité atteint une valeur quasi-infinie, c'est la gélification (4). Le macroréseau est alors constitué d'un agglomérat de particules fortement réticulées imbriquées les unes dans les autres par de fortes liaisons covalentes. Il est caractérisé par une hétérogénéité de la densité de réticulation.

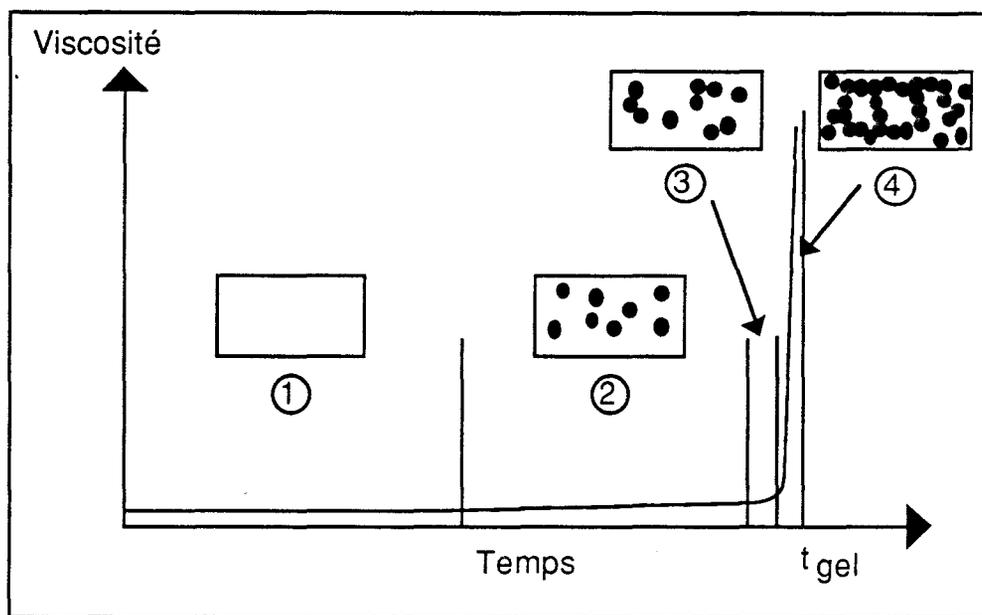


Figure 1-2: Evolution de la viscosité en fonction du temps

Suspène et Yang^{13,14} se basent sur ce mécanisme de gélification pour exprimer le temps de gel en fonction de la température, de la concentration en initiateur I_0 et en accélérateur I_a .

$$\left| \begin{array}{l} \ln(t_{gel}) = A_1 + B_1 \left(\frac{1}{T} \right) \\ \frac{1}{t_{gel}} = B_2 I_0 \\ \frac{1}{t_{gel}} = A_3 + B_3 I_a \end{array} \right.$$

A_1 , A_3 , B_1 , B_2 et B_3 sont des constantes caractéristiques de la cinétique de décomposition des peroxydes. Les prédictions déduites de cette théorie sont en excellent accord avec leurs résultats expérimentaux.

I - 1.3 Influence de différents paramètres

La cinétique de réticulation et la microstructure du réseau final dépendent de caractéristiques du mélange avant réticulation, tels que la teneur relative en styrène, le degré d'insaturation, le système catalytique, et des conditions dans lesquelles s'effectue la réticulation, telles que la température et la pression.

a - Nature du mélange

- Teneur en styrène

D'un point de vue cinétique, une augmentation de la teneur en styrène accélère la réticulation en réduisant le temps de gel, mais défavorise la conversion du styrène par rapport à celle du polyester^{9,14,15}.

D'un point de vue morphologique (Figure I-3), la structure des réseaux polyester évolue d'une structure en écaille (faible teneur en styrène) vers une structure dite "corail" (forte teneur).

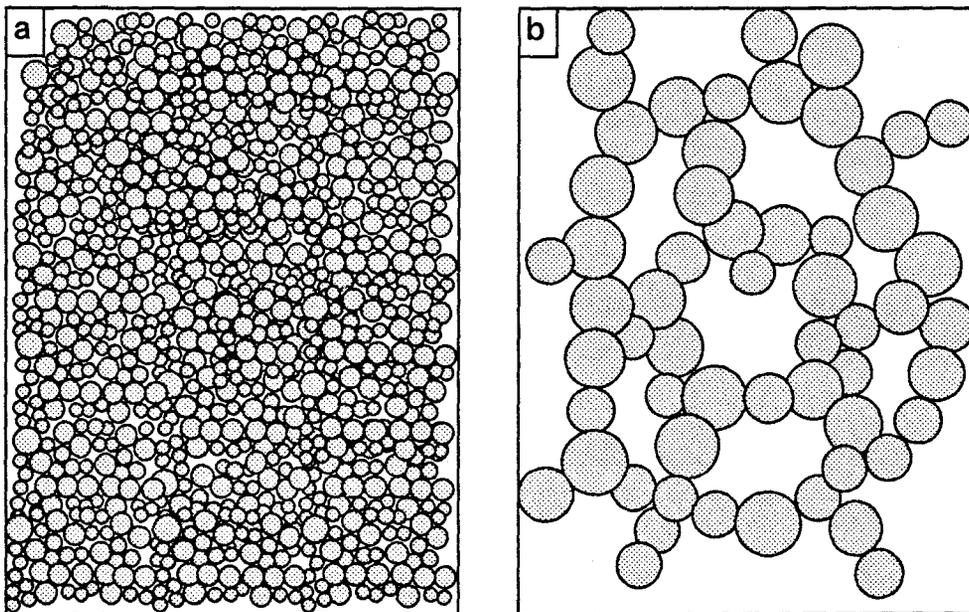


Figure I-3: a-structure en écaille b-structure corail

La structure "a" est une structure très fine où aucune particule n'est discernable, la densité des microgels étant trop élevée. Par effet de dilution, un excès de styrène (structure "b") révèle des particules sphériques dont la taille

augmente avec le taux de styrène. Pour illustrer ces deux structures, des faciès de rupture de deux réseaux caractérisés par des valeurs de R (rapport styrène/doubles liaisons polyester) différentes, sont présentés sur la figure I-4 (clichés de microscopie électronique à balayage). Les particules mises en évidence sont souvent appelées à tort microgels. En effet leur taille est de l'ordre du micron, ce qui est très largement supérieur à celle d'une pelote (100 \AA). Il est finalement admis qu'elles sont formées d'agglomérats de microgels^{9,12} appelés dans la suite de ce mémoire macrogels.

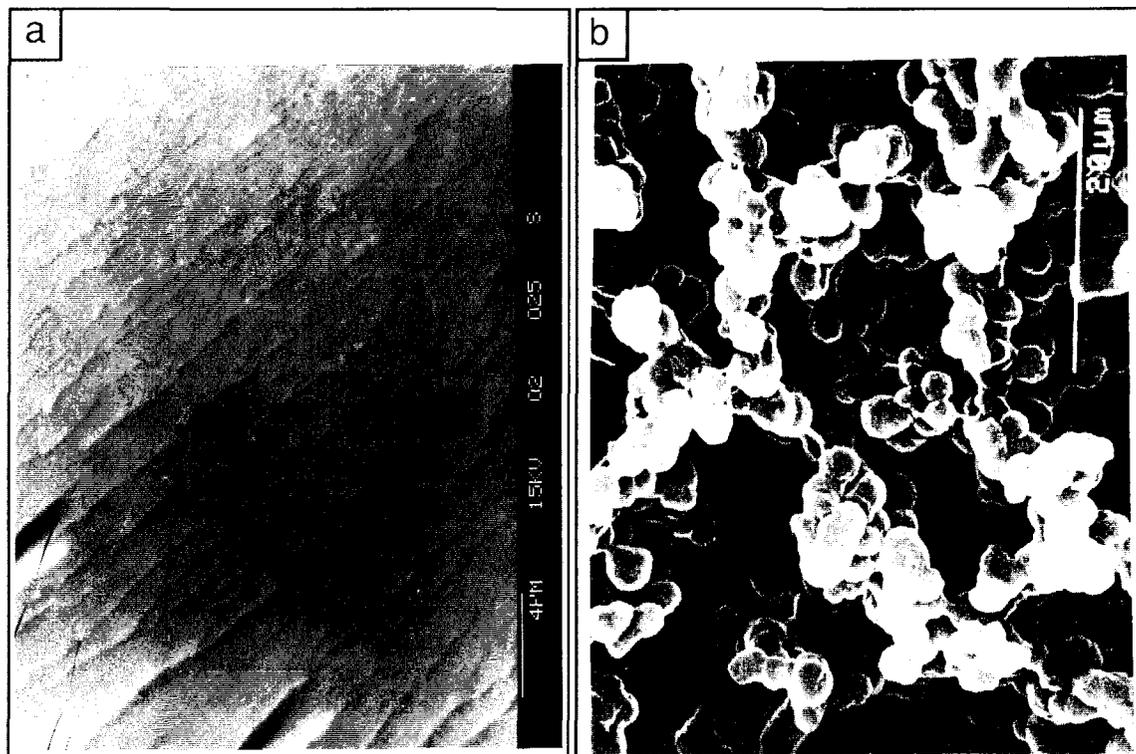


Figure I-4: Faciès de rupture a- $R=1,65$ - b- $R=4$ (d'après ¹²)

Ce passage d'un type de structure à un autre lorsque la teneur relative en styrène augmente a été corrélé¹² au diagramme de phase binaire prépolymère-styrène avant réticulation:

A une température donnée, il existe une concentration critique en styrène au delà de laquelle le mélange prépolymère/styrène est biphasé (Figure I-5). Au cours de la copolymérisation radicalaire, des espèces de forte masse moléculaire sont créées. Cela engendre localement des fluctuations de concentration avec des zones riches en polyester et d'autres riches en styrène. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, il peut y avoir localement des teneurs en styrène supérieures à la concentration critique, il y aura alors séparation de phase et formation de macrogels. Ceci ne se produit que pour des teneurs initiales en

styrène suffisamment élevées pour qu'à la température de cuisson, le mélange ne soit pas trop éloigné du domaine biphasé.

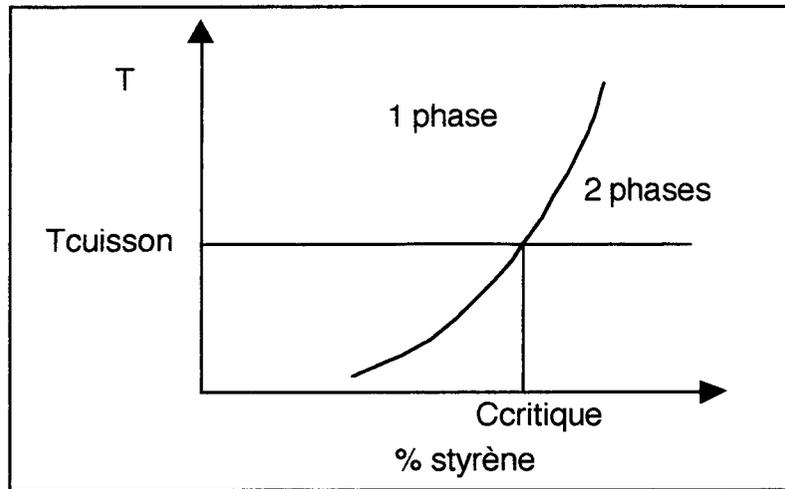


Figure I-5: Exemple de diagramme de phase UP-Styrène

- Degré d'insaturation

Une augmentation du degré d'insaturation, d'une part ralentit la cinétique de réticulation, et d'autre part favorise les réactions interparticulaires. Les pelotes moléculaires sont ainsi plus compactes et la taille des macrogels plus petite^{8,9}.

- Système catalytique

Une augmentation de la teneur en initiateur ou en catalyseur accélère la réticulation. Ceci est en accord avec les équations déduites du mécanisme de gélification proposé par L.Suspène et Y.S.Yang (§I-1.2), montrant que $1/t_{gel}$ est une fonction linéaire des concentrations en amorceur et en catalyseur. Souvent les industriels utilisent l'action couplée de deux catalyseurs (un catalyseur basse température et un catalyseur haute température), judicieusement choisis en fonction de la température de mise en oeuvre. Ils augmentent ainsi le taux de conversion final et surtout obtiennent une meilleure homogénéité de la densité de réticulation¹⁶.

La littérature ne discute pas de l'influence du système catalytique sur la microstructure des réseaux polyester.

– Présence de charges

L'influence des charges sur la cinétique de réticulation a été étudiée par DSC, elle semble être de nature complexe. Une charge non traitée diminue le taux de conversion final, la vitesse de réticulation et également la température du maximum du pic exothermique¹⁷ (DSC en balayage) et retarde le début de la réaction¹⁸ (DSC en isotherme). Un simple traitement de surface de ces charges suffira à augmenter la vitesse de réticulation et le taux de conversion, et à diminuer le temps de gel et le temps d'inhibition^{18,19,20} par rapport aux systèmes chargés mais non traités. Le traitement inhibe l'influence des charges sur la cinétique de réticulation. De plus, des systèmes formulés avec des charges traitées peuvent présenter un taux de conversion plus élevé et un temps de gel plus faible que pour des systèmes formulés sans charge.

Le paramètre important est la surface totale de contact entre la charge et la matrice (et non pas le taux de charges): à surface de contact constante, aucune évolution des paramètres cinétiques n'est mise en évidence. Le temps d'inhibition observé en présence de charges est ainsi attribué aux réactions entre les radicaux libres et la surface de la charge, réactions qui sont limitées si les charges ont été préalablement traitées.

L'évolution de la microstructure en présence de charges n'a pas été étudiée.

b - Mise en oeuvre

– Température

De façon générale, une élévation de température accélère la cinétique de réticulation, diminue le temps de gel suivant une loi de type Arrhénius (§I-1.2) et favorise la conversion du styrène par rapport à celle du polyester.

Lee¹² a interprété les différentes structures des réseaux polyester à l'aide de diagrammes de phase. Dans ces termes, une élévation de température augmente la miscibilité du système et donc conduit à une structure finale plus homogène. Il est alors possible de passer d'une structure dite "corail" à une structure "en écaille".

Souvent l'élaboration de résine polyester nécessite une post-cuisson. Celle-ci va augmenter de façon significative la conversion du styrène mais joue faiblement sur celle du polyester⁹.

– Pression

Les articles traitant l'influence de ce paramètre sur la cuisson des résines polyester sont peu nombreux. Leurs auteurs ont généralement utilisé une DSC sous pression et ont suivi l'évolution de la cinétique de réticulation. Kubota montre qu'une augmentation de pression augmente la vitesse de réticulation et le taux de conversion final¹⁷. Alors que plusieurs auteurs^{21,22} trouvent qu'une augmentation de pression inhibe la réaction, ne modifie pas de façon significative la vitesse de réaction et n'augmente pas systématiquement la conversion. Ce désaccord s'explique aisément: Kubota, en travaillant uniquement en balayage en température à des pressions données, regarde simultanément l'effet de la pression et de la température, il ne découple pas l'influence de chaque paramètre. Ce genre d'étude nécessite une utilisation de la DSC en isotherme.

Lee, Yang et Huang^{21,22,23} mettent en évidence une pression singulière pour laquelle le taux de conversion est maximal. Ils expliquent cette singularité par la compétition entre deux phénomènes: la diminution de volume libre associée à toute augmentation de pression, d'une part défavorise la réticulation en diminuant la mobilité des espèces chimiques, et d'autre part la favorise par effet thermodynamique (ou cinétique).

L'aspect cinétique, basé sur l'initiation, la propagation et la terminaison est développé par Huang. L'influence de la pression sur les constantes de vitesse est donnée par la relation suivante²⁴:

$$\left| \frac{d \ln(k)}{dP} = -\frac{\Delta V^*}{RT} \right.$$

- k : constante de vitesse,
- ΔV^* : volume d'activation,
- R : constante des gaz parfaits,
- T : température absolue.

Si ΔV^* est négatif, les constantes de vitesse augmentent avec la pression, dans le cas contraire, elles diminuent. Le tableau I-2 nous donne l'évolution, suite

à une augmentation de pression, des constantes de vitesse d'initiation (k_d), de propagation (k_p), de terminaison (k_t) et de la constante de vitesse initiale de polymérisation ($k_i = k_p(k_d/k_t)^{1/2}$).

P ↗	k_d	↘
	k_p	↗
	k_t	↘
	k_i	↗

Tableau I-2: Evolution des constantes de vitesse suite à une augmentation de la pression

D'un point de vue cinétique, une augmentation de la pression favorise la conversion.

Aux faibles pressions, le phénomène d'origine thermodynamique (ou cinétique) est prépondérant, une augmentation de la pression entraîne une augmentation de la conversion; lorsque la pression atteint une valeur critique, la diminution de volume libre est trop importante, la conversion diminue par réduction des mobilités moléculaires.

Une augmentation de pression est également associée à une baisse de la vitesse d'initiation donc à une baisse de la vitesse de nucléation des microgels. Le gel, qui est le résultat de la création d'un réseau tridimensionnel par réticulation entre microgels, sera donc retardé sous pression.

A noter que sous pression, la conversion relative du polyester est favorisée par rapport à celle du styrène^{21,23}, surtout aux taux de conversion élevés.

La microstructure dépend également de la pression appliquée. Il semblerait que la pression favorise les réactions intraparticulaires au début de la réaction et interparticulaires après le point de gel. Ceci aboutirait à un réseau final plus compact et plus homogène²³.

I - 2 ETUDE DE LA COMPENSATION DE RETRAIT

Depuis plus d'une vingtaine d'années, de nombreux chercheurs se sont intéressés aux réseaux polyester formulés pour la compensation de retrait. Il s'agit de systèmes ternaires prépolymère/styrène/additif anti-retrait. Les agents anti-retrait sont généralement des thermoplastiques. Ils ont été classés en deux catégories suivant leur aptitude à compenser le retrait:

- Formulation Low-Profile conduisant à un retrait inférieur à 0,01% voire à un léger gonflement (exemple: PVAc, polyester saturé),

- Formulation Low-Shrink conduisant à un retrait inférieur à 0,1% (exemple: PMMA, PS, PE, polyester saturé-uréthane).

Plusieurs mécanismes expliquant la compensation de retrait ont été proposés. L'influence des conditions opératoires telles que la température, la pression, les renforts, a également été étudiée.

I - 2.1 Mécanisme anti-retrait

Il est depuis longtemps admis que la compensation de retrait s'effectue par création de microvides ou de microfissures au sein de l'additif ou de son interface avec le réseau polyester. Certains scientifiques ont donc cru qu'une condition nécessaire à la compensation de retrait était que le système ternaire prépolymère polyester-monomère-additif anti-retrait soit initialement incompatible à température ambiante²⁵. Mais il a été montré très rapidement par microscopie optique à platine chauffante²⁶, que la réticulation d'un système initialement miscible s'accompagnait également d'une séparation de phase, avec création d'une phase riche en polyester, dispersée dans une phase riche en monomère et en additif anti-retrait. Plusieurs explications concernant le mécanisme de compensation de retrait et plus précisément la formation des vides ont alors été proposées^{25->31}. En voici les principaux concepts:

- L'exothermie associée à la réticulation provoque l'ébullition du monomère dans la phase riche en additif. Ceci crée une surpression, qui d'une part s'oppose aux contraintes de retrait, et d'autre part nucléée des vides en fin de réaction.

- La phase riche en additif agit comme réservoir de monomères. Lors de la réticulation, ces monomères migrent dans la phase polyester et laissent des vides dans l'additif.

- Au début de la réaction, l'expansion thermique de la phase riche en monomère/additif compense le retrait du réseau polyester. Lorsque le retrait

devient trop important et/ou la concentration en styrène trop faible, les contraintes induites se relaxent en créant des fissures qui s'amorcent à l'interface additif-réseau polyester et se propagent au sein de l'additif. La polymérisation des espèces piégées dans l'additif engendre des contraintes supplémentaires qui favorisent la création de ces vides.

- Le refroidissement crée des contraintes thermiques qui vont elles aussi contribuer à la nucléation et à la propagation de vides^{26,29}.

Bucknall³² développe une approche particulièrement intéressante utilisant un diagramme de phase ternaire monomère/additif (PVAc)/polyester réticulé (Figure I-6). Il montre que le mélange étudié devient rapidement biphasé au cours de la réticulation. En effet la polymérisation, en créant des espèces de fortes masses moléculaires, réduit la contribution entropique de l'énergie libre de mélange. L'énergie devient alors positive, il y a séparation de phase (les points A et B se déplacent respectivement sur les droites AA' et BB'). Il explique également l'existence d'une concentration singulière en PVAc (P) pour laquelle il y a inversion de phase. Au delà de cette concentration (cas du point B), l'additif forme la matrice. Tout se base malheureusement sur un diagramme de phase dynamique hypothétique qui est très difficile à atteindre expérimentalement.

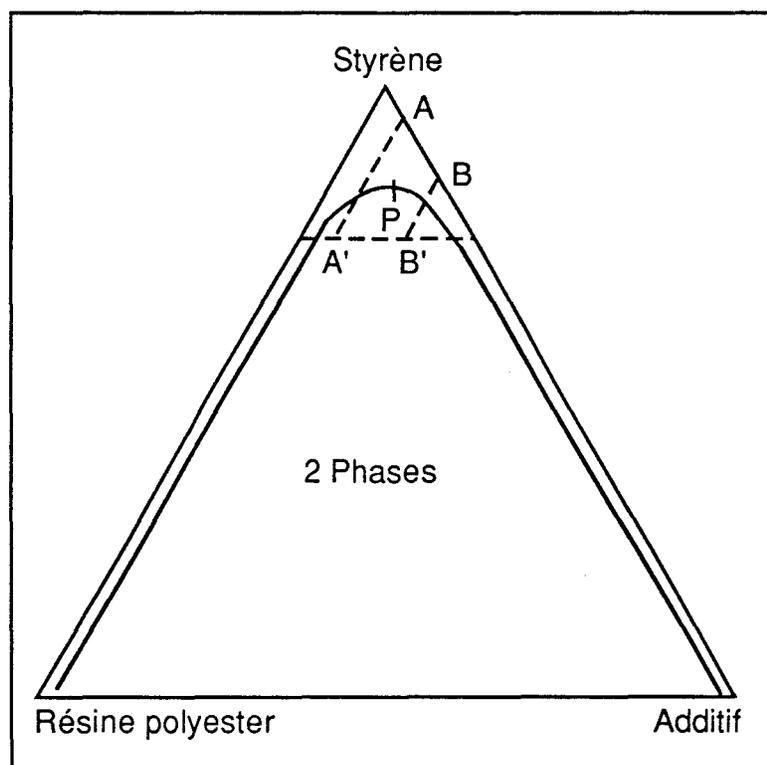


Figure I-6: Exemple de diagramme de phase dynamique

La compensation de retrait nécessite une séparation de phase entre l'additif et le polyester puis une création de vides à l'interface polyester/additif ou dans l'additif. Sur ces bases, Kiaee^{33,34} postule que le volume de vides compensant le retrait est directement proportionnel à l'aire interfaciale (A) entre l'additif et le polyester, et à la taille des vides (H).

$$\Delta V = A \times H$$

Les vides étant créés par déchirement de la phase riche en additif, leur taille peut être directement reliée à la contrainte de retrait (responsable du déchirement), au module de l'additif (G) et à l'énergie de rupture (ξ).

$$H \propto \sigma^2 / G\xi$$

La séparation de phase joue donc un rôle très important sur l'aptitude du matériau à compenser le retrait puisqu'elle gouverne la morphologie du réseau final et donc également la taille des différents domaines d'additif et de polyester.

Comme lors de ses études sur les réseaux polyester renforcés à l'impact par des élastomères^{35,36,37}, Suspène caractérise la miscibilité des systèmes low-profile à l'aide de diagrammes de phase ternaires^{38,39,40} (Figure I-7). Contrairement au diagramme présenté par Bucknall, ils décrivent le système avant polymérisation, ce sont des diagrammes de phase statiques. Ils ont l'avantage de pouvoir être obtenus expérimentalement par la méthode des points de trouble. A une certaine température T, un système liquide peut être monophasé ou biphasé, dans le premier cas, la solution est transparente, dans le second cas, la solution est trouble. A une température donnée, on peut donc reconstituer le diagramme de phase ternaire en faisant varier judicieusement la composition du système. De même, à une concentration donnée, on peut déterminer le diagramme de phase en fonction de la température et des concentrations des autres constituants.

Lors de la réticulation d'un système initialement miscible à la température de moulage, il y a formation d'espèces de forte masse moléculaire, ceci augmente la polydispersité du mélange et donc diminue la miscibilité. La courbe des points de trouble se décale, un point A initialement situé dans le domaine monophasé peut alors se retrouver dans un domaine biphasé: il y a séparation de phase. Suspène corrèle les morphologies finales de différents systèmes formulés pour la

compensation de retrait aux diagrammes de phase obtenus avant polymérisation à température ambiante.

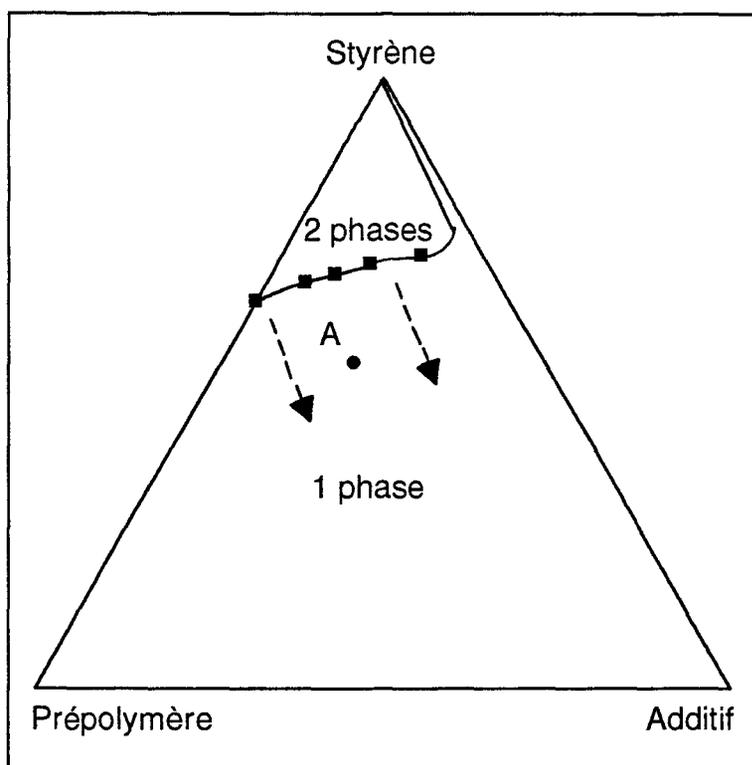


Figure I-7: Exemple de diagramme de phase statique

Cette approche originale aboutit à une nouvelle proposition de mécanisme de compensation de retrait. En voici les principales étapes (Figure I-8):

1 - A la température de moulage, le mélange est miscible (Cas a) ou non miscible (Cas b). Dans le second cas, une phase riche en additif, en prépolymères de faible masse moléculaire et en styrène est dispersée dans une phase riche en prépolymères de forte masse moléculaire et également en styrène. Le mélange miscible (Cas a) et la phase riche en additif (Cas b) ont un comportement similaire décrit par les étapes 2,3 et 4.

La phase riche en prépolymères de forte masse moléculaire (Cas b) réticule comme une résine polyester classique.

2 - Au cours de la cuisson, la polydispersité du mélange augmente, lorsqu'elle dépasse une valeur critique, il y a **séparation de phase**: des microgels (ou macrogels) sont dispersés dans une phase riche en additif, en prépolymères de faible masse et en styrène.

3 - Lorsque la densité des macrogels est suffisamment élevée, il y a réticulation interparticulaire et formation d'un réseau tridimensionnel. C'est la **macrogélification**.

4 - A ce stade, la vitesse de réaction atteint une valeur maximale. Les contraintes engendrées par le retrait sont considérables. Elles sont alors relaxées par **création de microvides** au sein du thermoplastique.

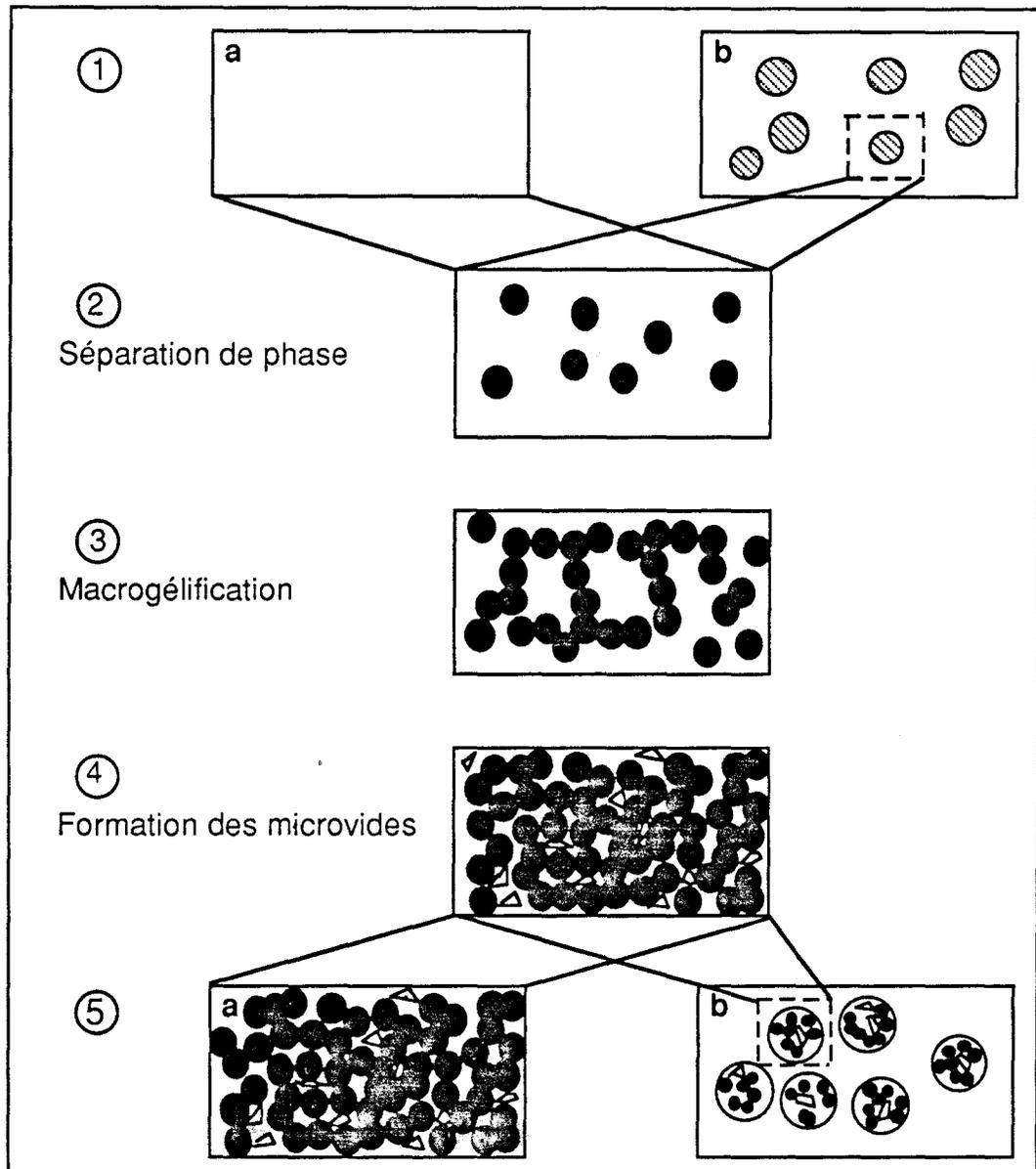


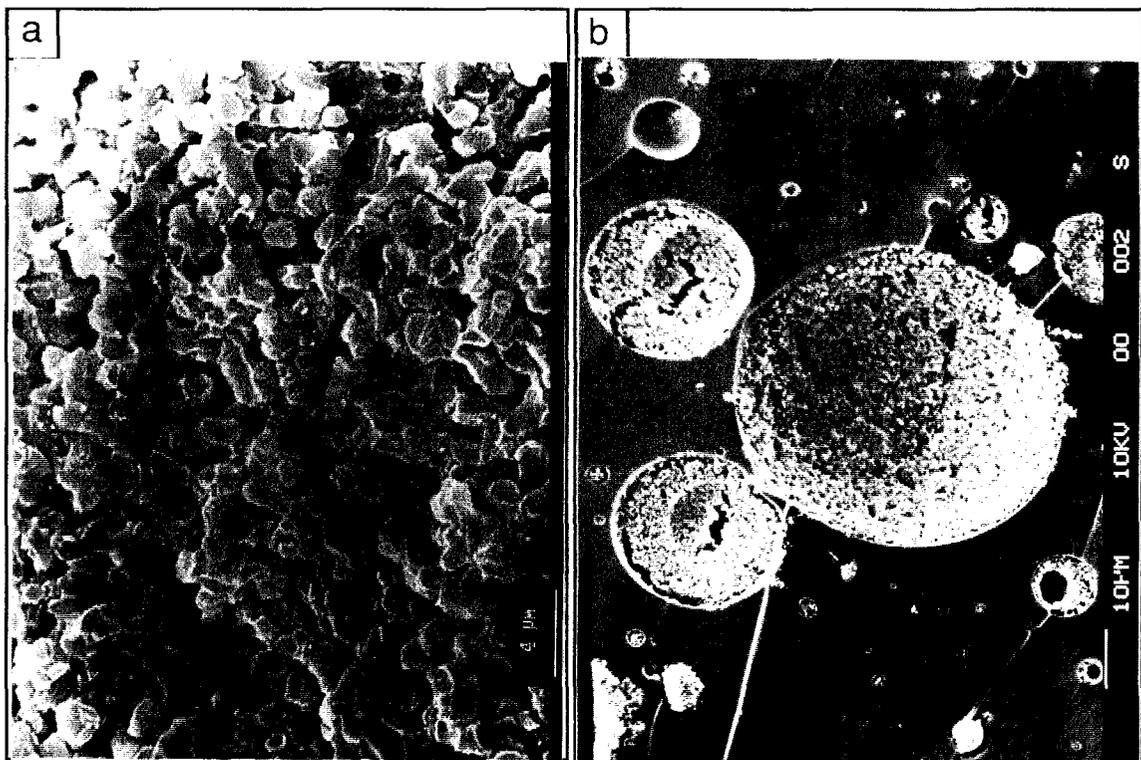
Figure 1-8: Mécanisme anti-retrait (d'après L.Suspène)

Les étapes 2,3 et 4 ne se succèdent pas obligatoirement. En effet, si la miscibilité du système est très forte, la séparation de phase peut avoir lieu après le point de gel. Quant à la création des microvides, elle survient près du taux de réaction maximum, c'est à dire au voisinage de la gélification mais pas nécessairement après.

5 - Une formulation miscible conduit finalement à une structure relativement homogène composée de macrogels et d'additif formant deux phases distinctes, et

de vides repartis dans l'additif. Une formulation non miscible donne une structure complexe constituée de nodules biphasés dispersés dans une matrice de polyester de type "structure en écaille". Ces nodules ont une structure identique aux formulations miscibles. La figure I-9 présentent les faciès de rupture de deux formulations anti-retrait observés par microscopie électronique à balayage. La figure a illustre le cas miscible, la figure b, le cas non miscible.

Il existe parfois des situations intermédiaires de formulations non miscibles à température ambiante mais miscibles à une température inférieure à la température de cuisson. Ces systèmes présentent une structure comparable à la figure a (cas miscible) mais avec de fortes hétérogénéités dans la taille des macrogels.



*Figure I-9: Exemple de microstructures de systèmes formulés pour la compensation de retrait
a - mélange miscible b - mélange non miscible*

I - 2.2 Influence de l'additif sur la cinétique de réticulation

L'influence de l'additif sur la cinétique de réticulation est controversée. Certains affirment qu'une augmentation de la teneur en additif n'a pas d'effet sur la cinétique de réaction, sur le taux de conversion et sur la Tg du polyester⁴¹, tant

que le rapport styrène/doubles liaisons polyester est maintenu constant. D'autres, au contraire, trouvent que la vitesse de réaction, l'exothermie et le taux de conversion diminuent en présence d'additif^{17,33,34,42}. Cette diminution est attribuée, soit à un effet de dilution de l'amorceur dans l'additif, soit à la séparation de phase⁴³.

I - 2.3 Paramètres importants

a - Nature du mélange

- Nature de la résine et de l'additif

Nous ne reviendrons pas sur les corrélations incontestables entre les diagrammes de phase et les morphologies finales des systèmes anti-retrait (§I-2.1). Cependant, nous n'avons pas trouvé de relation directe entre la miscibilité du mélange et son aptitude à compenser le retrait. En effet une augmentation de la température de transition vitreuse de l'additif ou du nombre de ses fonctions hydroxyles accroît la miscibilité et diminue le retrait alors qu'une augmentation de la masse moléculaire de l'additif diminue la miscibilité mais diminue également le retrait^{28,29,40,44}.

Le coefficient d'expansion thermique de l'additif joue également un rôle non négligeable puisqu'un additif caractérisé par un coefficient élevé présente presque systématiquement une meilleure aptitude à compenser le retrait^{28,29}.

- Teneur en additif

La structure est sans aucun doute sensible à la teneur en additif. En effet, une augmentation du taux d'additif peut provoquer une inversion de phase^{32,41,45,46}. A partir d'une concentration critique, l'additif qui était initialement dispersé dans le polyester forme la matrice dans laquelle sont répartis des microgels. Il s'agit de phases cocontinues. Bucknall affirme que la cocontinuité est une condition nécessaire à la compensation de retrait.

La taille des macrogels diminue lorsque la concentration en additif augmente^{33,34}, ceci aussi bien pour des systèmes miscibles que non miscibles. Cependant, pour les mélanges incompatibles, la taille des nodules biphasés augmente avec la teneur en additif.

L'influence de la teneur en additif sur le retrait a également été étudiée⁴⁷. Le retrait a été calculé à partir de variations d'épaisseur d'échantillons en cours de réticulation. Il s'agit donc de retrait à chaud qui ne tient pas compte du refroidissement de l'échantillon. Ces résultats montrent l'existence d'une concentration singulière en PVAc pour laquelle la compensation de retrait est optimale. Cette concentration se déplace vers les basses teneurs en additif lorsque la pression de moulage augmente (Figure I-10).

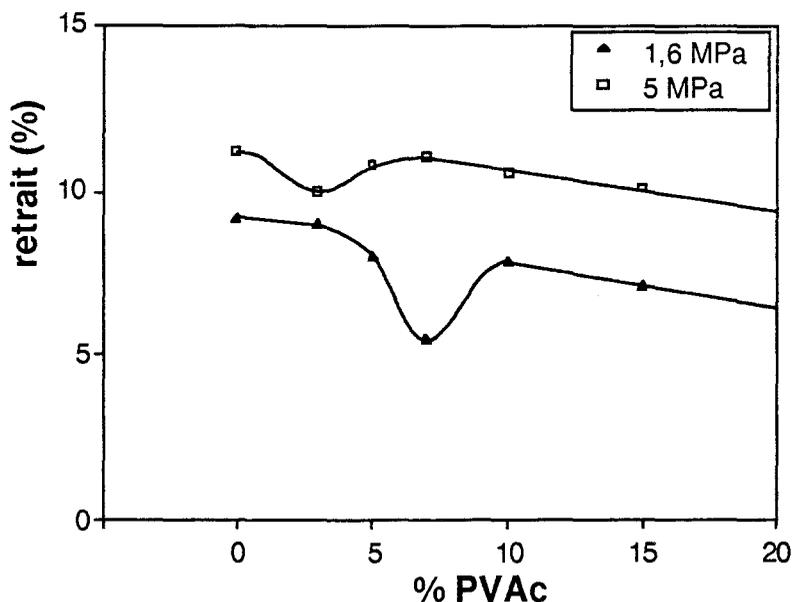


Figure I-10: Influence de la teneur en PVAc sur le retrait ($T=135^{\circ}\text{C}$)
(d'après M.RUFFIER)

- Présence de charges

La présence de charges favorise généralement la compensation de retrait. Il existe cependant au moins une exception: le MgO. Cet agent épaississant réduit le taux de vide en bloquant la progression des fissures et joue ainsi un rôle défavorable à la compensation de retrait³¹.

Certains auteurs donnent même un rôle primordial aux charges minérales. Bucknall⁴⁵ affirme qu'un système low-profile qui n'est soumis à aucune contrainte externe, ne sera efficace qu'en présence de charges minérales. Leur rôle est de créer des contraintes de tension suffisantes pour déchirer la phase thermoplastique.

Jeffs⁴⁸ décrit une formulation à base de charges minérales traitées et exempt d'additif low-profile qui aurait une aptitude à la compensation de retrait

aussi efficace qu'une formulation low-profile classique et qui donnerait une meilleure qualité de surface.

L'influence des charges sur la taille et la répartition des macrogels n'a pas été étudiée.

b - Conditions de moulage

- Température

La température joue un rôle primordial, d'une part sur la taille des différentes phases en présence, et d'autre part sur la croissance, voire la nucléation des vides.

L'influence de ce paramètre a été étudiée par microscopie optique à platine chauffante. Dans ce type d'expérience, un film de mélange prépolymère polyester - styrène - additif anti-retrait est placé entre deux lames minces. L'ensemble est alors chauffé à la température désirée. On suit la séparation de phase et l'apparition des vides avec le microscope optique. Les vides apparaissent sous forme de microfissures dendritiques. Il a été montré qu'en augmentant la température de moulage, la vitesse de propagation des fissures et leur nombre de branchements étaient beaucoup plus importants³⁰.

Il a également été mis en évidence, sur des systèmes donnés, une température minimale au dessous de laquelle il n'y avait pas de compensation de retrait^{26,30}.

D'un point de vue morphologique, une élévation de température accélère le processus de séparation de phase³⁰, diminue la taille des nodules biphasés (cas du système incompatible), et de façon générale réduit la taille des macrogels^{33,34,41}. Utiliser une température de moulage plus élevée permet éventuellement au mélange de passer d'un système incompatible à un système compatible et donc change radicalement la morphologie finale⁴¹.

– *Pression*

Une augmentation de pression accroît la compatibilité du système qui tend à une morphologie cocontinue. Pour un système incompatible, la taille des nodules augmente, et dans chaque cas, la taille des macrogels est inchangée mais leur compacité augmente^{33,34}. La nucléation des vides est nettement défavorisée quand la pression est élevée³¹.

K.Akiyama⁴⁹ propose un nouveau procédé de moulage des SMC. Il se déroule en deux étapes (Figure I-11). Dans un premier temps est appliquée une pression P_1 suffisamment élevée pour introduire la matière dans le moule. Ensuite, après un temps τ_1 largement inférieur au temps de gel, la pression est diminuée jusqu'à P_2 . Il montre d'une part, que le retrait est indépendant de la valeur de P_1 , et d'autre part, qu'il peut être en partie compensé en diminuant P_2 .

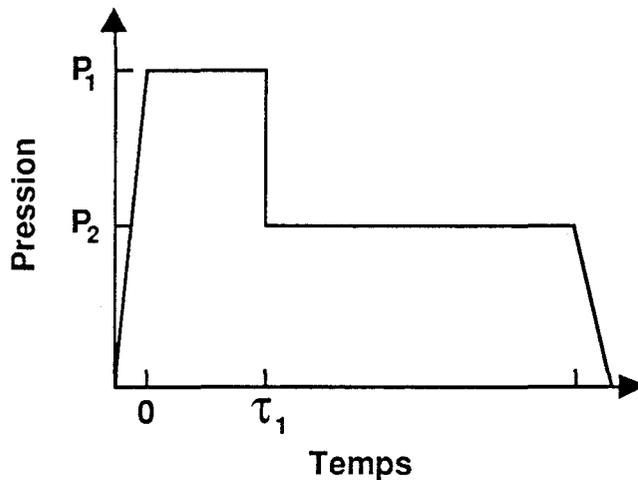


Figure I-11: Procédé de moulage d'après K.Akiyama

I-3 CONCLUSIONS

La cuisson d'une résine polyester formulée anti-retrait met en jeu des phénomènes complexes dont nous résumons ci-dessous les différentes étapes pour une formulation initialement miscible à température ambiante, ce cas étant facilement extrapolable à celui d'un système initialement biphasé.

- Le mélange placé dans le moule atteint progressivement la température de moulage.

- La température active la décomposition des peroxydes. Des particules sphériques de forte masse moléculaire appelées microgels sont créées dès le début de la réaction. Leur présence va d'une part augmenter la polydispersité du mélange et ainsi générer la séparation de phase, et d'autre part conduire à la formation d'un réseau tridimensionnel donc à la gélification.

La réticulation s'accompagne d'un retrait chimique et d'une exothermie maximale au voisinage du point de gel.

- Le retrait engendre de fortes contraintes relaxées par création de vides au sein de la phase thermoplastique.

- Au refroidissement, le différentiel de dilatation entre les phases est à l'origine de contraintes également susceptibles d'ouvrir des vides.

La morphologie finale du matériau est gouvernée par la compétition entre réticulation, séparation de phase et création de vides. La diversité des interactions potentielles entre ces mécanismes et les différents paramètres de formulation et de mise en oeuvre requiert un démarche simplificatrice. Il est au minimum nécessaire de fixer un certain nombre de conditions opératoires. Pour ce faire, nous avons choisi de travailler sur un type de mélange (résine, additif, charges, système catalytique) donné décrit au chapitre II. Nous caractériserons alors les morphologies pour différentes températures et pressions de moulage, et différentes teneurs en additif et en charges.

**CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES
ET ELABORATION**

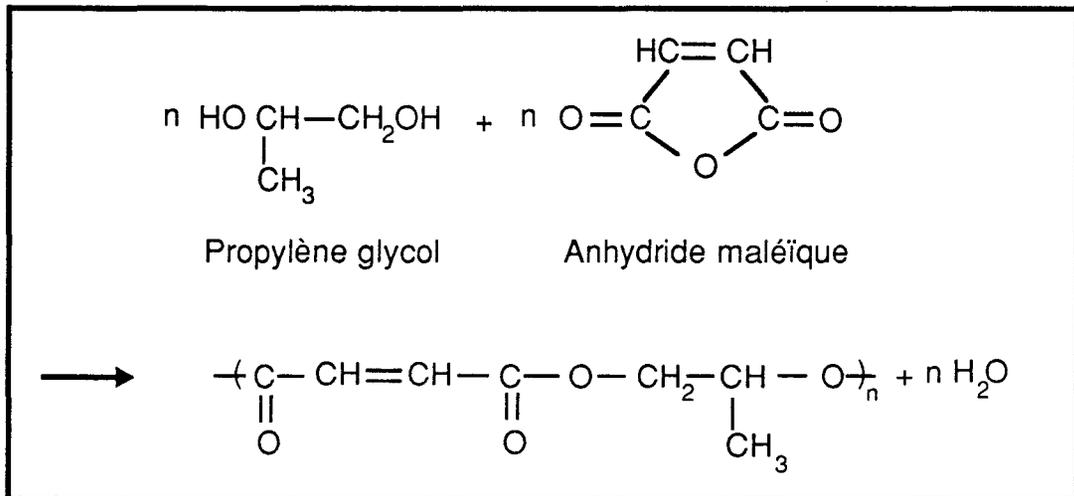
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET ELABORATION

<u>II - 1 SYSTEMES ETUDIES</u>	23
II - 1.1 La résine polyester	23
II - 1.2 L'additif anti-retrait	24
II - 1.3 Les charges minérales	25
II - 1.4 Les mélanges	25
<u>II - 2 ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES</u>	26
II - 2.1 Caractérisation de la miscibilité du système	26
a - Mélange UP - ST.....	26
b - Mélange UP - ST - PVAc.....	27
II - 2.2 Cinétiques de réticulation	27
a - Influence de la température.....	28
b - Influence de la teneur en PVAc.....	29
c - Influence du taux de charges.....	31
II - 2.3 Spectres infra-rouge	31
<u>II - 3 MISE EN OEUVRE</u>	34

II - 1 SYSTEMES ETUDIES

II - 1.1 La résine polyester

Le prépolymère est un polycondensat d'une mole d'anhydride maléïque et d'une mole de propylène glycol. La polyestérification s'effectue à une température voisine de 200°C suivant la réaction ci-dessous:



Il est commercialisé dans une solution à environ 33% de styrène. La réticulation est amorcée par un peroxyde: le perbenzoate de tertio butyl.

Les caractéristiques moléculaires de la résine calculées sur 16 lots ainsi que différentes données physico-chimiques sont rassemblées dans les tableaux II-1 et II-2.

Mn	1450 ± 65
Mw	3600 ± 250
Mz	8700 ± 1000
Ip	2,48
d (20°C)	1,13
η (25°C)	14,5 dPa.s
Taux d'isomérisation	94,6%
Taux d'Ordelt	12,9%

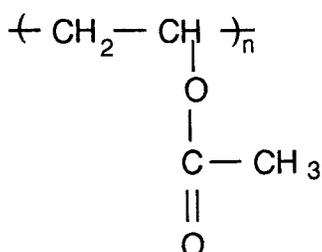
Tableau II-1: Caractéristiques de la résine non durcie

Tg	140°C
d (20°C)	1,22
E élasticité	3600 MPa
α (linéaire)	T<Tg 8.10 ⁻⁵ K ⁻¹
Retrait	8,3%

Tableau II-2: Caractéristiques de la résine durcie

II - 1.2 L'additif anti-retrait

Il s'agit d'un thermoplastique, le polyacétate de vinyle solubilisé à environ 40% dans du styrène. Cet additif possède des fonctions acides pouvant réagir avec de l'oxyde de magnésium et ainsi participer aux réactions de mûrissement.



Polyacétate de vinyle

Ses caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau II-3.

Mn	40000 g/mol
Tg	40°C
d (20°C)	1,191
E (élasticité)	1275-2255 MPa
α (linéaire)	T<Tg 7.10 ⁻⁵ K ⁻¹ T>Tg 22.10 ⁻⁵ K ⁻¹

Tableau II-3: Caractéristiques du PVAc

II - 1.3 Les charges minérales

Nous avons choisi comme charge, du carbonate de calcium (Millicarb de chez Omya), très fréquemment utilisé dans l'élaboration des SMC. Ces particules sont polycristallines de type rhomboédrique. Leur taille moyenne est de l'ordre de 3 μm . La densité de la charge mesurée suivant la norme ISO 787/10 est de 2,7. Le tableau II-4 donne un ordre de grandeur de quelques propriétés physiques.

d	2,7
E	26000 MPa
ν	0,27
α (linéaire)	10^{-5} K^{-1}

Tableau II-4: Caractéristiques des charges

II - 1.4 Les mélanges

La concentration en styrène est ajustée pour maintenir le rapport R_1 (nombre de doubles liaisons styrène/ nombre de doubles liaisons maléïque) constant et égal à 1,65. Le rapport R_2 tenant compte du taux d'Ordelt est alors de 1,91.

Le taux d'additif et le taux de charges évoluent respectivement dans une gamme de 0 à 12% en masse et 0 à 30% en volume. Ces pourcentages sont calculés par rapport à 100% de mélange (UP + ST + LPA).

Le catalyseur est introduit pour une teneur égale à 1,5% de la masse du mélange (UP + ST).

Le PVAc et la résine étant livrés en solution dans du styrène, il faudra préalablement calculer avec exactitude la teneur en styrène de chaque mélange commercial. Ceci a été effectué par évaporation du solvant et mesure de la masse de l'extrait sec. Cette opération sera renouvelée sur les produits stockés et ouverts depuis plusieurs semaines. De façon générale, la durée maximale de conservation n'excédera pas trois mois.

II - 2 ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES

II - 2.1 Caractérisation de la miscibilité du système

Les diagrammes de phase présentés dans ce paragraphe ont été déterminés par la méthode des points de trouble développée au §I-2.1. Ces données expérimentales ont été obtenues par Suspène et coll.^{38,39}.

a - Mélange UP - ST

Le diagramme binaire UP-styrène (Figure II-1) est du type UCST (Upper Critical Solution Temperature). Nous étudions des mélanges présentant un rapport styrène/maléique constant et égal à 1,65. Ceci correspond à un rapport teneur en styrène sur teneur en prépolymère de 1,1. Nous nous situons donc, à température ambiante, dans le domaine monophasé du diagramme de phase mais à la limite du domaine biphasé. Par contre, à la température de mise en oeuvre (comprise entre 100 et 130°C), le mélange est sans aucun doute monophasé. La microstructure d'une telle résine devrait être de type "structure en écaille".

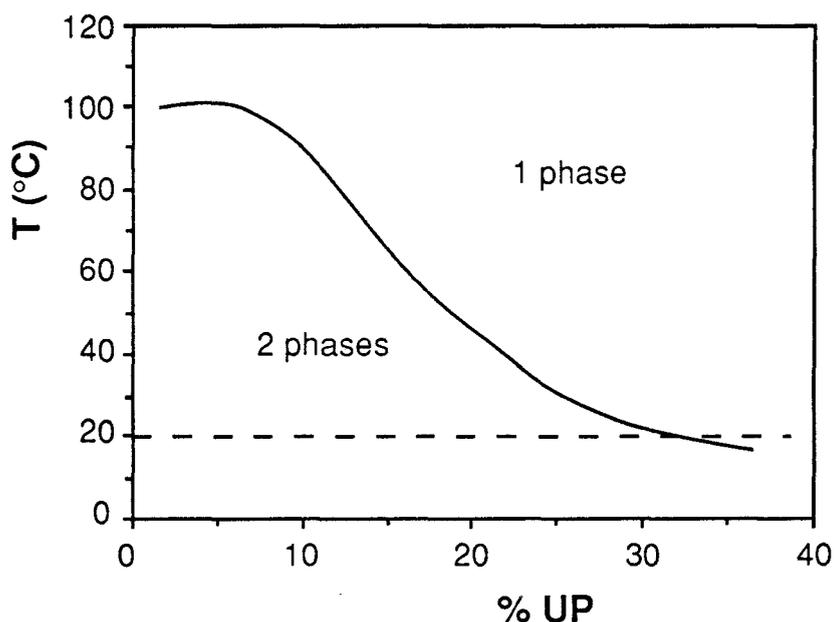


Figure II-1: Diagramme de phase du mélange UP-ST

b - Mélange UP - ST - PVAc

La figure II-2 présente le diagramme de phase ternaire UP-styrène-additif à température ambiante. Chaque formulation étudiée se situe dans le domaine monophasé à température ambiante, donc également à la température de moulage. La microstructure de ces mélanges devrait se rapprocher de celle décrite au §I-2.1, "cas a".

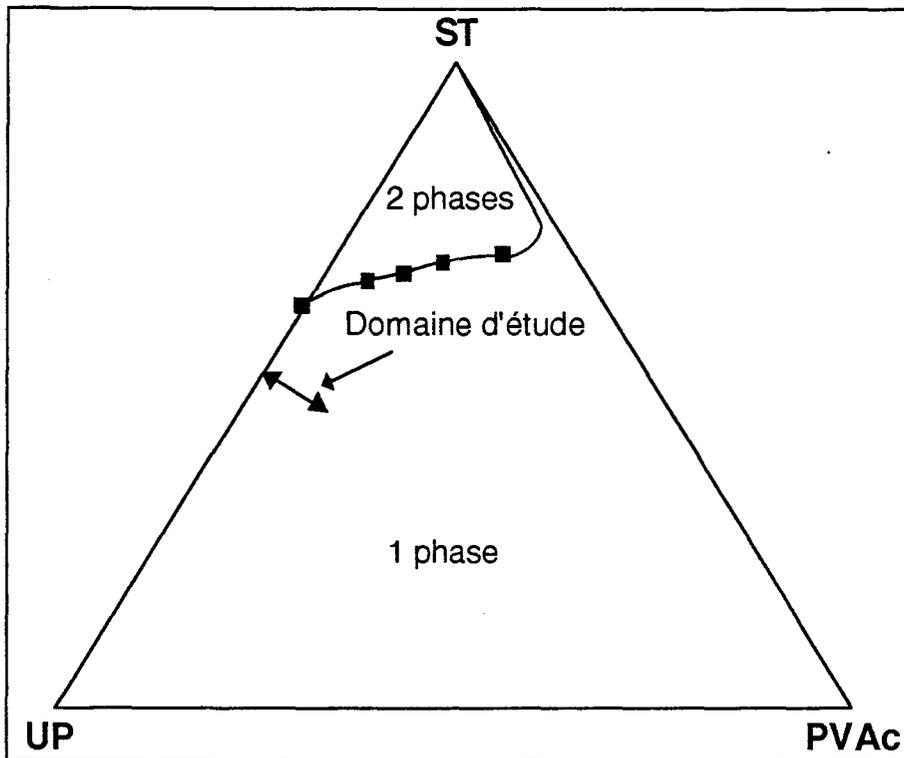


Figure II-2: Diagramme de phase du mélange UP-ST-PVAc

II - 2.2 Cinétiques de réticulation

La réactivité des mélanges a été évaluée par microcalorimétrie différentielle à balayage (DSC). Pour une vitesse de balayage de 10°C/mn, la température du maximum du pic exothermique est de 130°C pour un système non chargé, et de 138°C pour un système chargé (10% CaCO₃). La chaleur totale de réaction est de 57 kJ/mol. Ces valeurs sont indépendantes de la teneur en PVAc et sont en bon accord avec la bibliographie^{34,47}.

Nous avons choisi de travailler en isotherme pour évaluer séparément l'influence de la température de cuisson, de la teneur en additif et en charge sur les cinétiques de réticulation. Les profils de conversion sont obtenus comme suit:

$$\text{à un instant } t: \alpha(t) = \frac{1}{\Delta H_{\text{tot}}} \int_0^t \left(\frac{\partial \Delta H(t)}{\partial t} \right) dt$$

où $\alpha(t)$ est le taux de conversion à l'instant t , $\Delta H(t)$ la chaleur de réaction dégagée à l'instant t et ΔH_{tot} la chaleur totale de réaction déterminée en balayage de 50°C à 270°C à une vitesse de 10°C/mn.

a - Influence de la température

La figure II-3 montre l'évolution du taux de conversion pour 7% en PVAc à trois températures de cuisson différentes. Ceci nous donne un résultat classique: pour un système catalytique donné, une augmentation de température accélère la cinétique de réticulation et conduit à un taux de conversion plus élevé. Ceci pour deux raisons: d'une part la décomposition de l'amorceur est un phénomène thermiquement activé, et d'autre part, à haute température, les mobilités moléculaires sont favorisées.

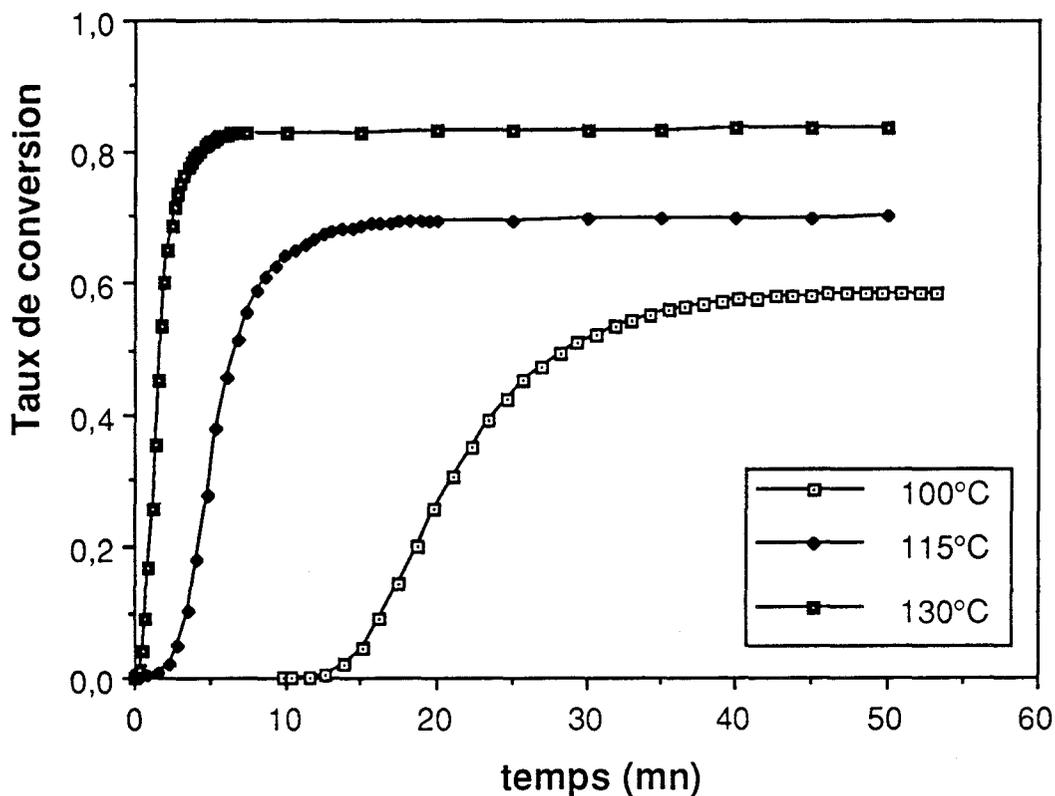


Figure II-3: Influence de la température sur le taux de conversion (7% PVAc, 0% CaCO₃)

La relation entre le temps de gel et la température de cuisson est une loi de type Arrhénius (Figure II-4). L'énergie d'activation correspondante est de 99 kJ/mol, ce qui nous semble être une valeur relativement élevée par rapport aux résultats tirés de la littérature (68 kJ/mol¹³ et 82 kJ/mol⁴⁷). Ceci peut s'expliquer par l'absence d'inhibiteur dans nos formulations ou par des rapports styrène/maléïque différents. Cette énergie a été calculée pour une formulation à 7% de PVAc, il a été vérifié que, compte tenu de l'incertitude de la mesure, cette valeur ne dépendait pas de la concentration en additif.

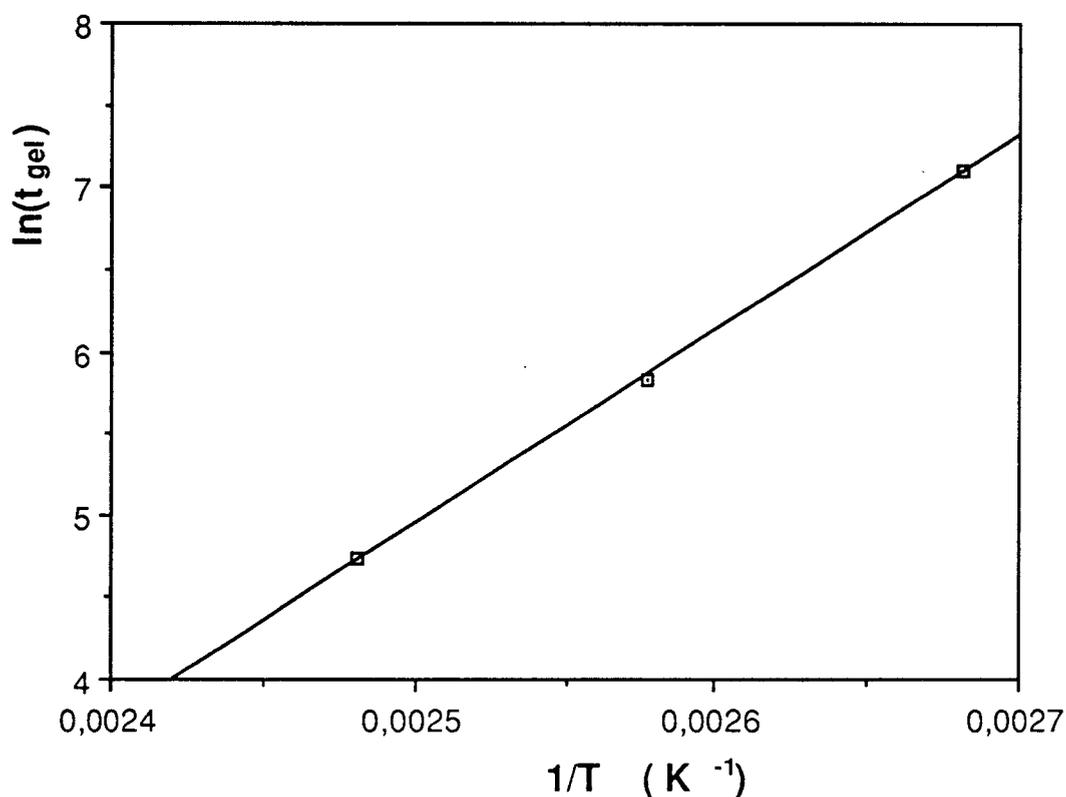


Figure II-4: Influence de la température de cuisson sur le temps de gel (7% PVAc)

b - Influence de la teneur en PVAc

L'addition de PVAc modifie également les profils de conversion (Figure II-5). Une augmentation de la teneur en additif conduit à une diminution du taux de conversion et ralentit légèrement la cinétique de réticulation, ceci bien que le rapport styrène/maléïque soit maintenu constant pour chaque formulation. Ces résultats contredisent ceux de Lucas et coll.⁴¹.

La chute du taux de conversion entre deux formulations comprenant respectivement 4 et 7% en PVAc est évaluée à plus de 10%. Elle ne peut donc pas être uniquement justifiée par le fait qu'une certaine quantité de peroxyde, piégée dans l'additif, n'amorcera pas la réticulation. Il faut également tenir compte de l'effet de barrière moléculaire. En présence de PVAc, après séparation de phase, des prépolymères de faible masse moléculaire et du styrène sont piégés dans la phase riche en additif. Ces espèces peuvent avoir des difficultés à diffuser à travers le thermoplastique, elles participeront tardivement voire ne participeront pas à la formation du réseau tridimensionnel.

Au delà de 7%, la diminution du taux de conversion final n'est plus flagrante. Il semblerait au contraire que celui-ci se fixe autour d'une valeur de 60%.

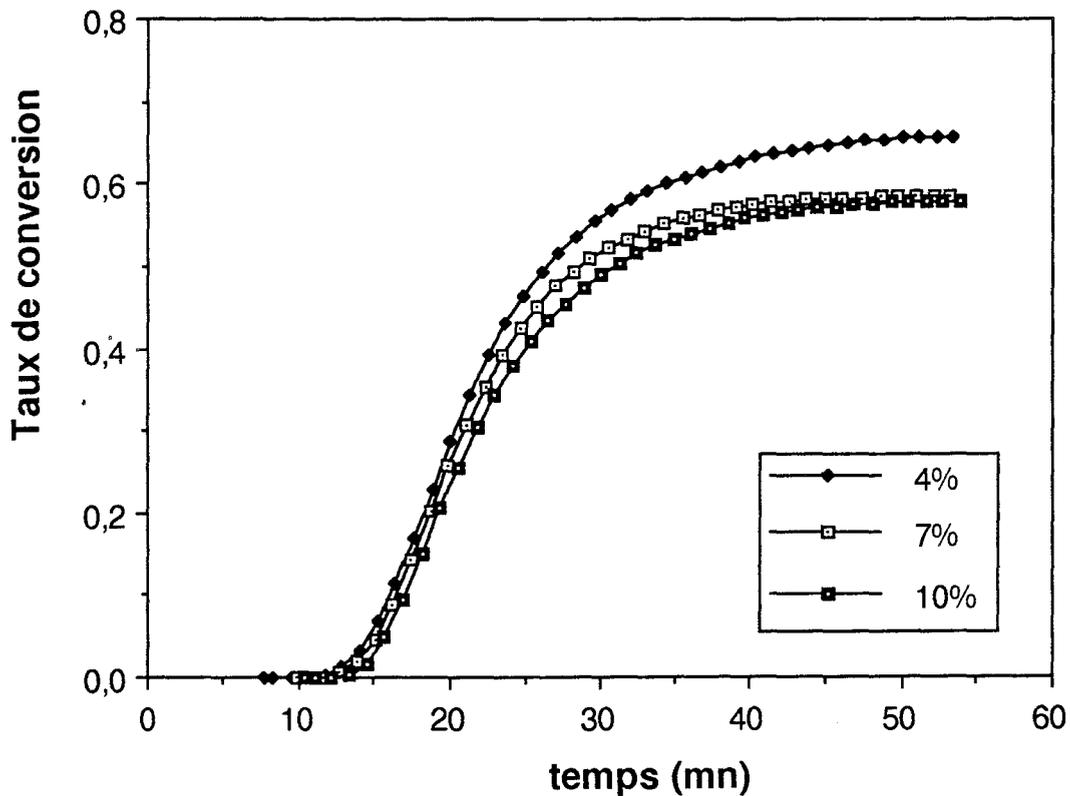


Figure II-5: Influence de la teneur en PVAc sur le taux de conversion
($T=100^{\circ}\text{C}$, 0% CaCO_3)

c - Influence du taux de charges

La présence de CaCO_3 ne modifie pas la vitesse de réticulation de la résine, mais, conformément à la bibliographie¹⁸, agit comme un inhibiteur de réaction (Figure II-6). Cependant, le taux de conversion est nettement plus élevé pour un système chargé.

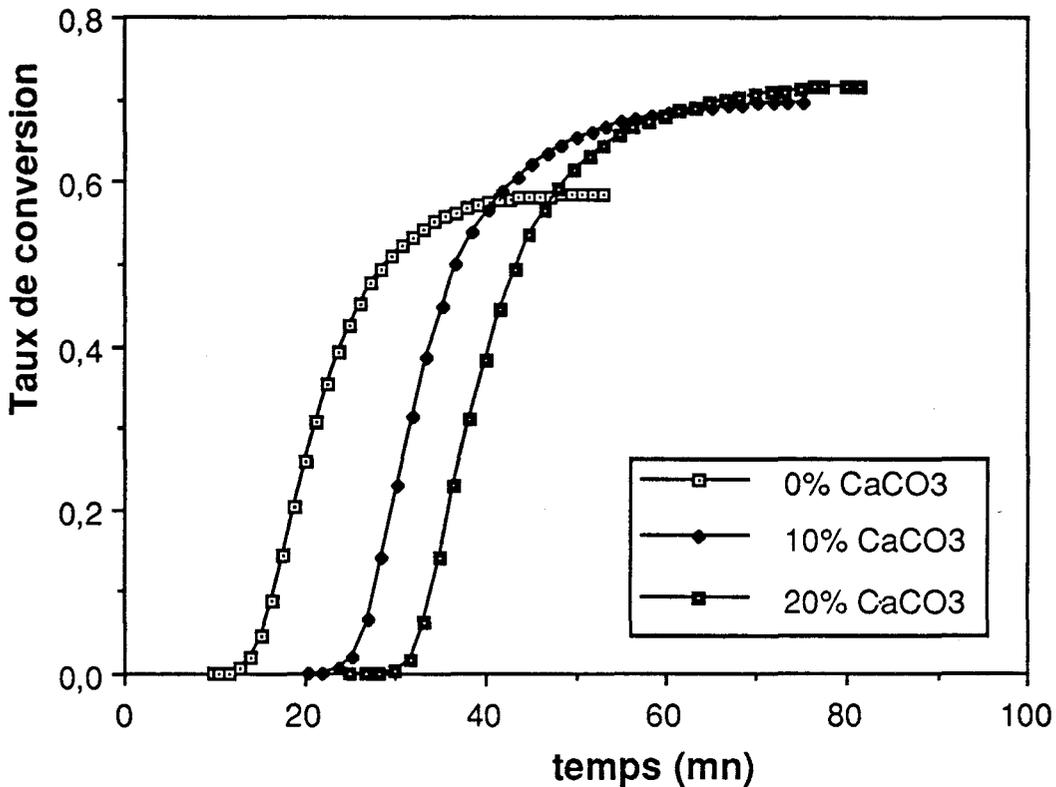


Figure II-6: Influence de la teneur en charge sur le taux de conversion
($T=100^\circ\text{C}$, 7% PVAc)

II - 2.3 Spectres infra-rouge

La résine et l'additif ont été caractérisés par spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier.

Le spectre de la résine non durcie (Figure II-7) est obtenu par transmission. La résine a ensuite été réticulée à 100°C sous 7 MPa. Son spectre obtenu par réflexion diffuse après broyage est présenté sur la figure II-8.

L'additif, en solution dans le styrène, est déposé sur un support métallique de référence. Après évaporation complète du styrène, le spectre du film de PVAc rapporté à la référence est obtenu par réflexion-absorption (Figure II-9).

Les bandes à 1646 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} observées sur les spectres de la résine sont attribuées respectivement aux vibrations des doubles liaisons C=C du maléate et aux vibrations des groupements vinyliques du styrène, celle proche de 1730 cm^{-1} est associée aux vibrations des liaisons carbonyles. Les rapports des densités optiques à 1646 cm^{-1} et à 1630 cm^{-1} sur celle à 1730 cm^{-1} sont utilisés^{6,22} pour déterminer les taux de conversion partiels du polyester et du styrène. La bande à 1730 cm^{-1} sert ici de référence. Il est également possible de considérer^{21,23} les bandes à 912 cm^{-1} et 992 cm^{-1} pour le styrène, et à 983 cm^{-1} pour le polyester. Cependant, ces deux dernières sont confondues sur le spectre de la résine durcie. Nous avons donc appliqué la première méthode.

Nous obtenons un taux de conversion de 75% pour le styrène, et de 55% pour le polyester. Compte tenu de la valeur de R_2 , ce résultat est en bon accord avec les travaux de Lucas et coll.⁴¹.

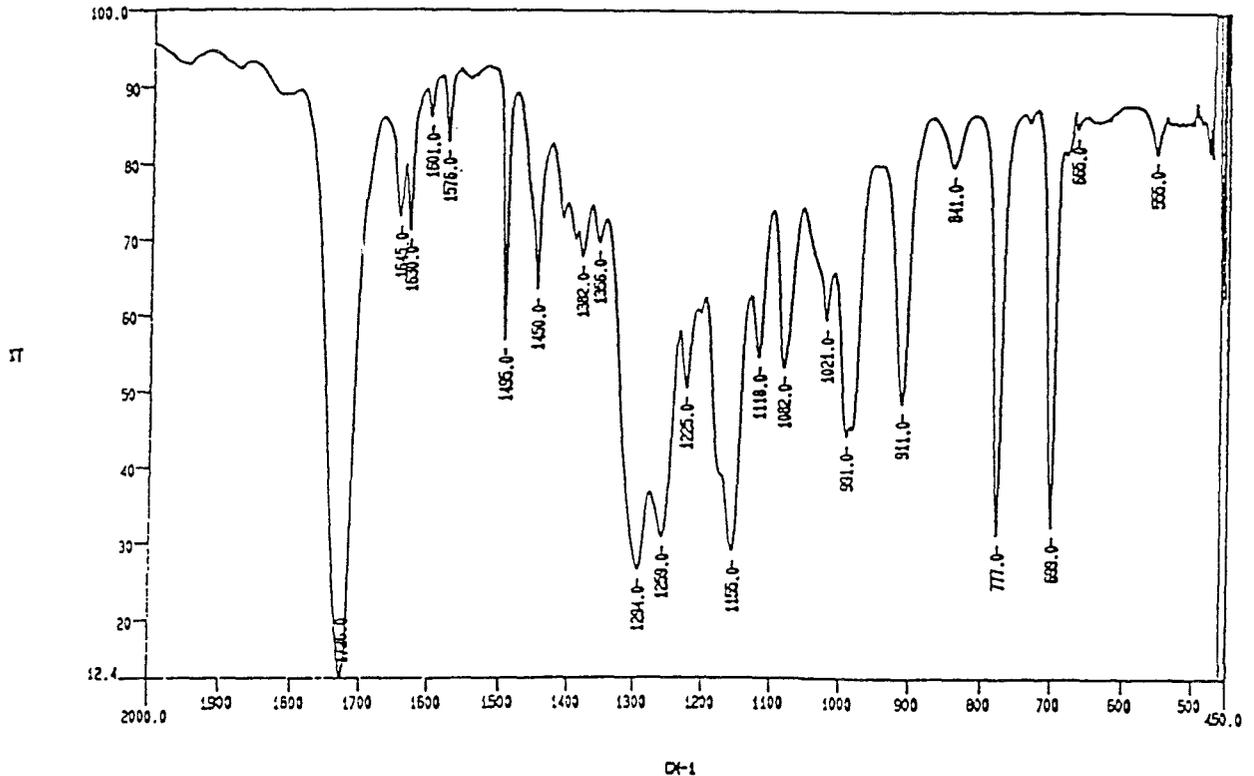


Figure II-7: Spectre I.R.T.F. de la résine non réticulée

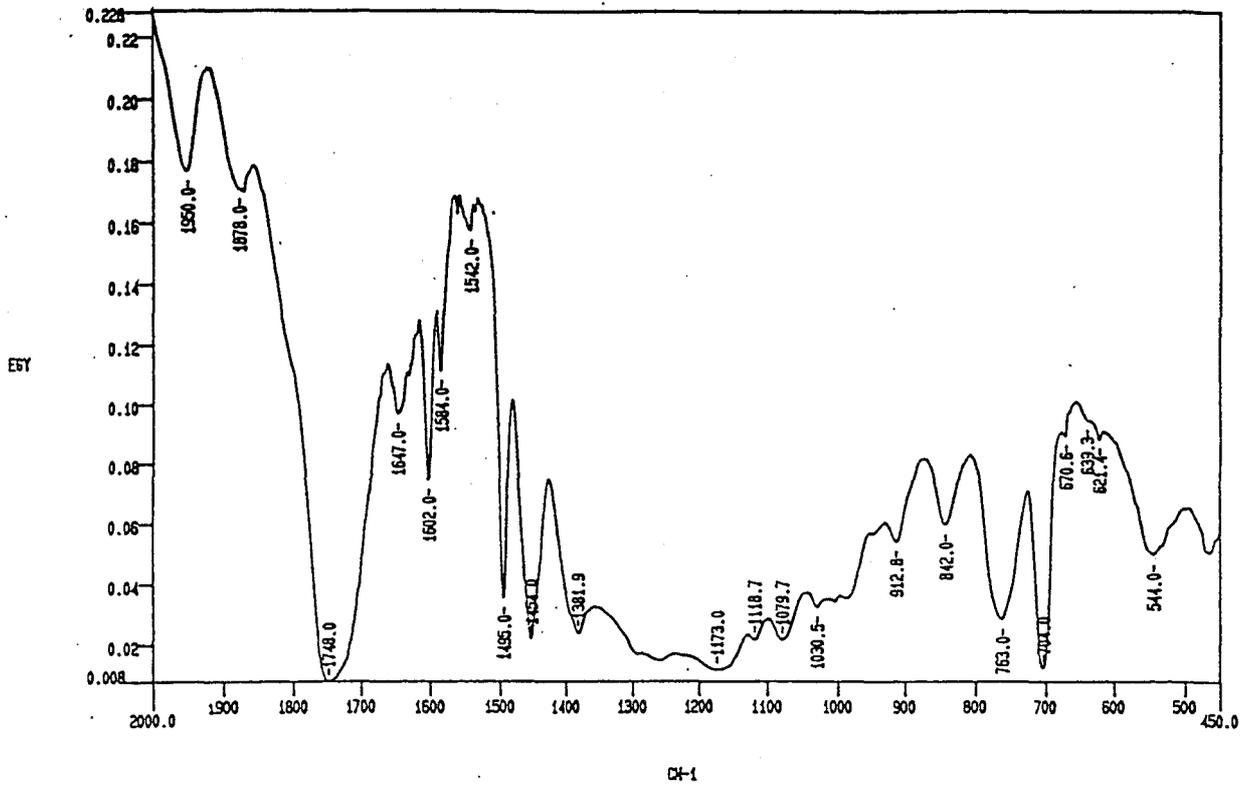


Figure II-8: Spectre I.R.T.F. de la résine réticulée

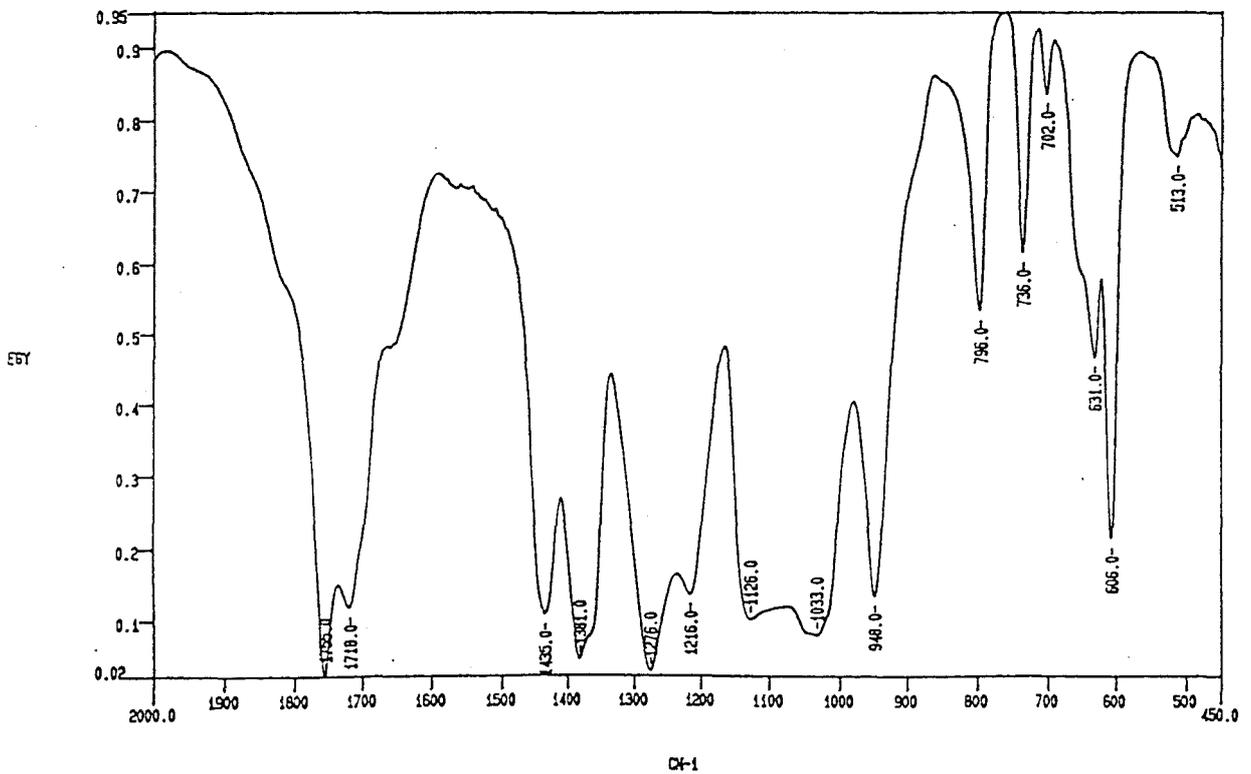


Figure II-9: Spectre I.R.T.F. de l'additif

II - 3 MISE EN OEUVRE

Deux mises en oeuvre ont été utilisées. La première consiste à mouler des cylindres de 6 mm de diamètre pour effectuer des essais de compression. La seconde aboutit à des plaques de 4 mm d'épaisseur nous permettant de découper des échantillons destinés à la flexion. Ces deux méthodes sont décrites ci-dessous.

- 1^{ère} méthode (Figure II-10)

Le mélange est versé dans un tube de cuivre de diamètre 6x8 mm, l'étanchéité est assurée par des joints en laiton et en Teflon. Le tube est ensuite placé dans un four cylindrique en laiton, de diamètre intérieur 8 mm, entouré d'une résistance et préalablement chauffé à la température désirée. Une charge constante F est appliquée sur le mélange par l'intermédiaire d'un piston.

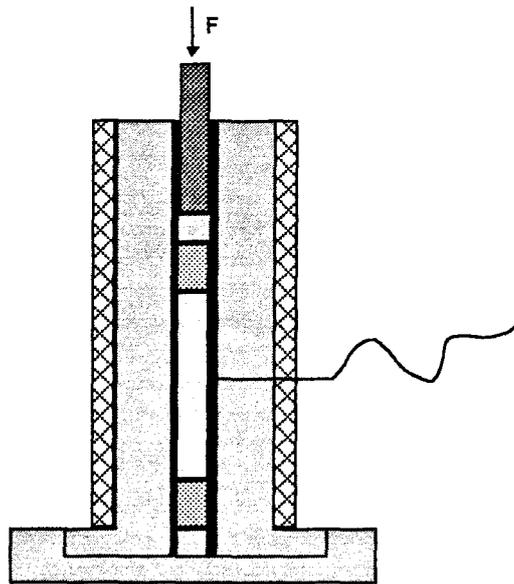


Figure II-10: Élaboration des cylindres

- 2^{ème} méthode (Figure II-11)

Le mélange est versé dans un cadre en Teflon entre deux feuilles de PET. L'étanchéité est ici assurée par un joint en silicone. Le cadre est ensuite positionné sous une feuille de plomb dans un moule en acier préalablement chauffé à la température de moulage par les deux plateaux d'une presse hydraulique. Le moule est ensuite comprimé à la pression désirée. Un thermocouple peut éventuellement être placé dans le mélange.

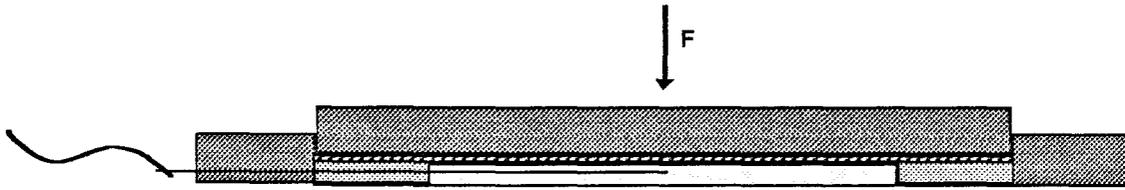


Figure II-11: *Élaboration des plaques*

- *Comparaison entre les deux méthodes*

La différence fondamentale entre ces deux méthodes est la pression appliquée au système.

Dans le premier cas, si la charge appliquée est constante tout au long de la cuisson, la pression ne l'est pas strictement. Elle évolue légèrement au cours du temps. En effet, à un instant t , la réticulation s'effectue préférentiellement dans certaines zones (problème d'effet coeur-peau par exemple) et crée des retraits locaux responsables d'une diminution de la section instantanée des éprouvettes et donc d'une augmentation locale de la pression. De même, lorsque nous ne sommes pas en présence d'un système dit low-profile, la section finale des échantillons est plus faible, la pression finale est elle plus élevée que la pression initialement appliquée sur la résine non réticulée. Cette différence de pression peut être facilement évaluée. Pour une résine ayant un retrait volumique de 8%, l'augmentation de pression est d'environ 5% (dans l'hypothèse d'un retrait isotrope).

Dans le second cas, la charge est appliquée par une presse hydraulique. La pression initiale est constante, mais dès le début de la réaction, elle chute brutalement car la résine se rétracte. La presse n'étant pas équipée pour travailler en asservissement en force, la pression diminue au cours de la réticulation.

L'élaboration des cylindres se fait donc à pression relativement constante contrairement aux plaques où seule la pression initiale l'est. Cette différence pourra expliquer certaines disparités de comportement entre deux échantillons issus d'un même mélange mais moulés suivant les deux types de mise en oeuvre.

La seconde méthode nous permet cependant de suivre l'évolution de la température de la résine en cours de réticulation, ce que nous n'avons pas pu faire lors de l'élaboration des cylindres pour un problème d'étanchéité.

L'exothermie enregistrée (Figure II-12) est très faible: elle correspond à une élévation de la température d'environ cinq degrés. Ce phénomène a déjà été constaté dans la littérature⁵⁰. Il est parfois attribué à l'évacuation des calories par les parois du moule.

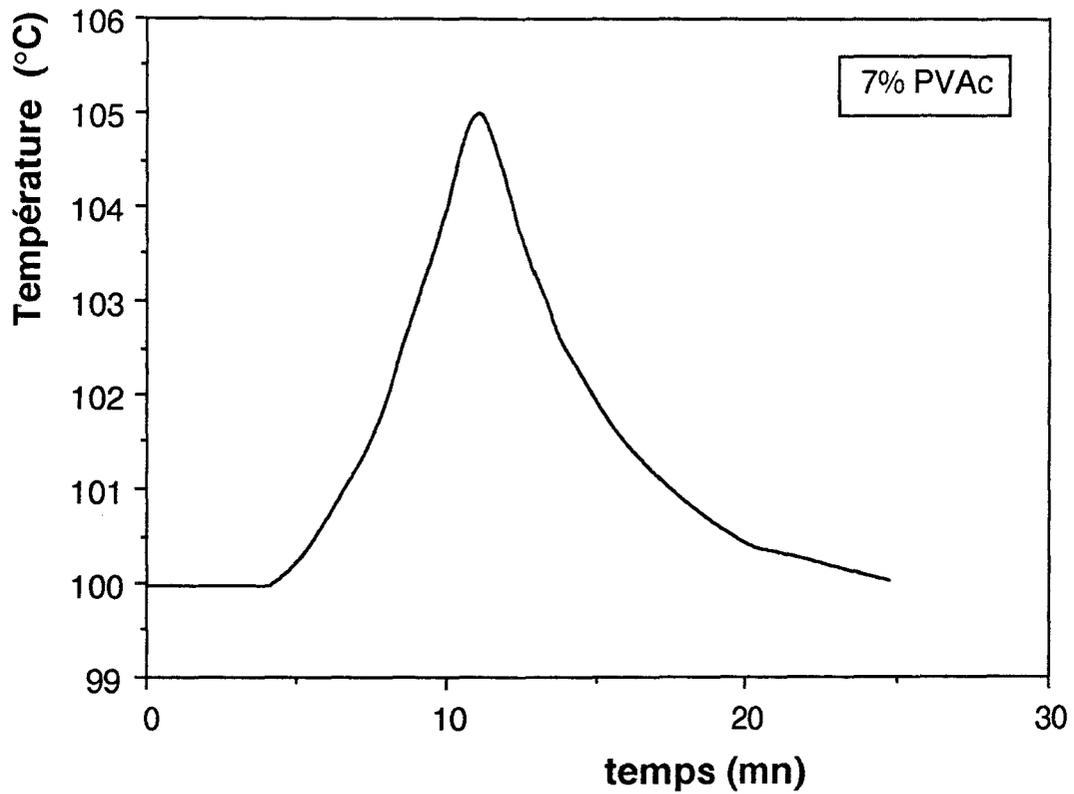


Figure II-12: Suivi de température en cours de cuisson

**STRUCTURE DES RESEAUX: APPROCHE
MORPHOLOGIQUE**

STRUCTURE DES RESEAUX: APPROCHE MORPHOLOGIQUE

III - 1 EVOLUTION DE LA DENSITE.....	37
III - 1.1 Mode opératoire.....	37
III - 1.2 Influence de la formulation.....	38
a - Taux de PVAc.....	38
b - Taux de charges.....	39
III - 1.3 Influence des conditions de mise en oeuvre.....	40
a - Influence de la température.....	40
b - Influence de la pression.....	42
III - 2 CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES.....	44
III - 2.1 Morphologies des réseaux cavités:	
Etude par M.E.B.....	44
III - 2.2 Morphologies des réseaux cavités:	
Etude par analyse d'images.....	48
a - Notions d'analyse d'images.....	48
b - Applications aux réseaux cavités.....	53
c - Résultats expérimentaux.....	56
d - Comparaison densimétrie-analyse d'images.....	60
III - 2.3 Observations par M.E.T.	61
III - 2.4 Etude des faciès de rupture.....	64
III - 2.5 Identification de la sous-structure.....	67
a - Localisation.....	67
b - Etude par I.R.T.F. et R.M.N. haute résolution du ¹³ C à l'état solide.....	68
III - 3 SYNTHÈSE DES OBSERVATIONS MORPHOLOGIQUES.....	71

III - 1 EVOLUTION DE LA DENSITE

III - 1.1 Mode opératoire

Pour chaque formulation, des éprouvettes sont moulées puis cassées. La densité de chaque morceau est alors mesurée par une technique de flottaison qui est la suivante: l'échantillon est plongé dans une solution saline dont la densité est modifiée progressivement. Lorsqu'il s'y stabilise, sa densité est alors égale à la densité du liquide qui sera mesurée avec un densimètre. Ce liquide est maintenu à une température constante et égale à la température d'utilisation du densimètre (souvent 20°C). La précision de ces mesures est de 10^{-3} pour un échantillon homogène. Dans notre cas, l'écart type peut être important puisqu'il reflète l'hétérogénéité des réseaux cavités, le nombre de mesures devra être choisi en conséquence.

Connaissant la densité de chaque constituant, le taux de vide peut être calculé à partir de la densité totale du mélange:

d_{lp} , X_{lp} : densité et teneur massique relatives à l'additif,

d_{up} , X_{up} : densité et teneur massique relatives à la résine,

d_f , X_f : densité et teneur massique relatives aux charges,

X_f^v : teneur volumique en charges,

(les teneurs relatives aux charges sont calculées par rapport à 100% de mélange (up+lp))

d_t : densité totale de l'échantillon.

$$\tau_1 = \frac{V_{vides}}{V_{total}} = 1 - \frac{X_f}{1 + X_f} \frac{d_t}{d_f} - \frac{X_{up}}{1 + X_f} \frac{d_t}{d_{up}} - \frac{X_{lp}}{1 + X_f} \frac{d_t}{d_{lp}}$$

$$\tau_2 = \frac{\tau_1}{1 - X_f^v}$$

τ_1 et τ_2 représentent respectivement le taux de vide par rapport au volume total et par rapport au volume du mélange résine/additif. Ils apportent un renseignement global sur les différentes quantités de vide mais ne permettent pas de différencier les morphologies des réseaux cavités.

La densité de l'additif, d_{lp} , a été déterminée suivant le procédé décrit ci-dessus après évaporation totale du styrène, elle est de 1,191. Ce résultat est conforme aux données tirées de la littérature (Tableau II-3).

III - 1.2 Influence de la formulation

a - Taux de PVAc

La figure III-1 présente les évolutions de la densité et du taux de vide τ_1 en fonction de la teneur en additif. Ces deux courbes sont symétriques car les densités de la résine pure et de l'additif sont par pure coïncidence égales. De façon générale, le taux de vide augmente avec la teneur en additif. Cependant, de même que dans la thèse de Ruffier⁴⁷, nous mettons en évidence une concentration singulière pour laquelle la compensation de retrait est maximale. Au delà de cette concentration, le pourcentage de vide diminue puis augmente de nouveau. Cette concentration singulière est de 7% en PVAc pour une température et une pression de moulage respectivement de 100°C et de 7 MPa.

Nous nous attacherons dans la suite de ce travail à étudier l'origine de cette concentration singulière et à déterminer les paramètres susceptibles de la déplacer vers les faibles ou fortes teneurs en additif.

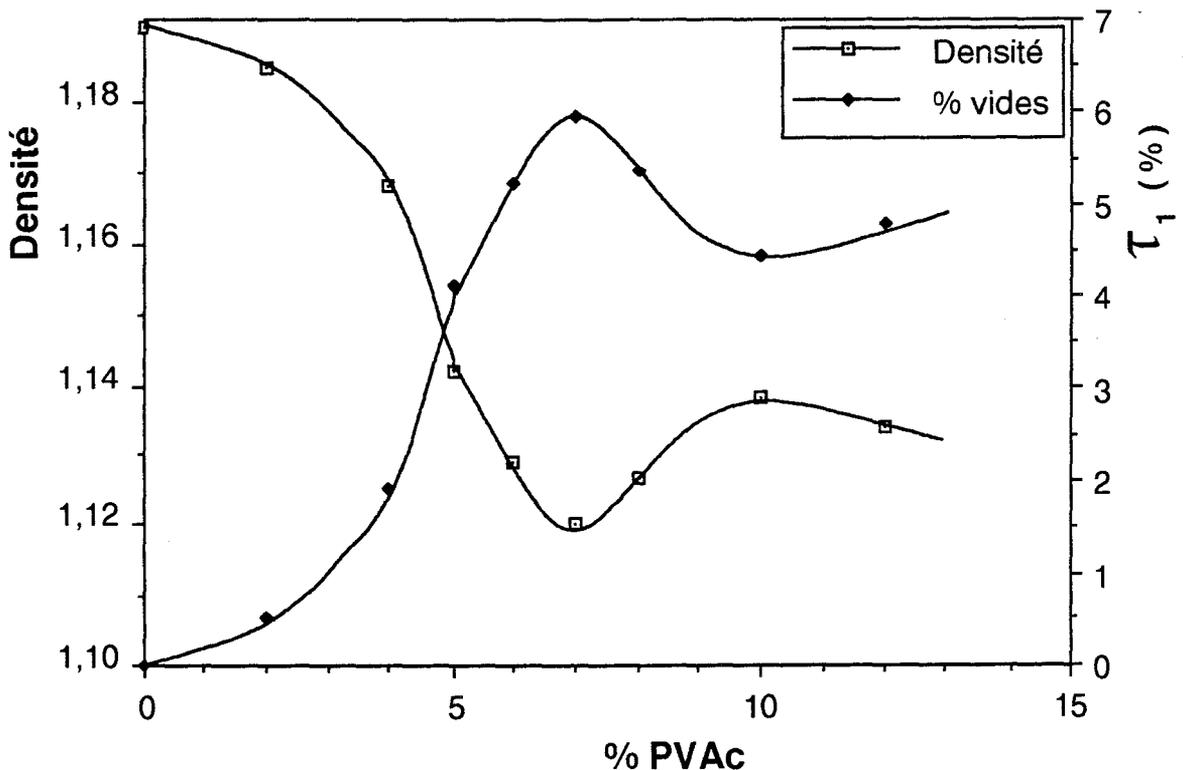


Figure III-1: Influence du taux de PVAc sur la compensation de retrait ($T=100^\circ\text{C}$, $P=7\text{MPa}$, $0\% \text{CaCO}_3$)

b - Taux de charges

Conformément à la bibliographie (§I-2.3), la présence de charges minérales modifie sans aucun doute l'aptitude du matériau à compenser le retrait (Figure III-2). Pour les systèmes formulés sans additif, le taux volumique de vide est nul aux incertitudes expérimentales près. Par contre, pour les fortes teneurs en additif, le passage d'un taux de CaCO_3 de 5% à 10% suffit à augmenter le taux de vide d'environ 45%. Un stade de saturation apparaît ensuite entre 20 et 30%, τ_2 se fixant autour d'une valeur de 8,5% quelles que soient les teneurs en charges et en additif ($X_{lp} > 6\%$).

Un apport seul de charges minérales n'est donc pas suffisant pour compenser le retrait. Rappelons que les charges utilisées dans cette étude n'ont pas été traitées, ce qui explique des divergences d'opinion⁴⁸ quant à cette première conclusion. Enfin, dans le cas d'un mélange préalablement formulé anti-retrait, les charges ont un effet positif très marqué sur la compensation de retrait.

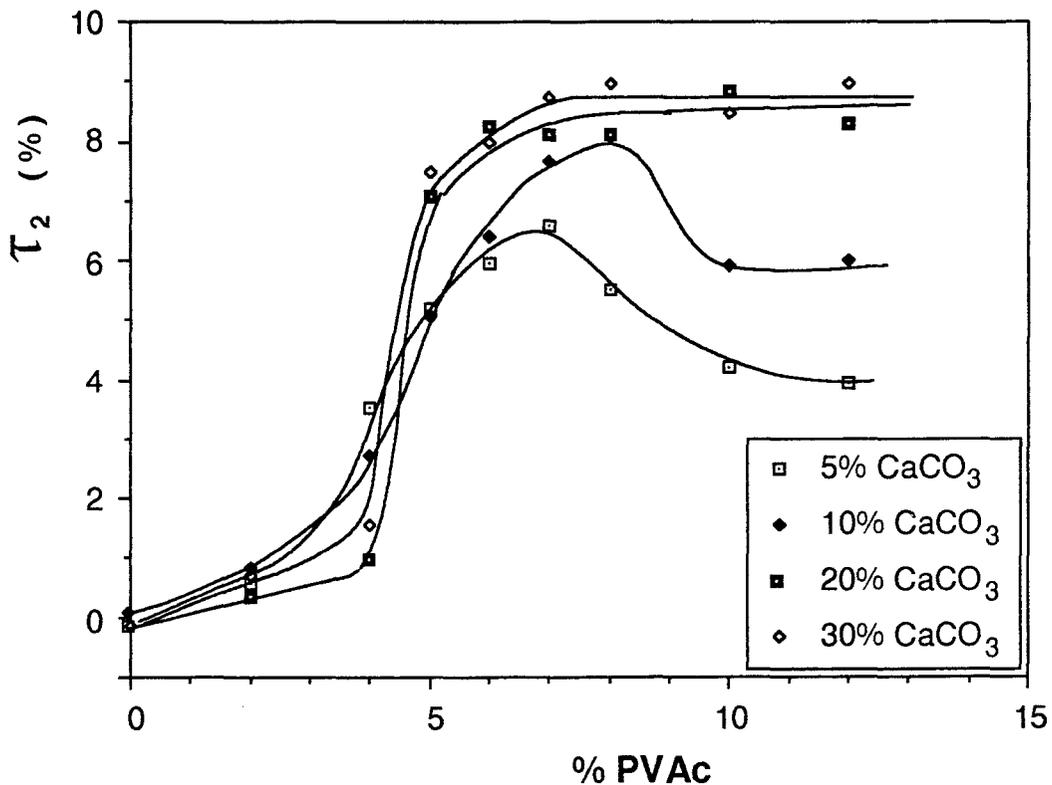


Figure III-2: Influence du taux de charges sur la compensation de retrait ($T=130^\circ\text{C}$, $P=7\text{MPa}$)

La concentration singulière dépend également du taux de charges. Elle se déplace vers les fortes teneurs en additif quand la concentration en CaCO_3

augmente. A partir d'une teneur en charges voisine également de 20%, la densité atteint directement un plateau sans qu'aucune concentration singulière ne soit mise en évidence.

III - 1.3 Influence des conditions de mise en oeuvre

a - Influence de la température

Pour les systèmes non chargés, une augmentation de température (Figure III-3-a) diminue le taux de vide, donc défavorise la compensation de retrait. La position du point singulier semble être légèrement décalée vers les faibles teneurs en additif quand la température de cuisson passe de 100 à 130°C. La gamme de température étudiée est cependant trop petite pour garantir cette tendance.

Nos travaux ne peuvent être comparés à ceux effectués à l'aide d'une platine chauffante^{26,30}. Nous caractérisons le taux final de vide d'un échantillon massif après cuisson alors que les travaux sous microscope optique suivent l'évolution du réseau de microvides ou microfissures dendritiques lors de la cuisson d'un mince film de résine piégé entre deux lames de verre. Nous pensons que ce mode opératoire introduit un certain nombre d'artefacts qui sont essentiellement dus à des effets de surface. Les fissures visualisées sont selon nous engendrées par des contraintes issues de l'interface résine/lames de verre et ne décrivent donc pas uniquement des phénomènes liés à la compensation de retrait.

Pour les systèmes chargés (Figure III-3-b), une augmentation de température diminue légèrement le taux de vide. Les deux courbes obtenues respectivement à 100 et à 130°C sont cependant très proches. L'influence de la température est donc atténuée en présence de charges. Il est impossible de conclure quant à la position de la concentration singulière puisque celle-ci n'est plus détectable pour les systèmes comprenant 20% de CaCO₃.

Ces travaux sont en semi-accord avec les résultats de Ruffier⁴⁷: elle montre, pour une formulation comprenant 15% de PVAc, qu'une augmentation de la température de moulage accroît le retrait des systèmes non chargés mais diminue celui des systèmes chargés. Nous ne vérifions pas ce dernier résultat pour des teneurs en additif inférieures à 12%.

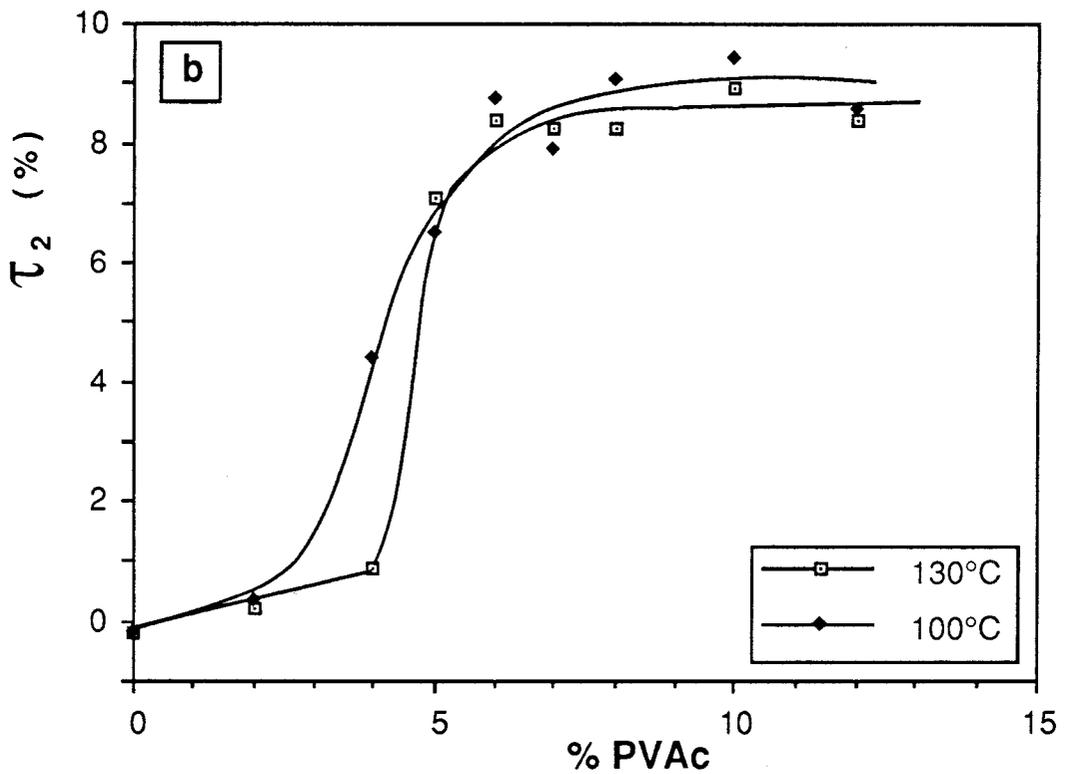
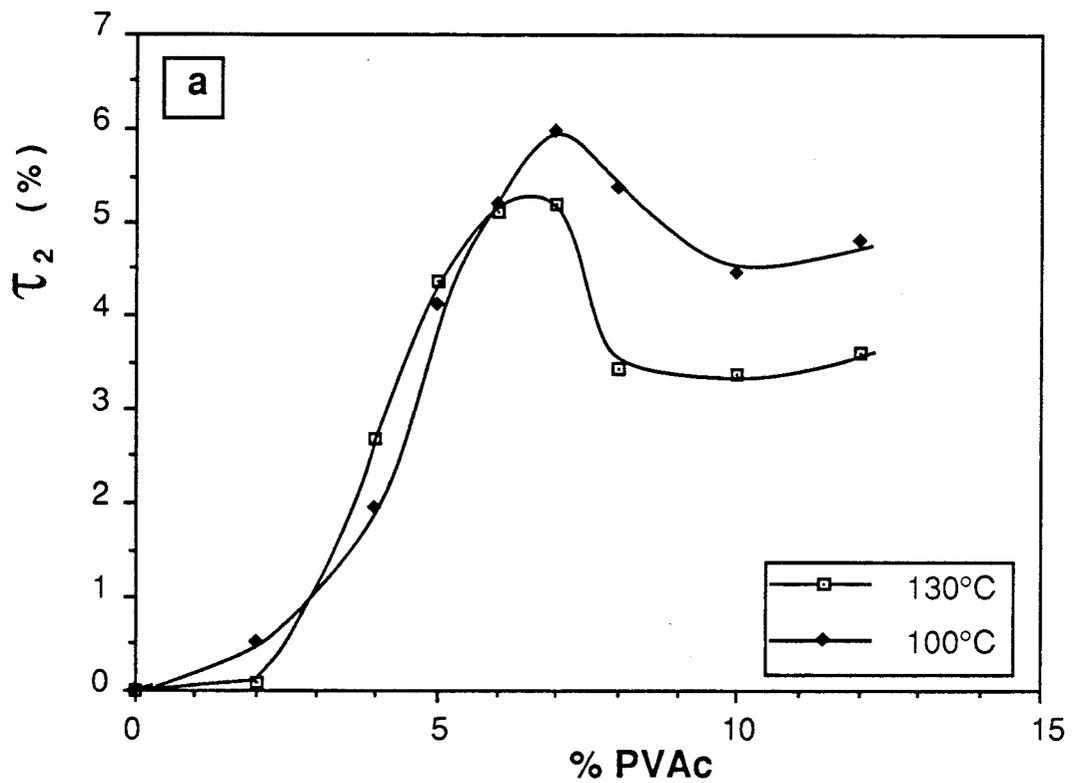


Figure III-3: Influence de la température de moulage sur la compensation de retrait

a - $P=7\text{MPa}$, 0% CaCO_3 b - $P=7\text{MPa}$, 20% CaCO_3

b - Influence de la pression

Une variation de pression (Figure III-4) de 4 à 10 MPa, d'une part diminue le pourcentage volumique de vide, et d'autre part déplace la concentration singulière de 7 à 6% en PVAc. Une augmentation de pression décale donc cette concentration vers les faibles teneurs en additif. Cet effet a également été observé par Ruffier⁴⁷. Cependant nos valeurs sont ici nettement supérieures à celles relevées dans sa thèse qui sont de 7 et 3% pour des pressions de moulage respectivement de 1,6 et 5 MPa.

Plusieurs explications peuvent être proposées:

- En premier lieu, les rapports stoechiométriques des deux résines et la taille des échantillons moulés sont différents, les cinétiques de réticulation et de séparation de phase de ces deux études ne sont donc pas équivalentes. Comme celles-ci gouvernent la façon dont sont répartis la résine et l'additif au sein du mélange, il est probable que ces différences puissent jouer sur la position de la concentration singulière.

- Enfin, nous mesurons un retrait à froid alors que dans la thèse de Ruffier, il s'agit de retrait à chaud, or le refroidissement peut également modifier la position de la concentration singulière puisqu'il contribue à la compensation de retrait en créant des vides dans la phase thermoplastique.

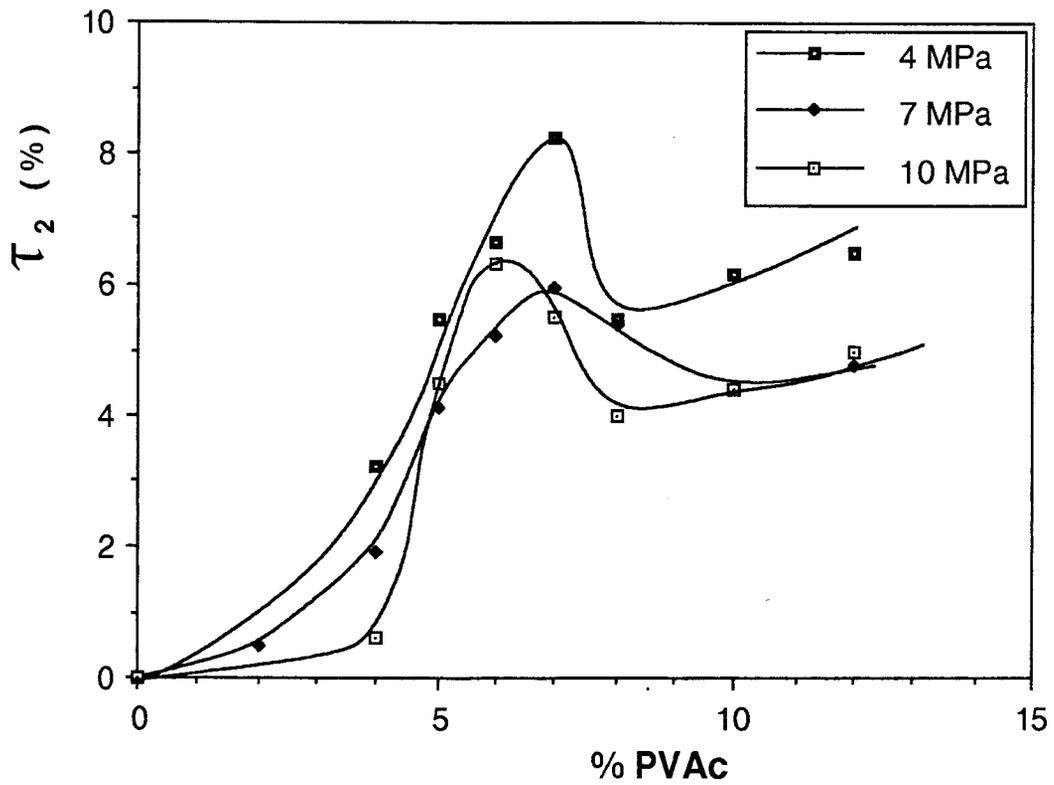


Figure III-4: Influence de la pression de moulage sur la compensation de retrait ($T=100^{\circ}\text{C}$, 0% CaCO_3)

III - 2 CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES

III - 2.1 Morphologies des réseaux cavités: Etude par M.E.B.

Les réseaux de microvides sont révélés par surfaçage au moyen d'un couteau en diamant monté sur un ultramicrotome. Ceci nous permet d'obtenir des surfaces parfaitement planes et ainsi de s'affranchir des problèmes de relief dans la définition de leur contour. Les échantillons utilisés pour cette étude ont été moulés suivant la première méthode de mise en oeuvre (§II-3); les coupes ont été réalisées dans un plan perpendiculaire à l'axe du cylindre. Les surfaces préalablement métallisées à l'or ont ensuite été observées par microscopie électronique à balayage. On obtient ainsi une image en deux dimensions du réseau des microcavités. Les figures III-5, III-6 et III-7 illustrent respectivement l'influence du taux d'additif, du taux de charges et de la pression de moulage sur ces réseaux.

- Influence du taux d'additif

Les formulations étudiées se différencient d'une part par le nombre de vides rencontrés par unité de surface, et d'autre part par la taille de ces vides ou par leur connectivité. Qualitativement, le nombre de vides semble décroître entre 5 et 12% en PVAc, la taille moyenne de ces vides atteindrait un optimum pour 7% de PVAc. Nous mettons ainsi en évidence une morphologie singulière pour 7% d'additif caractérisée par un réseau de microvides dense et de taille importante. Cette teneur est identique à celle trouvée par densimétrie.

- Influence du taux de charges

Les charges apparaissent sur les clichés de la figure III-6 sous la forme de zones plus claires. En effet, le carbonate de calcium présente un nombre atomique plus élevé que les polymères constituant la matrice. Une simple observation par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires suffit à les différencier du reste du mélange. De plus, les coupes étant relativement difficiles à réaliser, elles engendrent des défauts de surface (stries au niveau des charges) ajoutant un contraste topographique. La répartition des charges est relativement homogène au sein du matériau. Leur diamètre moyen

est de l'ordre de 3 μm comme le stipulaient les caractéristiques techniques (§II-1.3).

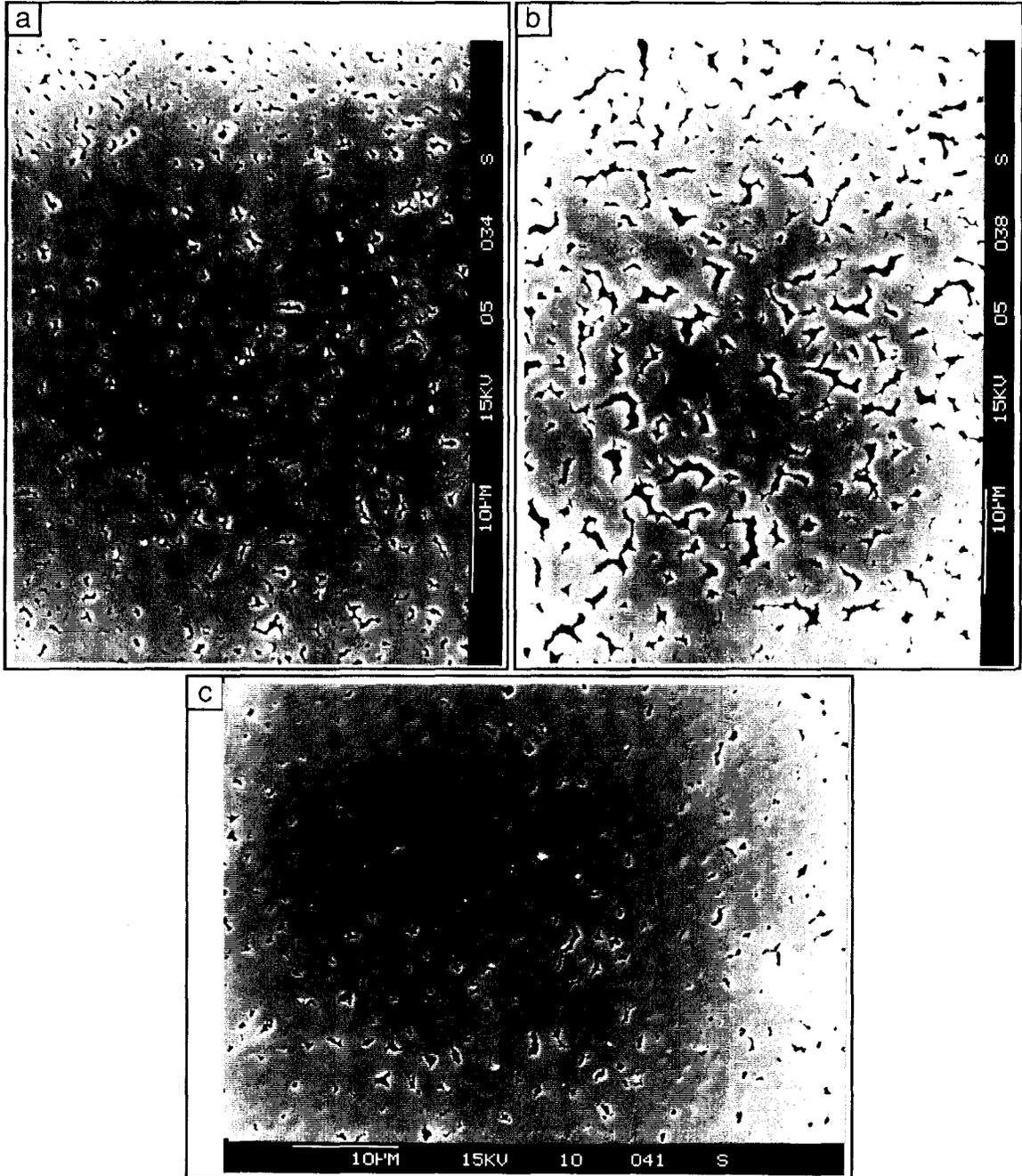


Figure III-5: Morphologie des réseaux cavités: Influence de la teneur en additif
 a-5% PVAc b-7% PVAc c-12% PVAc ($T=100^{\circ}\text{C}$, $P=7\text{ MPa}$, 0% CaCO_3)

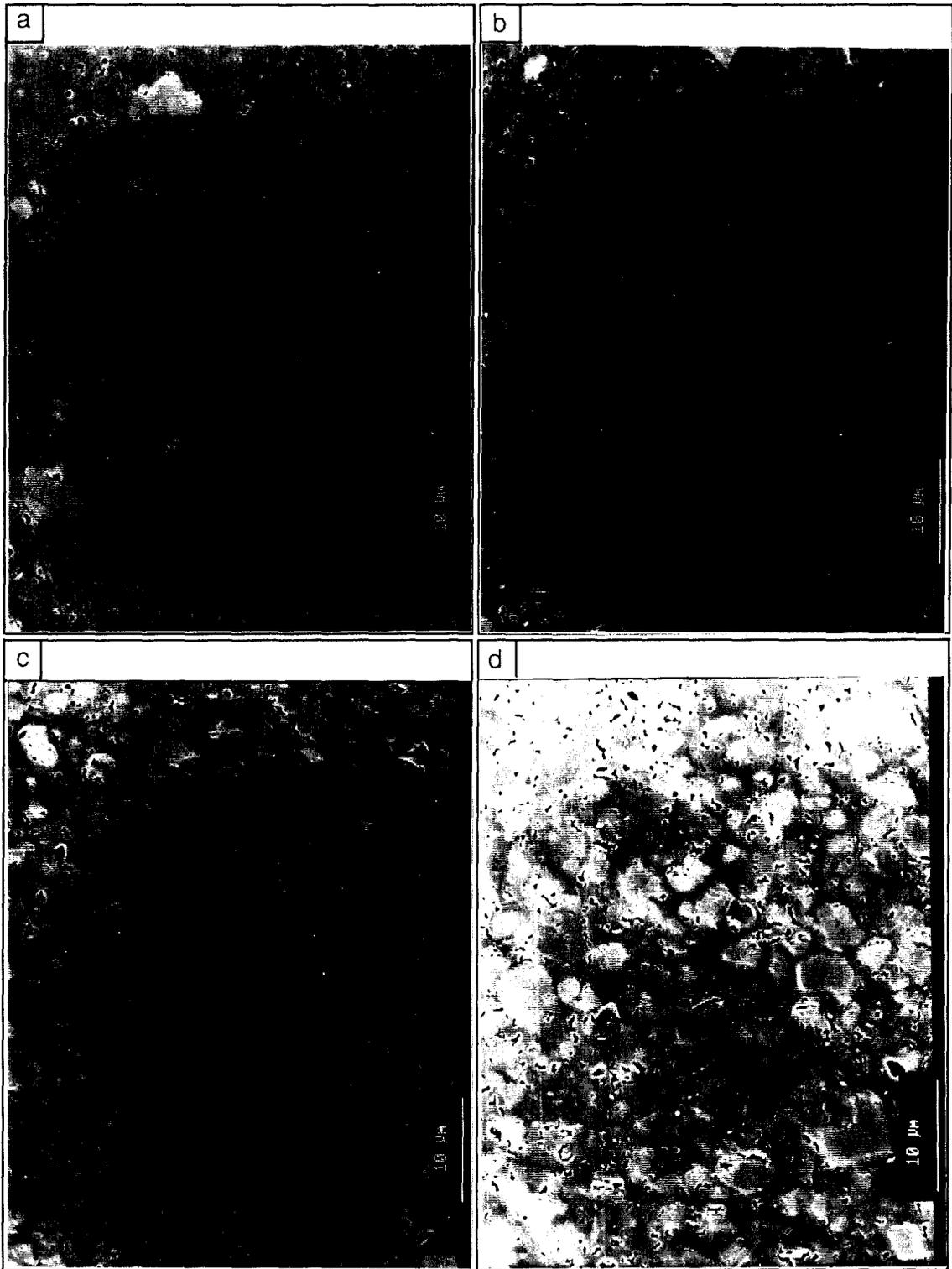


Figure III-6: Morphologie des réseaux cavités - Influence du taux de charges
a-5% CaCO_3 b-10% CaCO_3 c-20% CaCO_3 d-30% CaCO_3
($T=130^\circ\text{C}$, $P=7\text{ MPa}$, 7% PVAc)

Dans cette étude, la température de cuisson est de 130°C. Ceci explique la différence de taille entre les vides de la figure III-5-7% PVAc et ceux de la figure III-6. Une augmentation de la température décale la distribution des vides à vers des tailles inférieures.

Une augmentation de la teneur en charges accroît le nombre de vides dans la matrice. Cet effet est particulièrement marqué entre 5% et 20%, mais l'est beaucoup moins de 20 à 30%. La taille de ces vides semble globalement indépendante de la concentration en charges.

- Influence de la pression

Une augmentation de pression change radicalement la morphologie des réseaux cavités: elle diminue à la fois le nombre de vides par unité de surface et la taille moyenne de ces vides.

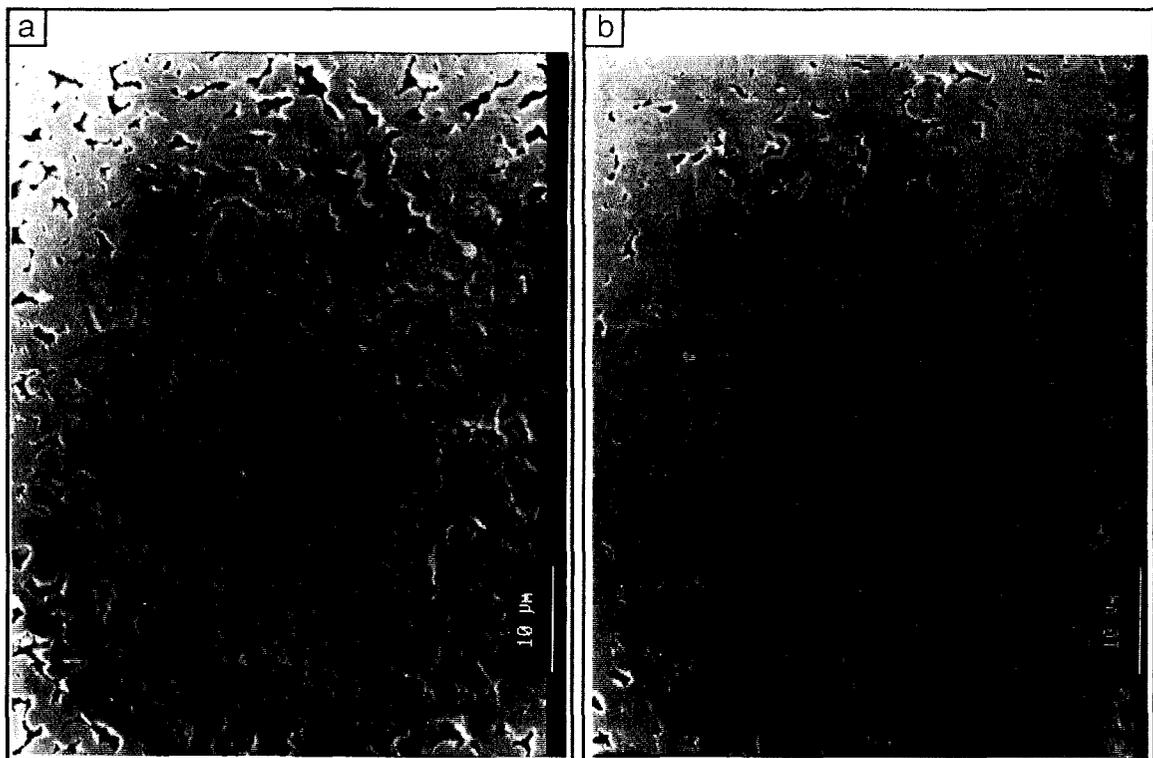


Figure III-7: Morphologie des réseaux cavités - Influence de la pression
a-4 MPa b -10 MPa ($T=100^{\circ}\text{C}$, 7% PVAc, 0% CaCO_3)

III - 2.2 Morphologies des réseaux cavités: Etude par analyse d'images

Pour différencier rigoureusement les formulations étudiées, il est nécessaire d'établir les histogrammes caractéristiques de chaque réseau de microvides. Ceci a été réalisé par analyse d'images couplée au microscope électronique à balayage.

a - Notions d'analyse d'images

Une étude par analyse d'images nécessite trois étapes: l'acquisition numérique de l'image, son traitement et enfin l'évaluation. Le but est d'arriver à une description quantitative des images pour établir des corrélations entre paramètres morphologiques et propriétés caractéristiques du matériau. Son utilisation nécessite la bonne maîtrise de concepts stéréologiques, statistiques et topologiques.

- Acquisition

L'acquisition des images optiques se fait par l'intermédiaire de caméras; les images issues d'un microscope électronique sont transmises par un ordinateur directement couplé au microscope. L'image est divisée en pixels ou points image (souvent 512x512). A chaque pixel correspond un niveau de gris auquel est associé un nombre, compris par exemple entre 0 et 255 pour une résolution de 8 bits, 0 correspondant au noir et 255 au blanc. L'image est donc digitalisée en position et en niveaux de gris. Une image de 512x512 pixels avec une résolution en niveaux de gris de 8 bits occupe au minimum 256 kOctets. Certains systèmes de traitement d'images ne sont pas suffisamment performants pour permettre leur mémorisation. L'acquisition numérique se fait alors après un seuillage par borne inférieure ou/et supérieure. Cette opération fait apparaître en blanc tous les détails d'un niveau de gris supérieur au seuil maximal et inférieur au seuil minimal et en noir tous ceux dont le niveau de gris est compris entre ces deux seuils. L'image digitalisée est alors une image binaire.

- Traitement d'une image binaire

Le traitement des images est effectué par un système informatisé. Les transformations utilisées sont issues de la morphologie mathématique. Hormis les

transformations ensemblistes classiques (union, intersection, complémentation), la morphologie mathématique utilise des transformations dites en tout ou rien. Le principe de base est de sonder un ensemble d'objets avec un élément structurant de forme définie et de donner ainsi des renseignements concernant la géométrie et la topologie de l'ensemble étudié. L'élément structurant peut être un cercle, un segment de droite, un bi-point... Considérons un élément structurant de centre x , les transformations les plus communément utilisées sont:

- l'érosion: ensemble de points x tel que l'élément structurant soit totalement inclus dans l'ensemble d'objets,
- la dilatation: ensemble des points x tel que l'intersection entre l'élément structurant et l'ensemble d'objets soit non nulle,
- l'ouverture: érosion par un élément structurant suivie d'une dilatation par le transposé de l'élément structurant,
- la fermeture: dilatation par un élément structurant suivie d'une érosion par le transposé de l'élément structurant,
- ouverture (ou fermeture) d'ordre n : n érosions (ou dilatations) suivies de n dilatations (ou érosions).

L'érosion supprime les îles, presqu'îles et isthmes de taille inférieure à celle de l'élément structurant. Inversement, la dilatation bouche les canaux, lacs, baies de taille également inférieure à celle de l'élément structurant. De façon générale toutes ces transformations donnent des images moins riches en détails et peuvent jouer un rôle de filtrage. La figure III-8 nous donne un exemple dans \mathbb{R}^2 d'une dilatation et d'une érosion par un élément structurant circulaire.

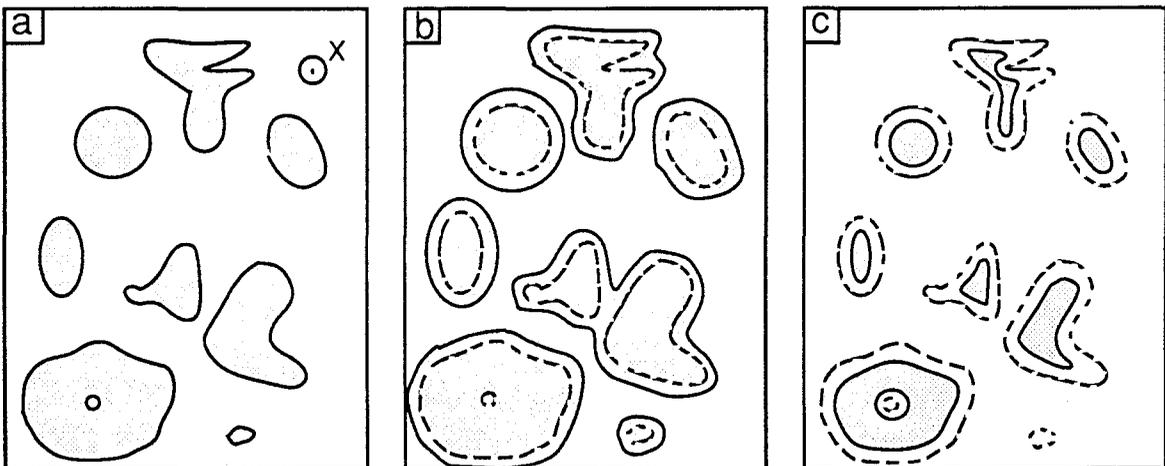


Figure III-8: a-ensemble d'objets b-dilatation par l'élément structurant X
c-érosion par le même élément structurant

- Traitement d'une image en niveaux de gris

L'utilisation des transformations décrites ci-dessus nécessite une opération préliminaire qui consiste à extraire les objets à partir de l'image en niveaux de gris. C'est de la qualité de cette extraction que dépendra la fiabilité des mesures. Dans un premier temps, il est donc important d'améliorer la qualité de l'image, d'une part en trouvant le contraste optimal pour lequel les objets se détachent le mieux du reste de l'image, et d'autre part en diminuant le bruit de fond.

Dans certains cas, il faudra ainsi modifier l'échelle des niveaux de gris appelée communément LUT (Look Up Table) par une anamorphose comme par exemple la complémentation qui donne une image inverse ou négative, ou au moyen de fonctions qui améliorent le contraste (loi puissance 2 ou 1/2, logarithme, exponentielle...).

L'amélioration du rapport signal/bruit peut s'effectuer à deux niveaux: en faisant une acquisition cumulée de l'image et/ou en filtrant l'image une fois numérisée. Il existe alors trois sortes de filtres:

- filtres linéaires (Transformée de Fourier, produit de convolution, filtres passe-bas ou passe-haut, chapeau haut de forme),
- filtres morphologiques (ouverture, fermeture),
- filtres adaptatifs.

L'image est ensuite seuillée par borne inférieure et/ou supérieure pour obtenir l'image binaire. Cette opération est délicate et nécessite souvent l'utilisation des histogrammes de niveaux de gris.

- Evaluation

Tout paramètre métrique ou topologique peut être utilisé pour décrire une image. Cependant si l'utilisateur veut déduire les paramètres de R^3 à partir de ceux mesurés dans R^2 , ce qui est souvent le cas en analyse d'images, il doit utiliser des paramètres stéréologiques. Ces paramètres doivent satisfaire aux conditions d'Hadwiger développées ci-dessous:

- invariance par translation ou rotation: tout renseignement morphologique obtenu sur un ensemble d'objets doit être indépendant de la position de cet ensemble,

- homogénéité: toutes mesures effectuées à des grossissements différents sur un même ensemble doivent être identiques aux erreurs expérimentales près,

- additivité: si on considère un ensemble X, un ensemble Y et un paramètre de mesure W, $W(X) + W(Y) = W(X \cup Y) + W(X \cap Y)$,

- continuité: toutes mesures effectuées sur un ensemble doivent être indépendantes de petites déformations que pourrait subir cet ensemble.

Les différents paramètres stéréologiques sont regroupés dans le tableau III-1.

R ³	volume surface intégrale de courbure moyenne nombre de connexités
R ²	surface périmètre nombre de connexités
R ¹	longueur nombre de connexités
R ⁰	nombre de connexités

Tableau III-1: Paramètres stéréologiques

Différents paramètres peuvent être mesurés automatiquement par analyse d'images. Cependant de simples mesures moyennes ne suffisent pas à décrire les objets étudiés, d'autant plus que les images observées ne représentent qu'une portion de l'échantillon. Il faut établir des distributions. Ceci se fait par une technique de granulométrie. Il existe des granulométries en nombre et en mesure. Une granulométrie en nombre dénombre des objets en fonction d'un paramètre donné. Elle attribue à chaque objet une même valeur alors que la granulométrie en mesure attribue à chaque objet une valeur proportionnelle à sa taille ou à sa masse (Figure III-9). La distribution en mesure a souvent plus de sens physique.

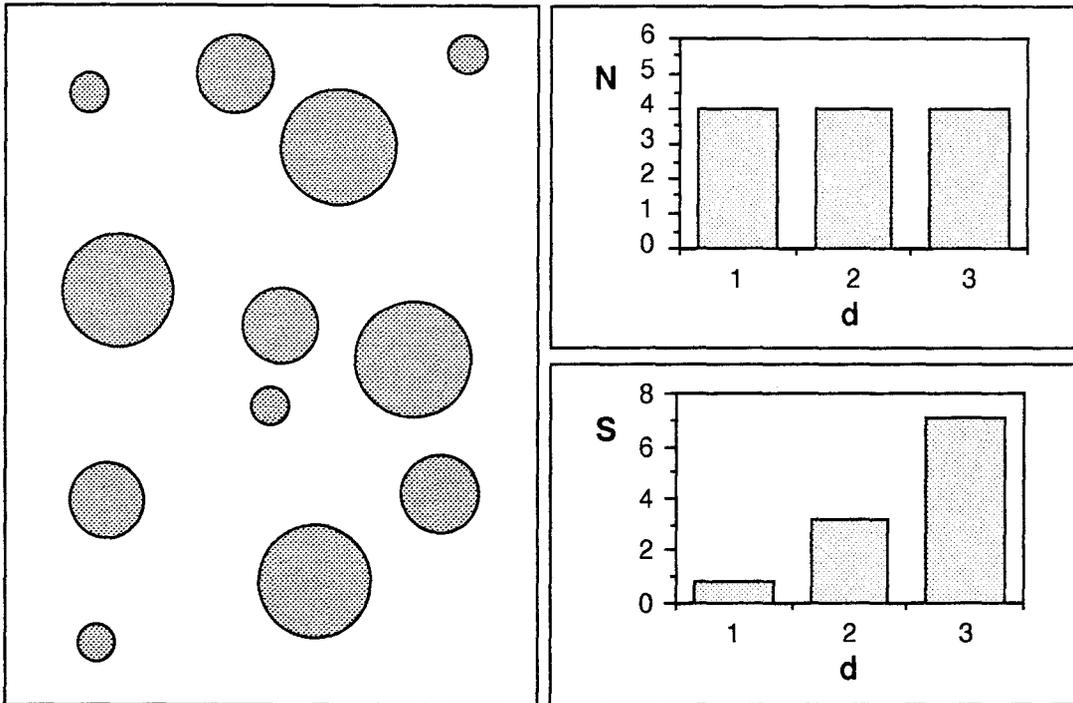


Figure III-9: Exemple de distributions en nombre N et en mesure S

Pour comparer des matériaux différents, il est nécessaire d'utiliser des fonctions de distribution normalisées:

- fonction de distribution en nombre ou fréquence cumulée $F(\lambda)$: nombre d'objets de taille inférieure à λ sur le nombre total d'objets,
- fonction de distribution en mesure $G(\lambda)$: volume (R^3) d'objets de taille inférieure à λ sur le volume total d'objets (définition applicable à la surface (R^2) ou à la longueur (R^1)),
- fonction densité en nombre $f(\lambda)$: nombre d'objets de taille λ sur le nombre total d'objets,
- fonction densité en mesure $g(\lambda)$: volume (R^3) d'objets de taille λ sur le volume total d'objets (définition applicable à la surface (R^2) ou à la longueur (R^1)).

b - Applications aux réseaux cavités

Une procédure identique, développée ci-dessous, a été utilisée pour chaque formulation.

Des images réalisées en différents endroits de chaque échantillon et à différents grossissements, sont acquises numériquement, mémorisées, traitées et analysées pour en extraire les informations concernant les vides. Sur les images de base, les vides apparaissent en sombre sur fond gris; le traitement consiste à les faire apparaître en blanc sur fond noir (Figure III-10). Il est constitué d'une suite de transformations dont les principales sont les suivantes:

- inversion des contrastes;
- amélioration des contrastes par une loi puissance 2;
- binarisation par borne supérieure qui fait apparaître en blanc tous les détails d'un niveau de gris supérieur au seuil (i.e. les vides) et en noir tous ceux inférieurs au seuil (i.e. le fond);
- filtrage morphométrique qui élimine à la fois les taches blanches de surfaces inférieures à un minimum donné et celles supérieures à un maximum donné. Cette opération nous permet d'éliminer les artefacts introduits par la binarisation et de se fixer une limite de résolution de la méthode. En effet, très localement, certaines zones situées dans la matrice peuvent avoir un même niveau de gris que les vides. Après binarisation, il coexiste alors des petites taches blanches qui ne sont pas des vides et des taches de dimensions souvent supérieures qui elles représentent des vides. Par filtrage morphométrique, il est alors très facile de supprimer ces petites taches. Bien entendu, cette opération va également supprimer les petits vides, c'est pourquoi, nous avons défini une limite de résolution de la méthode égale à la taille maximale des artefacts engendrés par la binarisation et évaluée à 6 pixels;
- fermeture de manière à restaurer les connexions entre vides qui auraient pu être perdues au cours des opérations précédentes.

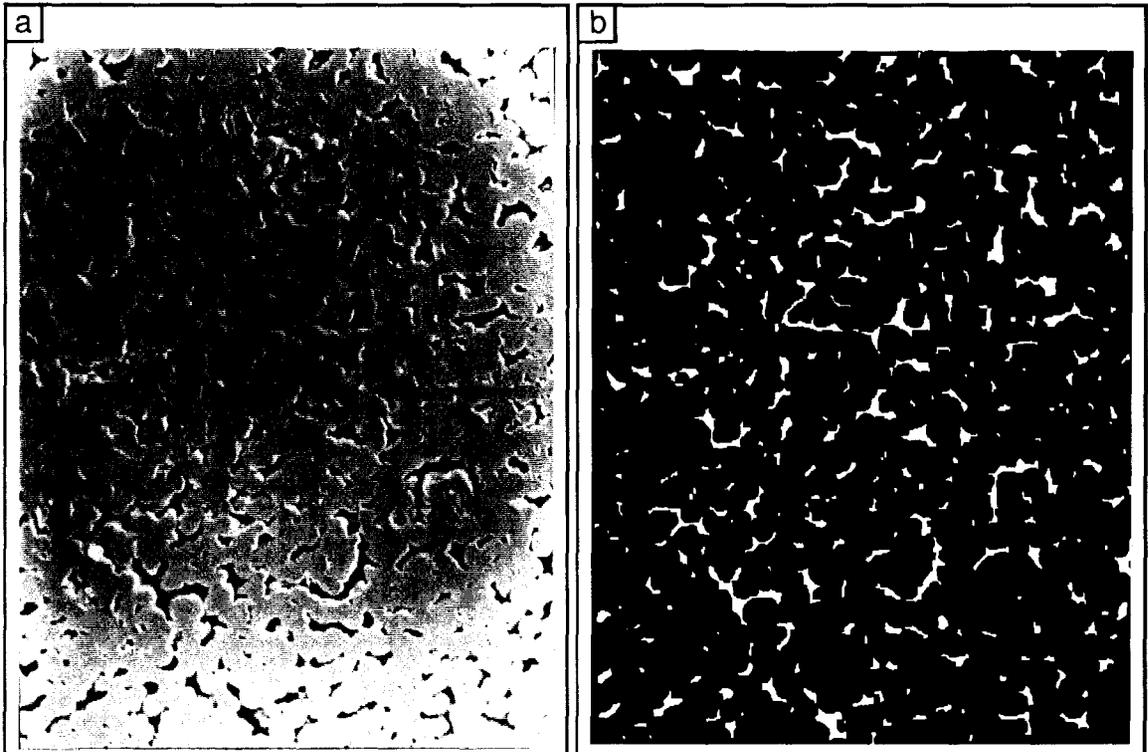


Figure III-10: a-image d'origine b-image traitée

L'analyse consiste alors à recenser tous les vides mis en évidence par le traitement précédent. Ceci se fait par une opération de granulométrie automatique. Toutes les surfaces des vides observés en différents endroits au même grossissement sont enregistrées dans un même fichier. Il nous est alors possible, pour chaque grossissement, de construire un histogramme de répartition en nombre et un histogramme de répartition en mesure (surface).

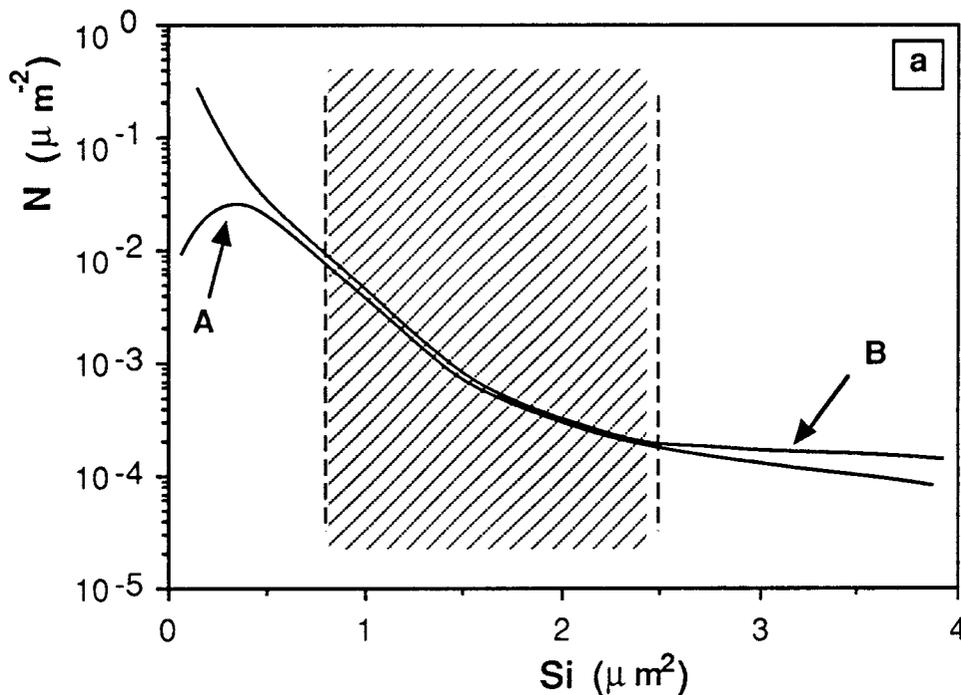
Pour le premier, chaque colonne représente le nombre de vides n_i par unité de surface observée, ayant une surface comprise entre S_i et S_{i+1} . La largeur de chaque colonne est fixée à $0,05 \mu\text{m}^2$ ($\forall i, \Delta S_i = S_{i+1} - S_i = 0,05$).

Pour le second, chaque colonne représente la contribution surfacique $\sum S_i$ des vides par unité de surface observée (S_0 : surface observée), ayant une surface comprise entre S_i et S_{i+1} . La largeur de chaque colonne est bien évidemment toujours fixée à $0,05 \mu\text{m}^2$.

Pour simplifier les graphiques, seules les enveloppes des histogrammes seront représentées.

Pour deux fichiers correspondant à deux grossissements différents, les surfaces des vides seront comprises entre des bornes différentes. Pour chaque grossissement, si le nombre de clichés est suffisamment important (au moins une dizaine de clichés seront nécessaire), les hétérogénéités dans la répartition des vides seront prises en compte, la répartition sera globalement homogène, tout au moins sur une certaine plage de surface. En effet, les valeurs proches des bornes pourront conduire à des erreurs: le nombre des petits vides sera souvent sous-estimé (problème de résolution) et le nombre des grands vides mal estimé.

Il est cependant possible de reconstituer un histogramme global de répartition de tous les vides de l'échantillon. Pour ce faire, on superpose deux histogrammes correspondant à deux grossissements différents (Figure III-11-a). La courbe A correspond à un grossissement inférieur à la courbe B. La partie hachurée est la zone commune au deux courbes, significative de l'homogénéité globale de la répartition des microvides. Comme nous l'avons expliqué précédemment, pour les petites surfaces, le nombre de vides par unité de surface observée est nettement sous-estimé au faible grossissement. Par compte, pour les grandes surfaces, au fort grossissement, ce nombre est ici surestimé. L'histogramme global est reconstitué en gardant la partie commune, la partie gauche de la courbe B et la partie droite de la courbe A (Figure III-11-b).



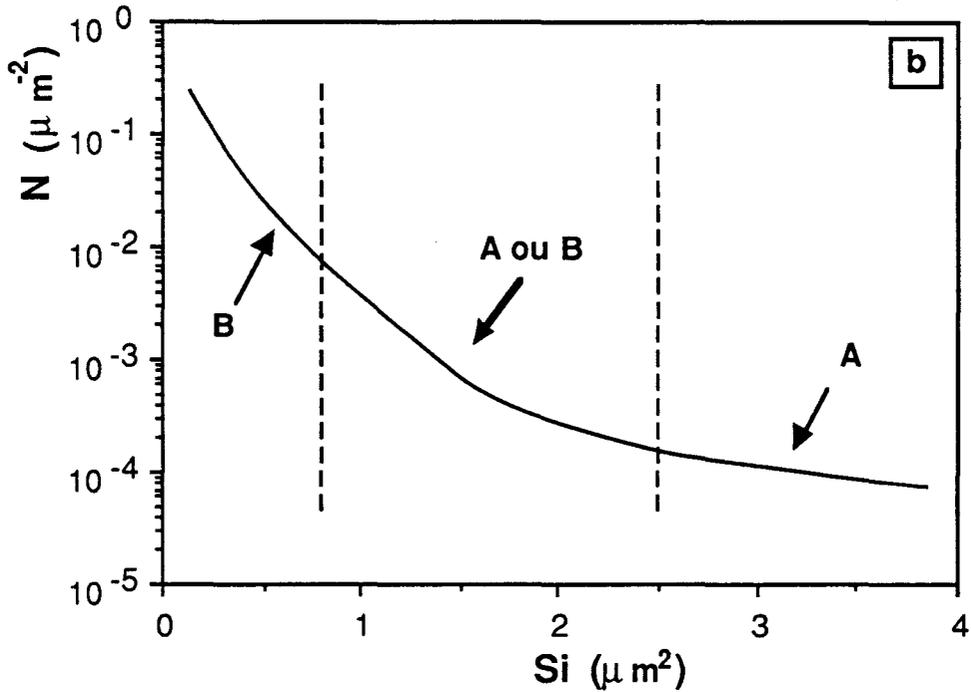


Figure III-11: Méthode de reconstitution de l'histogramme global

c - Résultats expérimentaux

Ces résultats ne concernent que les systèmes non chargés.

- Influence du taux d'additif

Les figures III-12 et III-13 représentent respectivement les granulométries en nombre et en mesure des réseaux de microvides pour différentes formulations. Le tableau III-2 regroupe les paramètres morphologiques déduits de ces courbes: le pourcentage surfacique de vide, le nombre total de vides par unité de surface et la surface moyenne des vides. Une première remarque concerne l'allure générale des distributions. Celles-ci ne sont pas gaussiennes ou lorentziennes puisqu'elles ont été tronquées par la limite de résolution adoptée lors du traitement.

Une augmentation progressive de la teneur en PVAc étale les distributions vers des tailles de vides plus élevées et augmentent le nombre de vides de taille moyenne. Cet effet se vérifie jusqu'à une teneur de 7% pour laquelle la distribution est la plus large: au delà de cette concentration, les distributions deviennent progressivement plus étroites. Comme nous l'avons indiqué au §II-2.2a, il est beaucoup plus rigoureux de comparer des matériaux en utilisant des distributions normalisées. La figure III-14 présente l'évolution de la densité surfacique pour quatre teneurs en additif. Les profils des figures III-13 et III-14 sont en fait très

voisins. Cependant une nette différenciation est constatée entre les distributions associées respectivement à 6 et 12%, et 7 et 8%. Cette observation sera commentée ultérieurement.

Jusque 7%, le pourcentage surfacique de vides et le nombre total de vides par unité de surface augmentent ou se stabilisent puis diminuent. La surface moyenne de vides atteint son maximum au voisinage de 8% avant de chuter.

% PVAc	% vides	n (μm^{-2})	S_{moy} (μm^2)
2	0,3	0,2	0,013
4	0,4	0,29	0,015
5	2,7	0,69	0,039
6	3,4	0,62	0,055
7	5,5	0,64	0,085
8	4,1	0,34	0,123
12	1,9	0,31	0,061

Tableau III-2: Paramètres morphologiques déduits de l'analyse d'images
P=7MPa - Effet de la teneur en additif

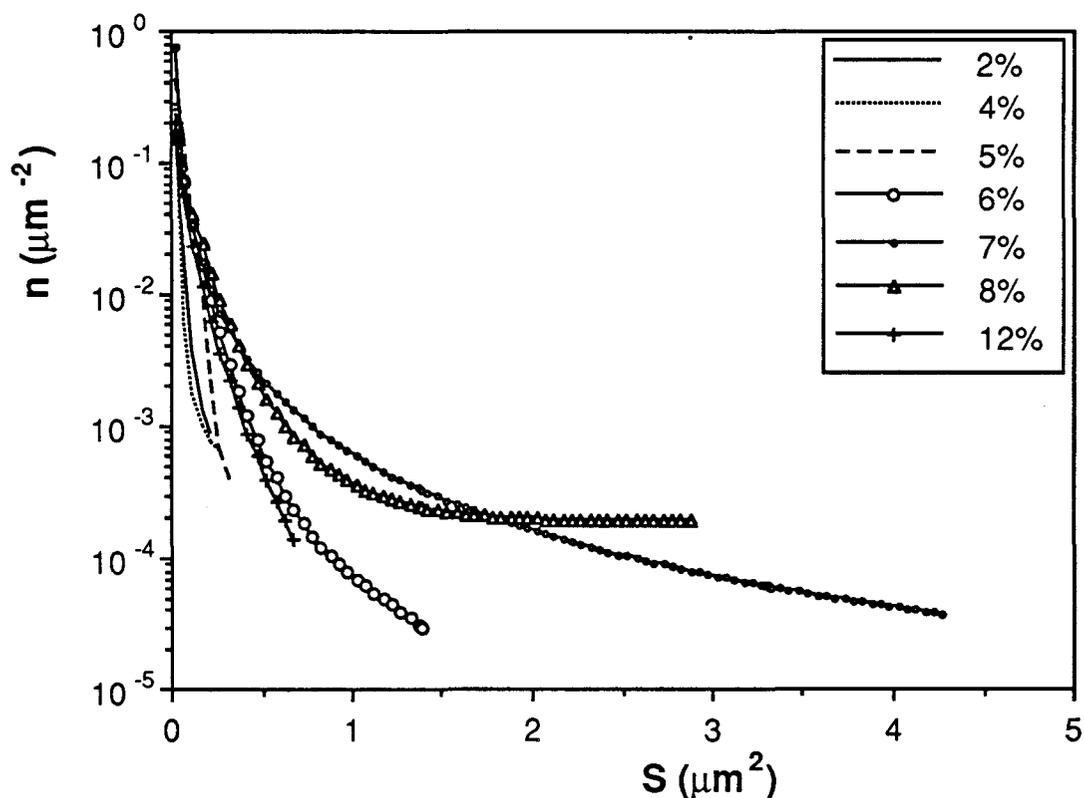


Figure III-12: Granulométrie en nombre en fonction de la teneur en PVAc
P=7MPa - T=100°C

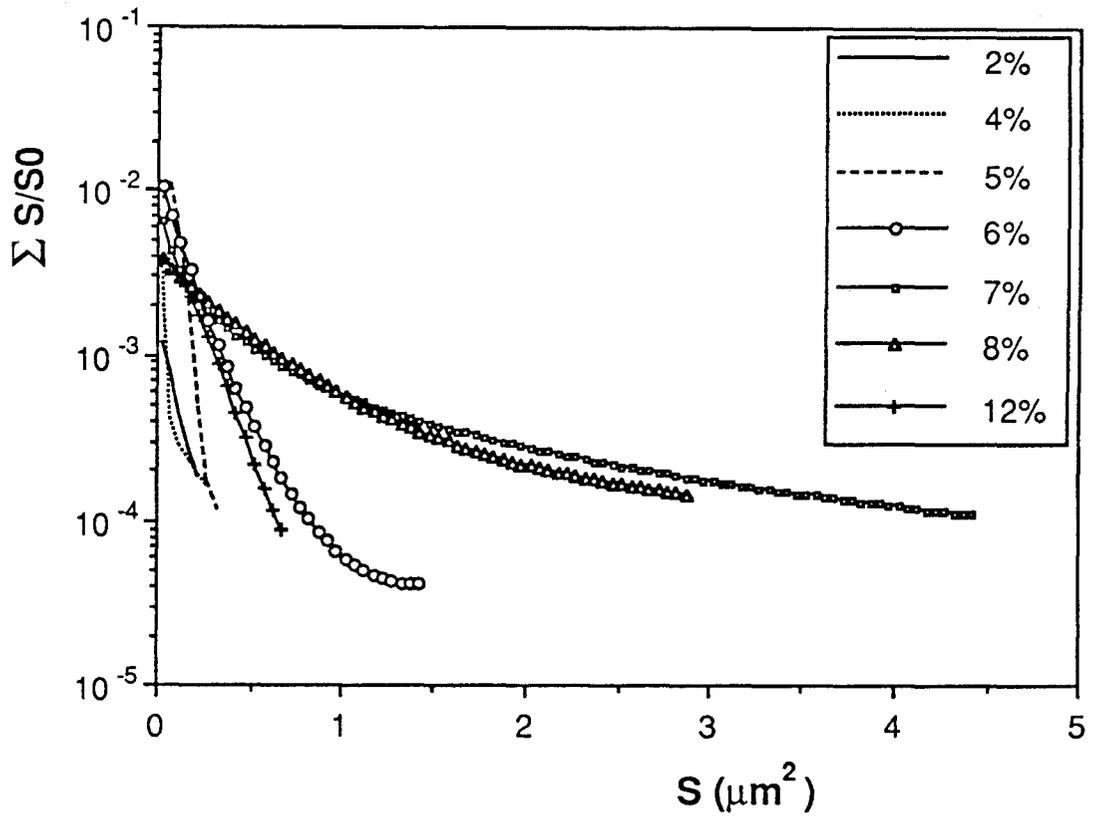


Figure III-13: Granulométrie en mesure en fonction de la teneur en PVAc
 $P=7\text{MPa}$ - $T=100^\circ\text{C}$

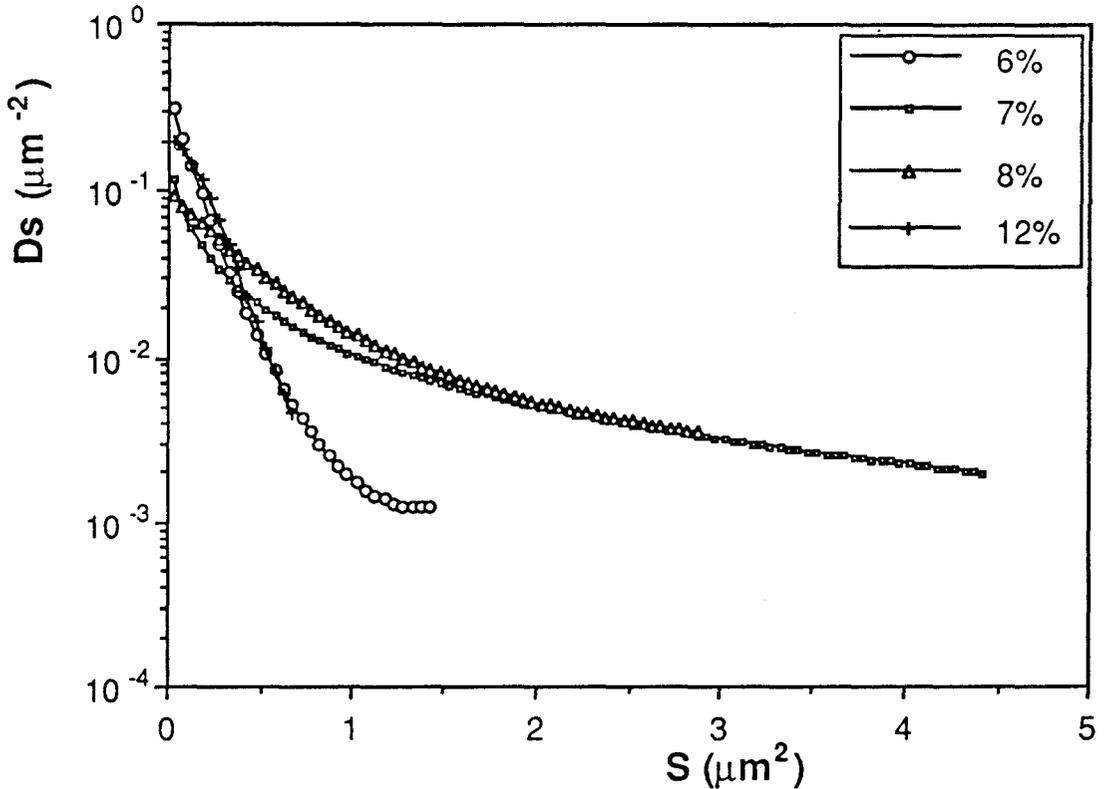


Figure III-14: Densité surfacique en fonction de la teneur en PVAc
 $P=7\text{MPa}$ - $T=100^\circ\text{C}$

- Influence de la pression

Les granulométries en mesure (Figure III-15) ont été déterminées pour trois pressions de moulage différentes. Il s'agit ici d'une nouvelle série de mélanges, nous avons donc de nouveau établi la granulométrie correspondant à 7 MPa. L'enveloppe de l'histogramme et les paramètres morphologiques (Tableau III-3) obtenus pour cette teneur sont sensiblement identiques à ceux présentés dans le paragraphe précédent. La méthode utilisée pour caractériser les réseaux cavités est donc raisonnablement fiable.

Une augmentation de la pression de moulage donne des distributions plus étroites, diminue le pourcentage surfacique de vide, le nombre total de vides ainsi que la surface moyenne des vides.

P (MPa)	% vides	n (μm^{-2})	S _{moy} (μm^2)
4	8,4	0,73	0,118
7	5,3	0,61	0,092
10	4,7	0,60	0,083

Tableau III-3: Paramètres morphologiques issus de l'analyse d'images
7% PVAc - Effet de la pression

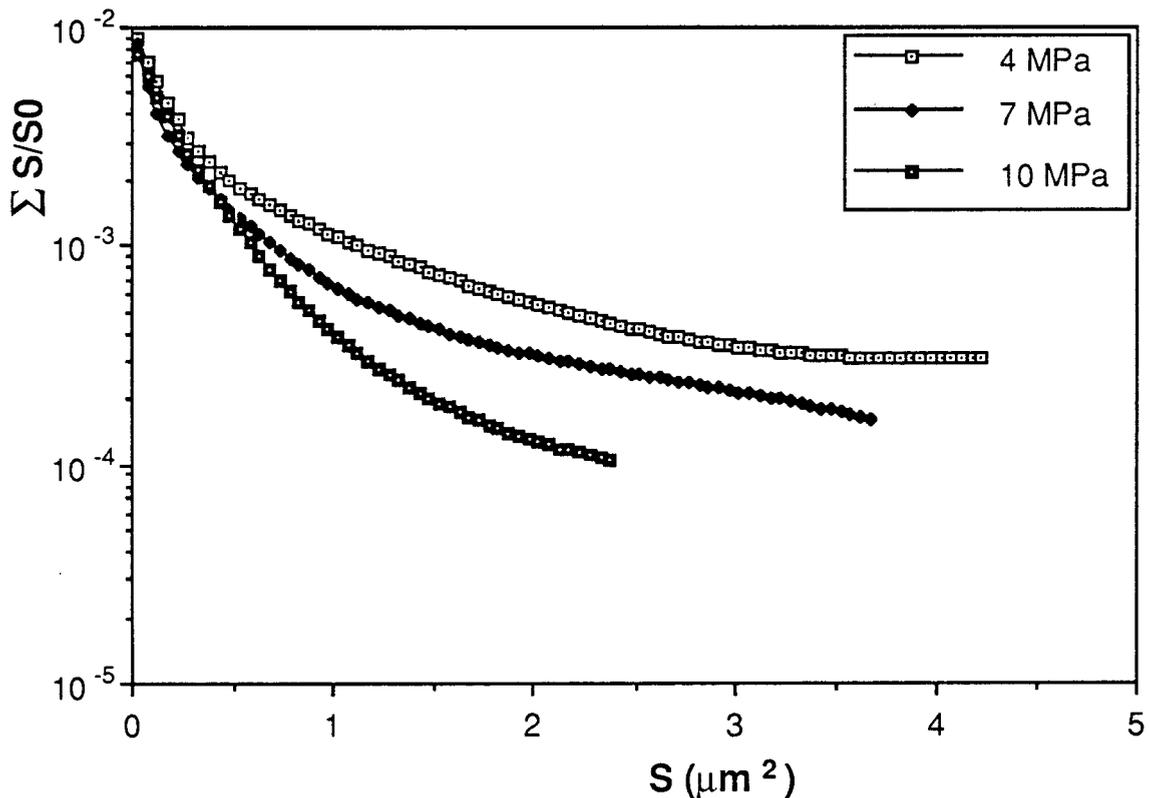


Figure III-15: Effet de la pression sur la répartition des vides
 $T=100^\circ\text{C}$, 7% PVAc

d - Comparaison densimétrie-analyse d'images

Les mesures effectuées par densimétrie ou analyse d'images nous permettent d'accéder au taux de vide dans nos matériaux. Cependant, la densité traduit un pourcentage volumique de vide (V_v) alors que dans le cas de l'analyse d'images, il s'agit d'un pourcentage surfacique (V_s). La figure III-16 compare ces deux types de résultats. Le pourcentage surfacique est systématiquement inférieur au pourcentage volumique. Or, dans l'hypothèse d'une répartition homogène et isotrope des vides, ces deux taux devraient être égaux. Dans l'hypothèse inverse, les hétérogénéités ne peuvent être créées que par des fluctuations locales de température ou de pression. Etant donné la mise en oeuvre choisie, ces fluctuations ne peuvent avoir lieu que le long d'un diamètre du cylindre et non pas selon sa hauteur. Nous avons en effet rencontré de tels problèmes qui se sont manifestés par un effet coeur-peau, mais ceci pour des températures de cuisson souvent élevées (supérieures à 100°C). Quoiqu'il en soit, ces deux méthodes devraient tenir compte de ces hétérogénéités puisque, d'une part la densité est une mesure macroscopique effectuée en plusieurs endroits de l'échantillon, et d'autre part les clichés de microscopie ont été pris indifféremment sur un plan perpendiculaire à l'axe de l'échantillon.

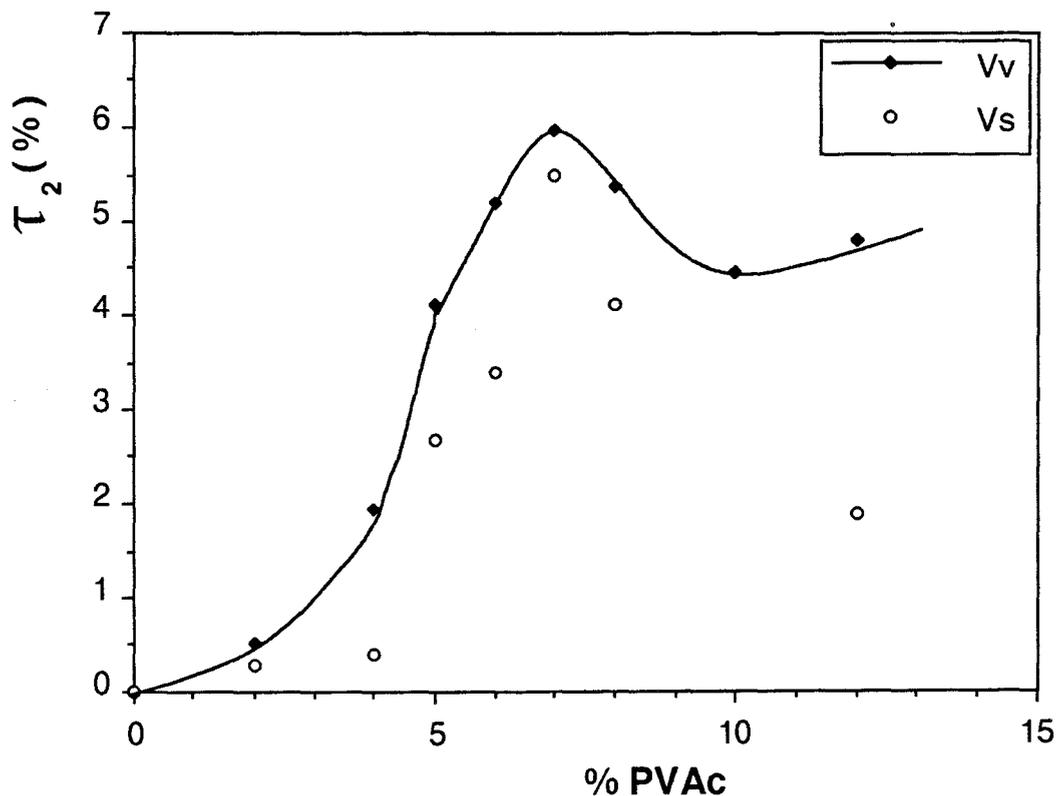


Figure III-16: Comparaison entre les pourcentages surfacique V_s et volumique V_v de vide

Une explication est cependant plausible. Dans la méthode utilisant l'analyse d'images, nous nous sommes fixés une limite de résolution égale à 6 pixels, soit pour le grossissement le plus élevé, $6 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$. Dans le calcul du pourcentage surfacique de vide, nous ne prenons donc en compte que les vides supérieurs à cette taille critique. La différence entre V_V et V_S pourrait représenter la contribution des vides de taille inférieure à $6 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$. La concentration singulière définie précédemment correspondrait alors également au réseau de microvides ayant le taux de petits vides le plus faible.

III - 2.3 Observations par M.E.T.

Les observations par microscopie électronique à transmission sont effectuées sur des lames minces de 50 nm, préparées par ultramicrotomie. Les clichés sont obtenus en champ clair, c'est à dire en sélectionnant le faisceau transmis. Pour obtenir un contraste entre les différentes phases (additif, résine polyester), l'additif est marqué avec du ruthénium suivant la méthode de Montezinos⁵¹. Le ruthénium a la propriété de se fixer entre autres sur les fonctions hydroxyles et sur les carbones insaturés, il marque préférentiellement le PVAc. Sur une image en champ clair, l'additif et la résine polyester apparaîtront respectivement en sombre et en gris clair puisque l'atome lourd absorbe le faisceau électronique; les vides apparaîtront en blanc.

L'évolution de la structure globale (Figure III-17) en fonction de la teneur en additif confirme deux résultats connus: la séparation de phase entre le PVAc et le réseau polyester, et la création de microvides au sein de la phase thermoplastique. La séparation de phase est mise en évidence dès les premiers pour-cent de PVAc. L'additif est réparti entre des particules sensiblement sphériques (i.e. les macrogels) dont la taille augmente avec la teneur en PVAc. Ce processus se reproduit identiquement quelque soit la teneur en PVAc. Cependant, au delà de 6%, les deux phases présentent une certaine cocontinuité.

Une analyse locale de la microstructure (Figure III-18) indique que les fissures sont en fait le résultat de la coalescence de microcavités.

Ces clichés apportent également une nouvelle information: l'existence d'une sous-structure composée de nodules de diamètre moyen de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

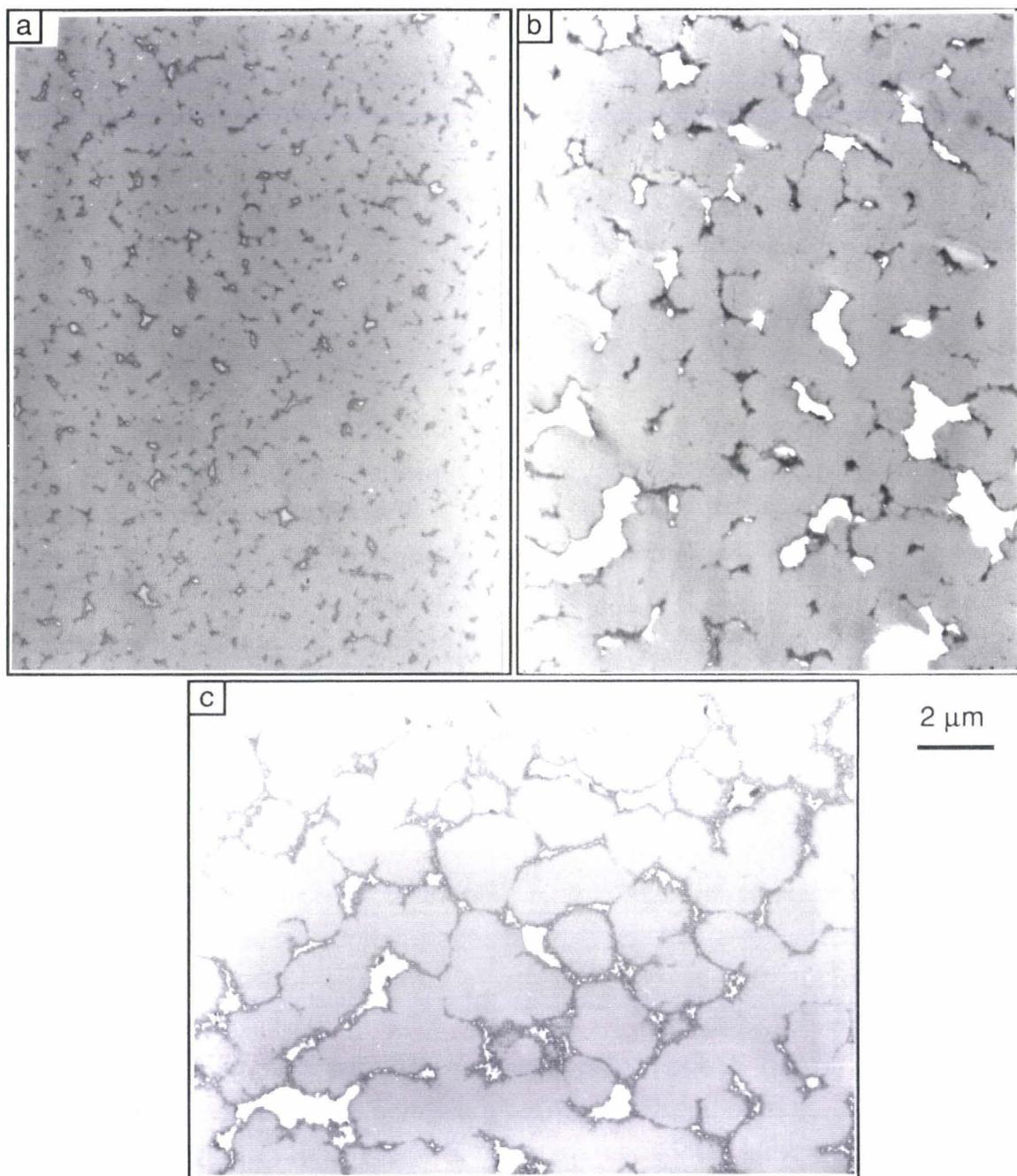


Figure III-17: Analyse globale (M.E.T.) $T=100^{\circ}\text{C}$ - $P=7\text{MPa}$ - $0\% \text{CaCO}_3$
a - 4% PVAc b - 6% PVAc c - 8% PVAc

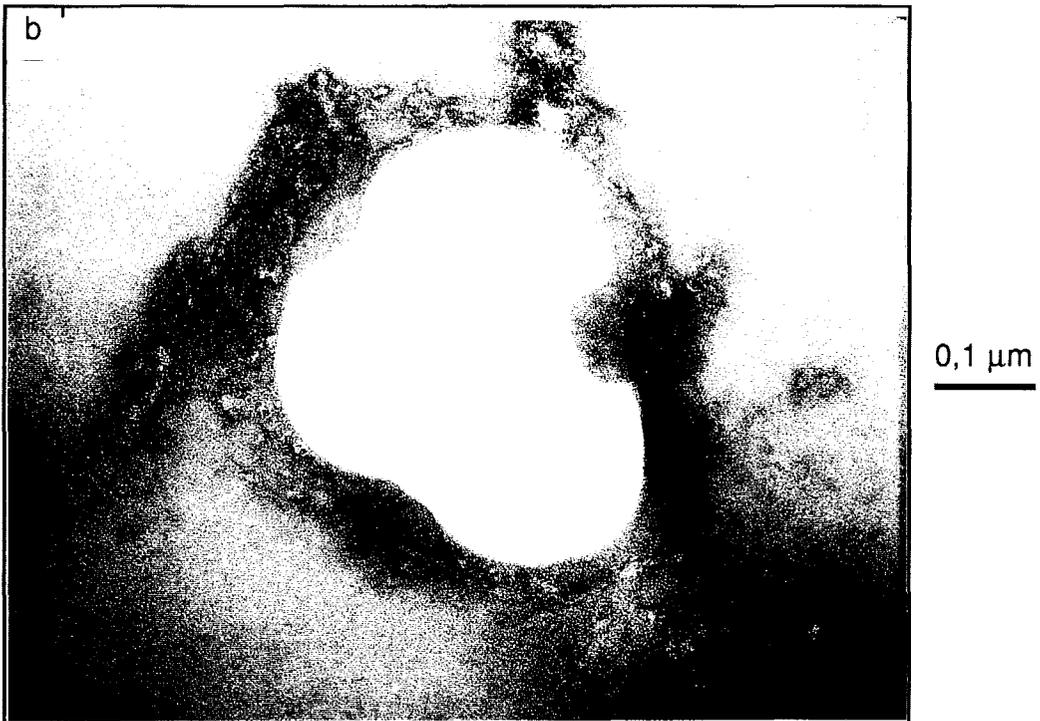


Figure III-18: Analyse locale (M.E.T.) $T=100^{\circ}\text{C}$ - $P=7\text{MPa}$ - 0% CaCO_3
a et b - 5% PVAc

III - 2.4 Etude des faciès de rupture

Ces observations sont réalisées par microscopie électronique à balayage sur des éprouvettes préalablement testées en flexion trois-points (Chapitre IV).

Les échantillons ne comportant pas d'additif anti-retrait présentent un faciès de rupture fragile. Un apport de quelques pour-cent de PVAc suffit pour révéler dans les mêmes conditions d'observation une fine structure composée de particules sphériques. Ces morphologies sont directement corrélées aux diagrammes de phase du §II-2.1.

Les observations couplées M.E.T.-M.E.B. permettent l'estimation du diamètre moyen de ces macrogels en fonction de la teneur en PVAc (Tableau III-4). Lorsque cette dernière augmente, la taille des macrogels croît puis se stabilise. A partir de 6-7% de PVAc, la distribution des tailles de macrogels présente une forte hétérogénéité qui s'accompagne de l'apparition d'une sous-structure de particules également sphériques mais à une échelle sub-micronique.

En présence de charges, cette hétérogénéité paraît nettement accrue, tant dans la répartition des macrogels que dans la microstructure locale. A forte teneur en additif, l'encapsulation des charges dans les macrogels est fréquemment observée, vraisemblablement dictée par des effets de tension superficielle et/ou de compatibilité locale.

% PVAc	d_{moy} (μm)
0	-
2	0,25
4	0,4
5	0,75
6	1,25
7	1,55
8	1,6
10	1,6
12	1,6

Tableau III-4: Evolution du diamètre moyen des macrogels en fonction de la teneur en additif T=100°C P=7MPa 0% CaCO₃

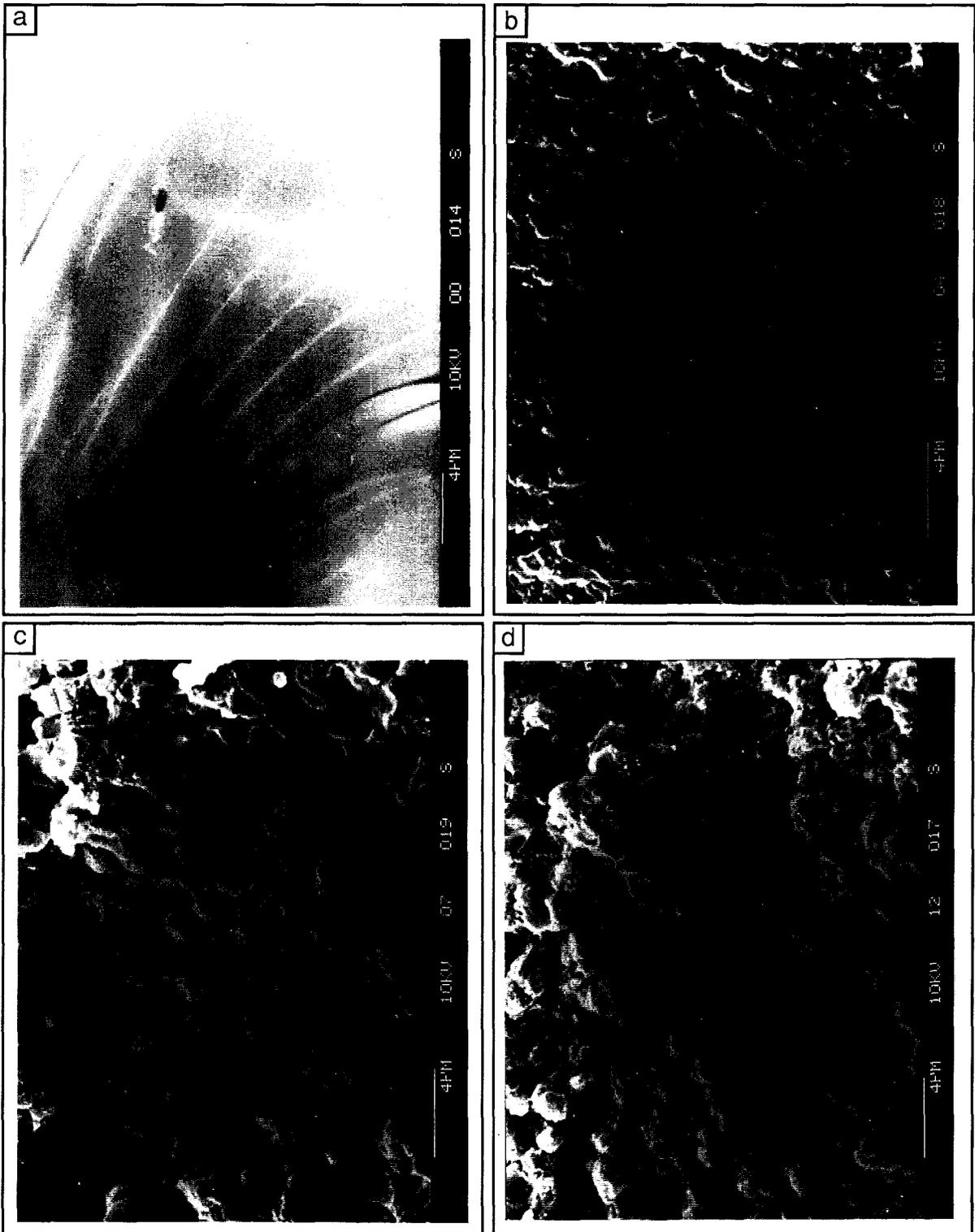


Figure III-19: Faciès de rupture $T=100^{\circ}\text{C}$ - $P=7\text{MPa}$ - $0\% \text{CaCO}_3$
 a - $0\% \text{PVAc}$ b - $4\% \text{PVAc}$ c - $7\% \text{PVAc}$ d - $12\% \text{PVAc}$

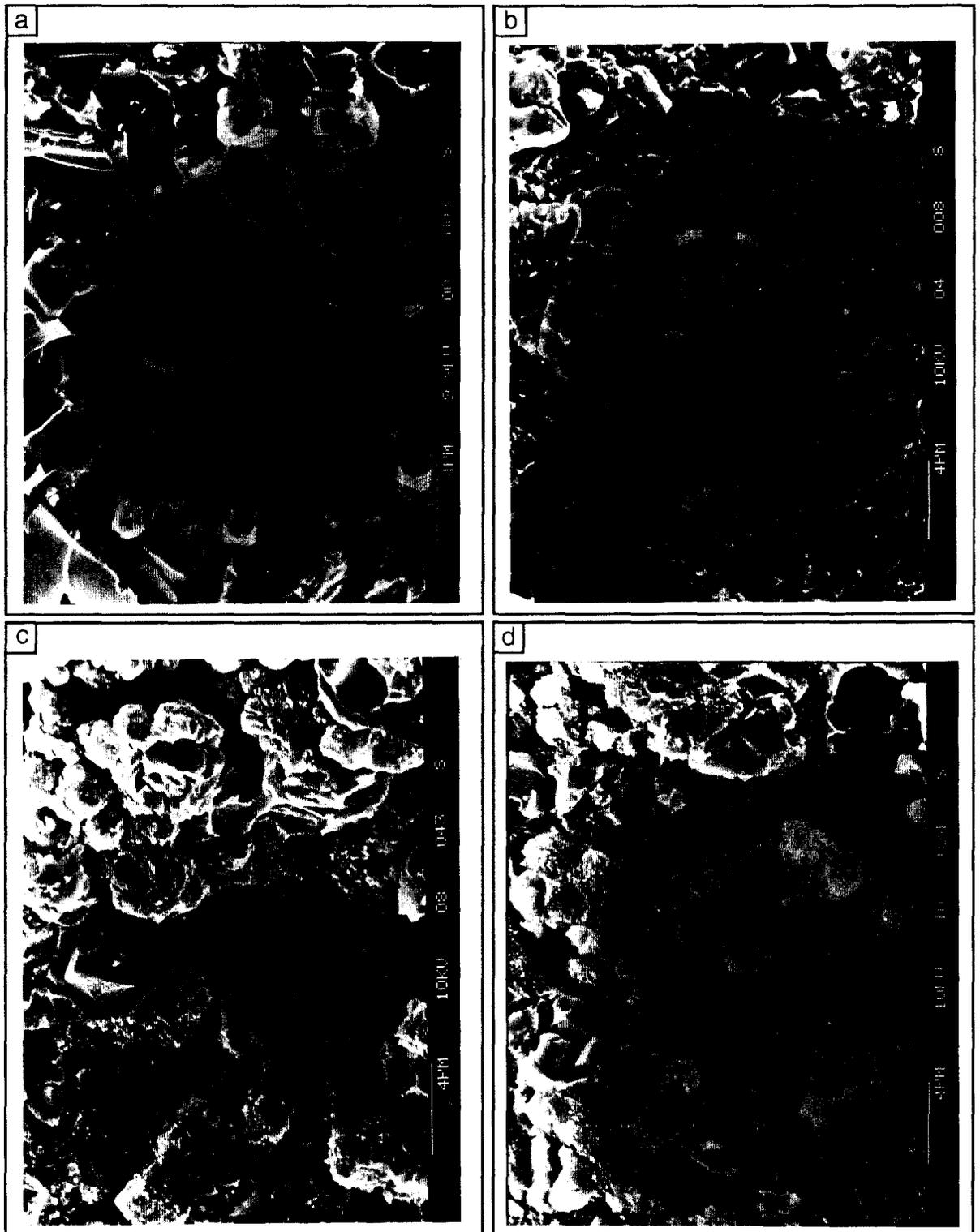


Figure III-20: Faciès de rupture $T=130^{\circ}\text{C}$ - $P=7\text{MPa}$ - $20\% \text{CaCO}_3$
 a - $0\% \text{PVAc}$ b - $4\% \text{PVAc}$ c - $7\% \text{PVAc}$ d - $12\% \text{PVAc}$

III - 2.5 Identification de la sous-structure

a - Localisation

La figure III-21.a présente pour un fort grossissement le faciès de rupture d'un échantillon contenant 12% de PVAc. Des particules sphériques de l'ordre d'une centaine de nanomètres recouvrent la surface des macrogels alors qu'un faciès de même nature lavé pendant 2 heures au dichlorométhane, solvant du PVAc, ne présente pratiquement aucune sous-structure. Celle-ci est donc principalement située au sein de la phase thermoplastique. Elle est discernable par M.E.B. à partir de 7% de PVAc pour le système non chargé, et de 6% pour celui contenant 20% de charges minérales. L'étude par M.E.T. confirme également son existence pour des teneurs en additif plus faibles (§III-2.3).





Figure III-21: Exemple de sous-structure $T=100^{\circ}\text{C}$ $P=7\text{MPa}$ $0\% \text{CaCO}_3$
 $12\% \text{PVAc}$ a - non lavé b - lavé au dichlorométhane

b- Etude par I.R.T.F. et R.M.N. haute résolution du ^{13}C à l'état solide

La solution d'extraction au dichlorométhane est récupérée puis évaporée sur la surface d'un support métallique de référence. Le support est ensuite analysé par I.R.T.F. en réflexion - absorption. Le spectre obtenu rapporté au spectre de référence (Figure III-22) indique, outre la présence des bandes caractéristiques du PVAc, l'existence de bandes attribuables au polyester ou au polystyrène. L'ambiguïté quant à l'identification du second constituant ne peut être levée par l'analyse I.R.T.F.. Dans la limite de sensibilité de cette technique, la R.M.N. haute résolution du ^{13}C à l'état solide permet d'apporter des éléments de réponse.

Eustache^{52,53} a analysé pour des réseaux analogues l'évolution du massif des carbones aromatiques de la résine réticulée en fonction du rapport R_2 . Les spectres correspondants sont présentés sur la figure III-23. Le spectre obtenu pour $R_2=1,92$ constitue un élément de comparaison significatif compte tenu de la composition moyenne de nos systèmes. Le massif des carbones quaternaires centré aux alentours de 140 ppm est représentatif de la distribution des longueurs des ponts styrène du réseau. Sa déconvolution permet de rendre compte qualitativement de cette distribution. Pour $R_2=1,92$, Eustache établit que les ponts

styrène sont constitués d'enchaînements de trois unités ou plus sans qu'il ne soit détecté d'homopolystyrène.

Les essais sur les systèmes formulés anti-retrait ont été réalisés à l'ESPCI⁵⁴ sur des échantillons massifs, pour des teneurs en additif de 4, 7 et 10%, dans la région 100-200 ppm. Aucune évolution significative n'est observée en fonction de cette teneur. La comparaison des figures III-24 et III-23 pour $R=1,92$ permet de constater la similitude du massif des carbones quaternaires.

Ce résultat suggère d'identifier la microstructure présente dans le PVAc à un réseau éventuellement lâche de polyester. Ceci est en bon accord avec le fait qu'après séparation de phase, lors de la création du réseau polyester, la phase riche en additif constitue un réservoir de styrène et d'unités polyester de faible masse moléculaire.

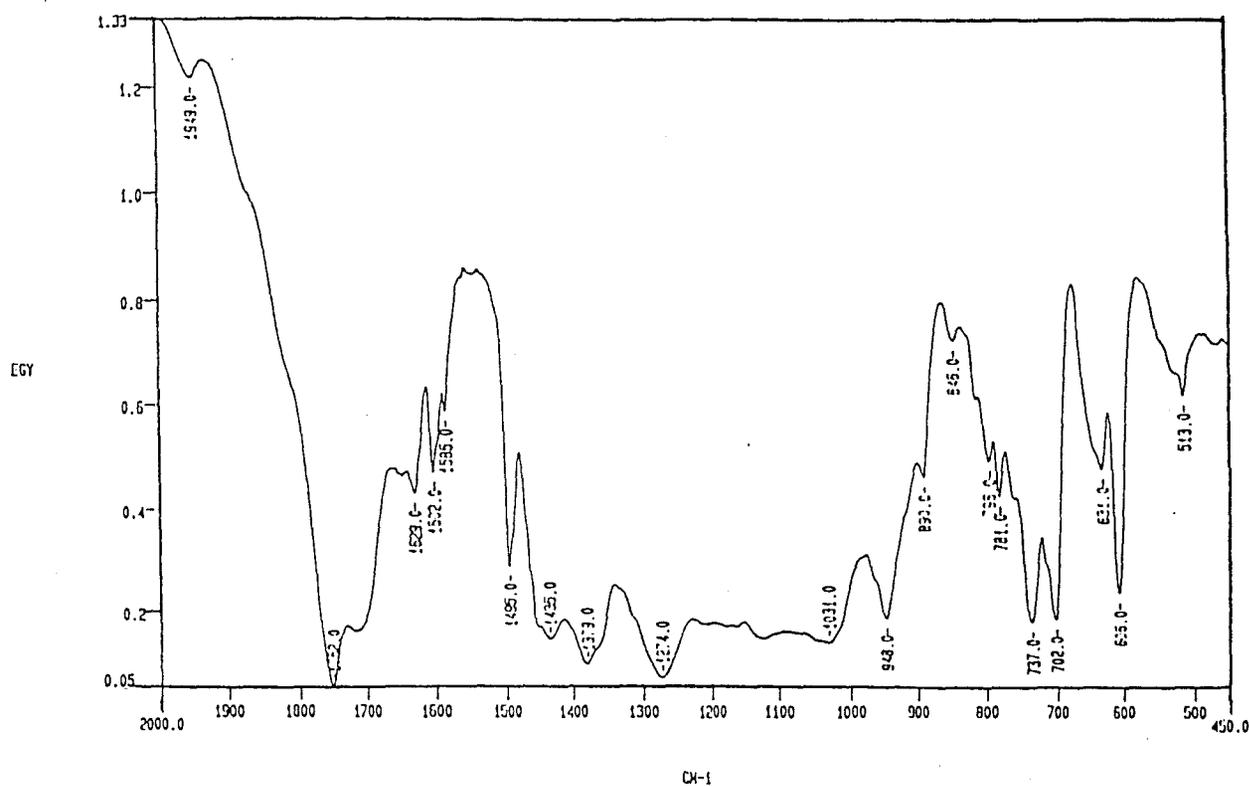


Figure III-22: Spectre I.R.T.F. de l'extrait au dichlorométhane

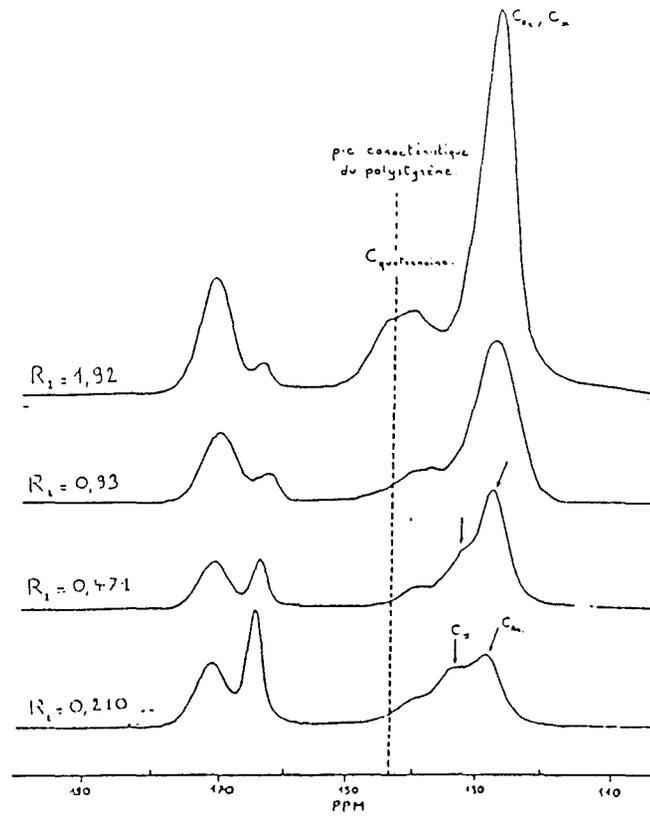


Figure III-23: Spectre RMN d'après Eustache

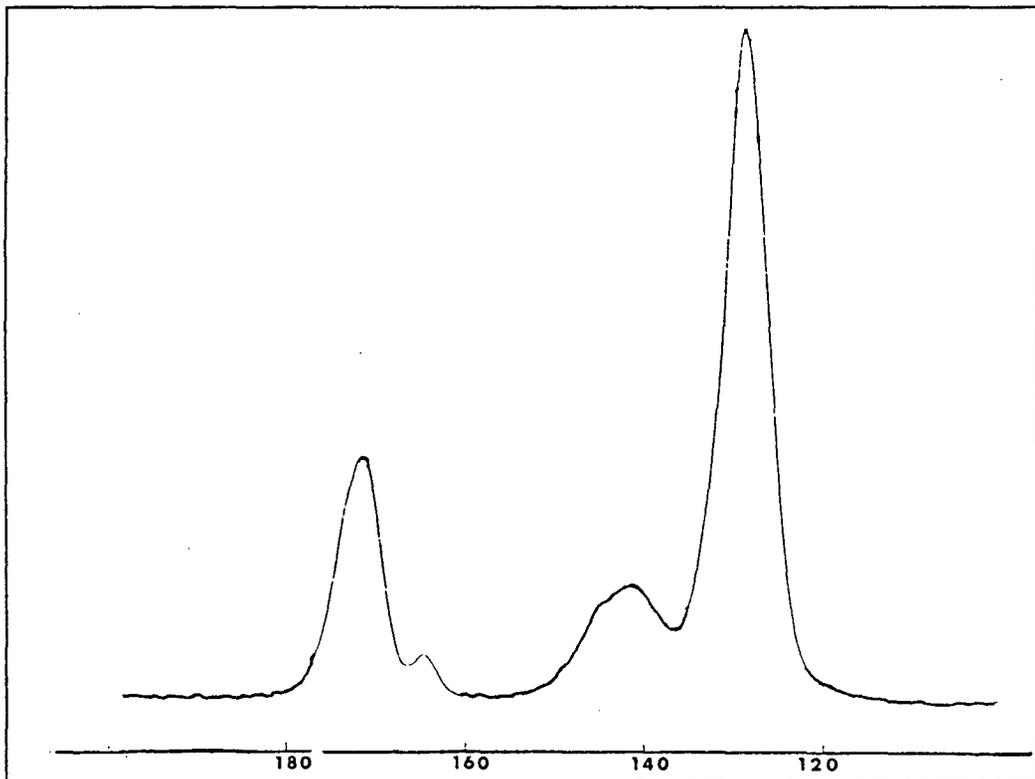


Figure III-24: Spectre RMN 10% PVAc

III - 3 SYNTHÈSE DES OBSERVATIONS MORPHOLOGIQUES

Le tableau III-5 rassemble les informations d'ordre morphologique et cinétique en relation avec les paramètres pression, température et composition du mélange. Ces tendances d'évolution structurale seront confrontées à un modèle semi-quantitatif développé au chapitre V.

	Retrait	C _{singulière}		Taille des vides	Nombre de vides	Taille des macrogels	Cinétique
		faible C	forte C				
T ↗	↗ (1)	←	↘	—	↘	↗	
P ↗	↗	←	↘	↘	—	—	
% PVAc ↗	↘ ↗ ↘ (2)	—	↗ ↘	↗ ↘	↗ →	↘	
% CaCO ₃ ↗	↘	→ (2)	—	↗	—	inhibition	

(1) atténué en présence de charges.

(2) pas de concentration singulière pour CaCO₃ ≥ 20%.

Tableau III-5: Tableau récapitulatif

L'étude par microscopie indique l'unicité du mécanisme de séparation de phase dans toute la gamme de composition étudiée.

L'existence de sous-structures associées à la phase thermoplastique constitue un élément incontournable de la description des systèmes formulés pour la compensation de retrait.

Le point singulier en fonction de la teneur en PVAc, identifié par les mesures de densité et d'analyse d'images, coïncide avec l'apparition de ces sous-structures sur les clichés de M.E.B.. Il convient dès lors d'envisager l'existence d'une concentration critique et/ou d'une taille critique au delà desquelles l'aptitude à la cavitation de la phase thermoplastique sera réduite.

Un modèle élégant proposé par Ruffier⁴⁷ suggère une explication différente fondée sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices:

- une augmentation de la teneur en additif accroît le volume potentiel de vides ainsi que leur volume moyen;
- à une formulation donnée est affectée une distribution potentielle de vides, laquelle est plus ou moins tronquée selon la pression de moulage.

La figure III-15 présente les distributions des vides pour trois pressions de moulage, dans le cas d'une formulation comprenant 7% de PVAc. Les enveloppes de ces distributions sont en effet tronquées plus précocement lorsque la pression varie de 4 à 10 MPa. En revanche, en désaccord avec les travaux de Ruffier, le nombre de vides est nettement supérieur lorsque la pression de moulage est faible. L'ensemble des données morphologiques indique en fait que les paramètres de formulation et de mise en oeuvre affectent systématiquement l'organisation des microstructures et par voie de conséquence les distributions des microcavités.

**STRUCTURE DES RESEAUX: APPROCHE
MECANIQUE**

<p style="text-align: center;">STRUCTURE DES RESEAUX: APPROCHE MECANIQUE</p>

<u>IV - 1 COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DYNAMIQUE</u>	73
IV - 1.1 Système non chargé.....	77
IV - 1.2 Système chargé	81
IV - 1.3 Discussion.....	85
<u>IV - 2 ESSAIS MECANIKES A VITESSE IMPOSEE</u>	87
IV - 2.1 Rappels	87
IV - 2.2 Paramètres mécaniques issus de la courbe $\sigma=f(\varepsilon)$	91
IV - 2.3 Stade élastique.....	93
IV - 2.4 Stade préplastique.....	94
IV - 2.5 Comportement au seuil d'écoulement.....	96
<u>IV - 3 ETUDE DE L'ENDOMMAGEMENT</u>	98
IV - 3.1 Mécanique de la rupture.....	98
IV - 3.2 Résultats expérimentaux	104
<u>IV - 4 DISCUSSION</u>	107

IV - 1 COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DYNAMIQUE

La réponse mécanique dynamique a été étudiée à l'aide d'un viscoélasticimètre Rheometrics RSA II. Le montage utilisé est le dual cantilever qui impose une sollicitation en flexion trois points maintenue (Figure IV-1).

Les éprouvettes testées sont parallélépipédiques. Elles ont été moulées sous 7 MPa selon la seconde méthode de mise en oeuvre pendant 20 mn à 100°C, puis recuites 2h30 à 130°C. Après polissage, chaque échantillon a également été placé dans une étuve à 80°C sous vide pendant 3h30, ceci pour éliminer d'éventuelles traces d'humidité. La largeur et la longueur de chaque éprouvette sont imposées par le montage et sont respectivement proches de 6 et de 46 mm. Chaque montage possède un domaine de validité des mesures défini en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et de son module. L'épaisseur sera donc ajustée en conséquence. La figure IV-2 présente le domaine de validité du dual cantilever. La zone grise délimite le domaine où les valeurs des différents paramètres mesurés peuvent être erronées, ces résultats nécessiteront une interprétation. A l'extérieur de cette zone, les résultats ne sont plus fiables.

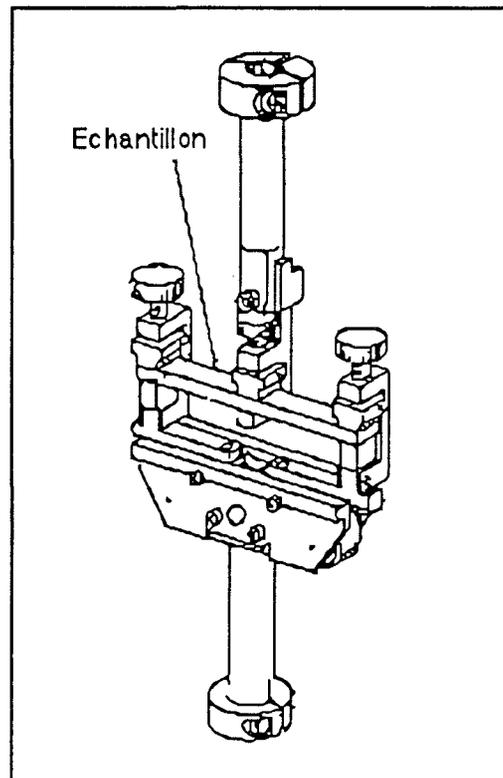


Figure IV-1: Dual cantilever

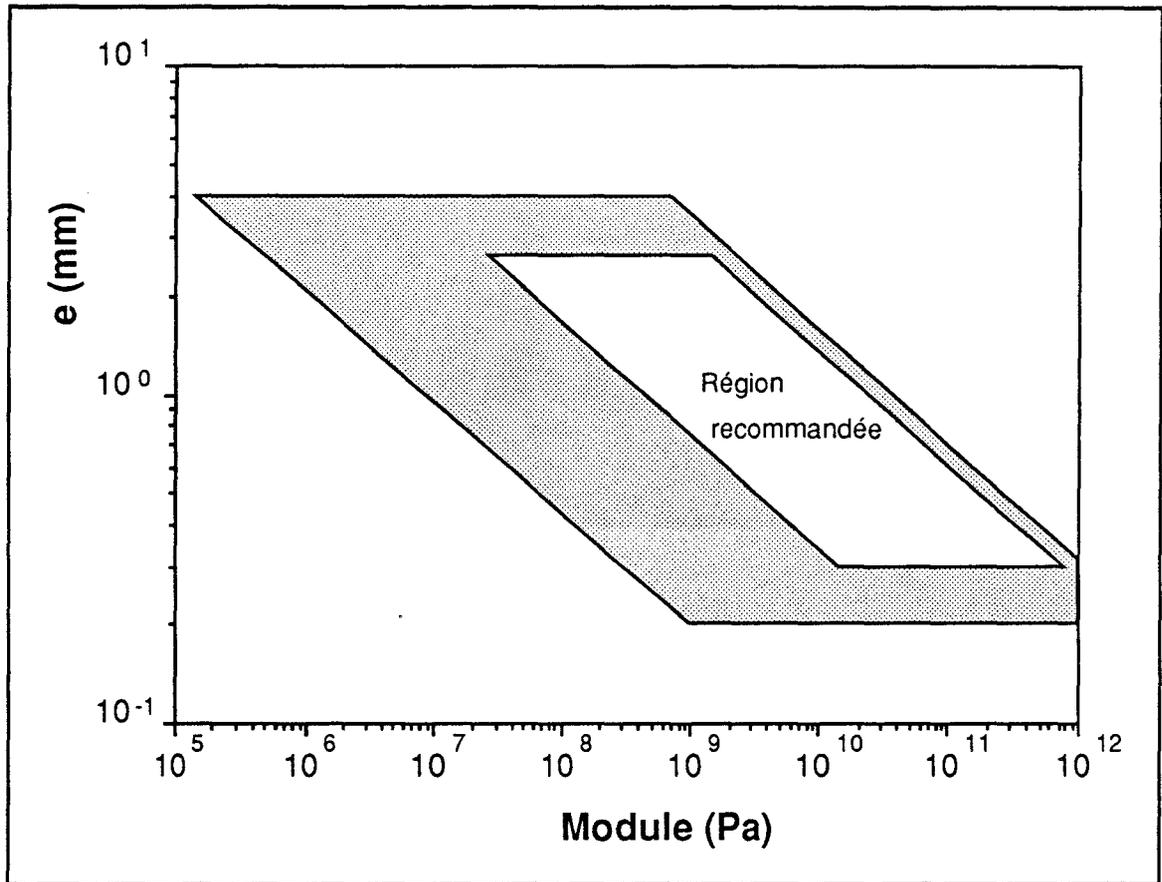


Figure IV-2: Domaine d'utilisation du montage choisi

Pour chaque échantillon, nous avons effectué un balayage en température de -20°C à 240°C pour trois fréquences de sollicitation différentes: 0,1 Hz, 1 Hz et 10 Hz. L'appareillage impose une déformation sinusoïdale de 0,01%. Les grandeurs accessibles à l'expérience sont le module de conservation E' du matériau, le déphasage ou angle de perte δ entre la sollicitation (déformation) et la réponse mécanique (contrainte) du matériau, et le module de perte E'' . Ces trois paramètres sont reliés par la relation suivante:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$$

Nous rappelons que les spectres dynamiques d'un polymère donné présentent un certain nombre de transitions⁵⁵ caractérisées par un pic de $\tan(\delta)$ et de E'' , et par une chute importante et un point d'inflexion de la courbe donnant E' . Celles-ci sont classées avec les lettres successives de l'alphabet grec α , β , γ ..., des hautes températures vers les basses températures. Elles surviennent à une température donnée lorsque la fréquence de sollicitation est égale à la fréquence de vibration d'un groupe moléculaire donné.

La transition α est la manifestation viscoélastique des mobilités moléculaires associées au phénomène de transition vitreuse. Elle est caractérisée par un mouvement global de l'ensemble du réseau macromoléculaire et s'accompagne d'une chute du module élastique de plusieurs décades.

Les autres transitions appelées transitions secondaires traduisent l'existence de mouvements beaucoup plus localisés qui induisent une chute de module élastique plus faible.

Ces transitions surviennent à des températures plus élevées lorsque la fréquence de sollicitation augmente. Ce décalage est décrit par la loi de Williams-Landel-Ferry pour la relaxation α et par une loi de type Arrhénius pour les relaxations secondaires (Figure IV-3):

$$v = v_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{kT}\right)$$

Les énergies d'activation apparentes des relaxations secondaires sont obtenues⁵⁶ en calculant la pente de la droite donnant le logarithme de la fréquence de sollicitation en fonction de l'inverse de la température de transition correspondante. Dans un but purement comparatif, nous utiliserons également cette méthode pour déterminer une pseudo-énergie d'activation apparente des relaxations α .

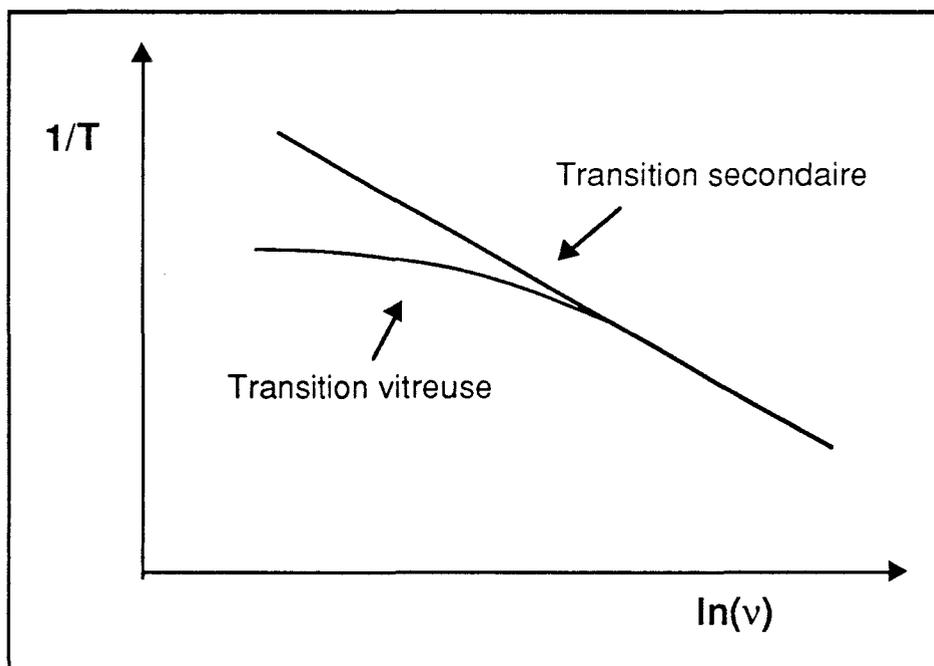


Figure IV-3: Représentation d'Arrhénius

Les transitions secondaires ont une influence déterminante sur certaines propriétés telles que le vieillissement physique ou la résistance aux chocs qui est d'autant meilleure que l'écart entre les transitions α et β est important^{55,57}.

Différents travaux⁵⁸⁻⁶⁴ concernant le comportement mécanique dynamique de résines polyester insaturé ont été réalisés. Ils mettent en évidence trois, voire quatre transitions α , β , γ et γ' .

La relaxation α correspond à un mouvement coopératif des chaînes constituant le réseau réticulé. Elle apparaît à une température plus élevée lorsque le taux de styrène augmente.

La relaxation β apparaît comme un épaulement de la transition α , il est ainsi difficile de découpler ces deux pics, même à basse fréquence. Elle correspond aux mouvements locaux d'entités moléculaires de la chaîne polyester situées loin des points de réticulation^{58,60} et/ou aux mouvements d'entités maléate-diol non réticulées^{64,53}. Elle est peu sensible à la teneur en styrène.

La relaxation γ (-100°C) a d'abord été associée à la relaxation d'un complexe fumarate-eau^{57,59} et plus récemment aux mouvements rotationnels des groupements phényles des unités styrène impliquées dans les pontages⁶⁴.

Le polyacétate de vinyle a été étudié entre autres dans la thèse de Cavaillé⁵⁸. Il présente une température de transition vitreuse de 36 °C (1 Hz); l'énergie d'activation apparente correspondante est de 560 kJ/mol à 47°C.

IV - 1.1 Système non chargé

Dans le cas des formulations sans charge, les modules varient entre 4 et 0,1 GPa dans la gamme de température étudiée. Ces valeurs imposent une épaisseur d'éprouvettes de l'ordre de 1,5 mm.

Les plaques moulées suivant la seconde méthode de mise en oeuvre présentent, pour des teneurs en additif inférieures à 5%, de nombreuses microfissures. Nous n'avons pas disposé d'un nombre suffisant d'échantillons dépourvus de défauts pour étudier le comportement mécanique dynamique de ces formulations.

Les figures IV-4 et IV-5 montrent les évolutions des spectres mécaniques dynamiques en fonction de la fréquence de sollicitation et de la teneur en additif. Trois transitions sont mises en évidence: la transition α du PVAc et les transitions α et β du réseau polyester. La transition β du réseau polyester apparaît en effet comme un épaulement de la transition α .

Le tableau IV-1 regroupe les températures de ces transitions visualisées à 1 Hz pour différentes teneurs en PVAc. Sur la courbe donnant $\tan(\delta)$, il est impossible de déconvoluer de façon rigoureuse les pics des relaxations α et β de la résine polyester. Même avec un logiciel approprié, nous ne disposons pas d'un nombre suffisant de conditions sur les paramètres (position, hauteur et largeur à mi-hauteur du pic; profil (lorentzien ou gaussien) pour obtenir une solution unique. Ce couplage des transitions α , β du réseau polyester ne permet pas de préciser simultanément les positions en température de leurs maxima. Il est seulement possible d'indiquer le maximum apparent observé, soit sur la courbe $\tan(\delta)=f(T)$ pour α , soit sur la courbe $E''=f(T)$ pour β .

	T_{α}^{PVAc}	T_{β}^{UP}	T_{α}^{UP}
5% PVAc	49	101	190
6% PVAc	49	103	186
7% PVAc	48	99	183
10% PVAc	50	—	177
12% PVAc	50	—	180

Tableau IV-1: Positions en température ($^{\circ}\text{C}$)
des transitions à 1 Hz - 0% CaCO_3

La température de la transition α du PVAc mesurée à 1 Hz est de l'ordre de 50°C. Lorsque la teneur en additif varie de 5 à 12%, T_{α}^{PVAc} reste constante, les intensités en $\tan(\delta)$ des pics correspondants augmentent, cette augmentation n'est cependant pas proportionnelle à la quantité d'additif introduit.

La position du maximum du pic α du réseau polyester mesurée à 1 Hz diminue sensiblement avec la teneur en PVAc en évoluant dans une gamme de 190 à 177 °C; la température de la relaxation β reste constante et proche de 100°C. Une augmentation de la teneur en additif élargit et intensifie le massif α,β du réseau polyester, ceci jusqu'à une concentration voisine de 7% au delà de laquelle l'effet inverse est observé.

L'énergie d'activation apparente de la relaxation α du PVAc est de l'ordre de 400 ± 40 kJ/mol et paraît indépendante de la teneur en additif dans la gamme étudiée.

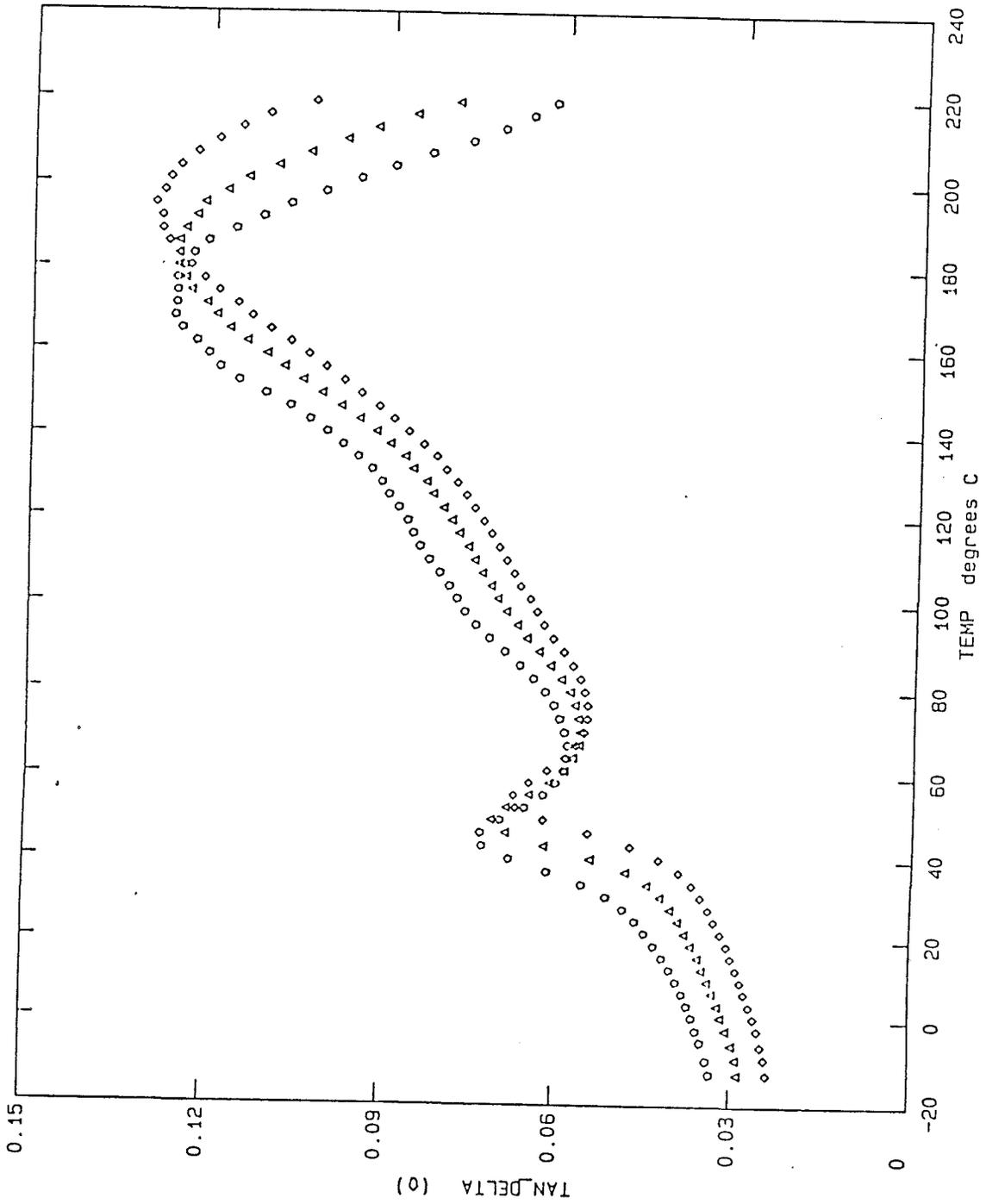


Figure IV-4: Influence de la fréquence

6% PVAc - 0% CaCO₃

○ 0,1 Hz - △ 1 Hz - ◇ 10 Hz

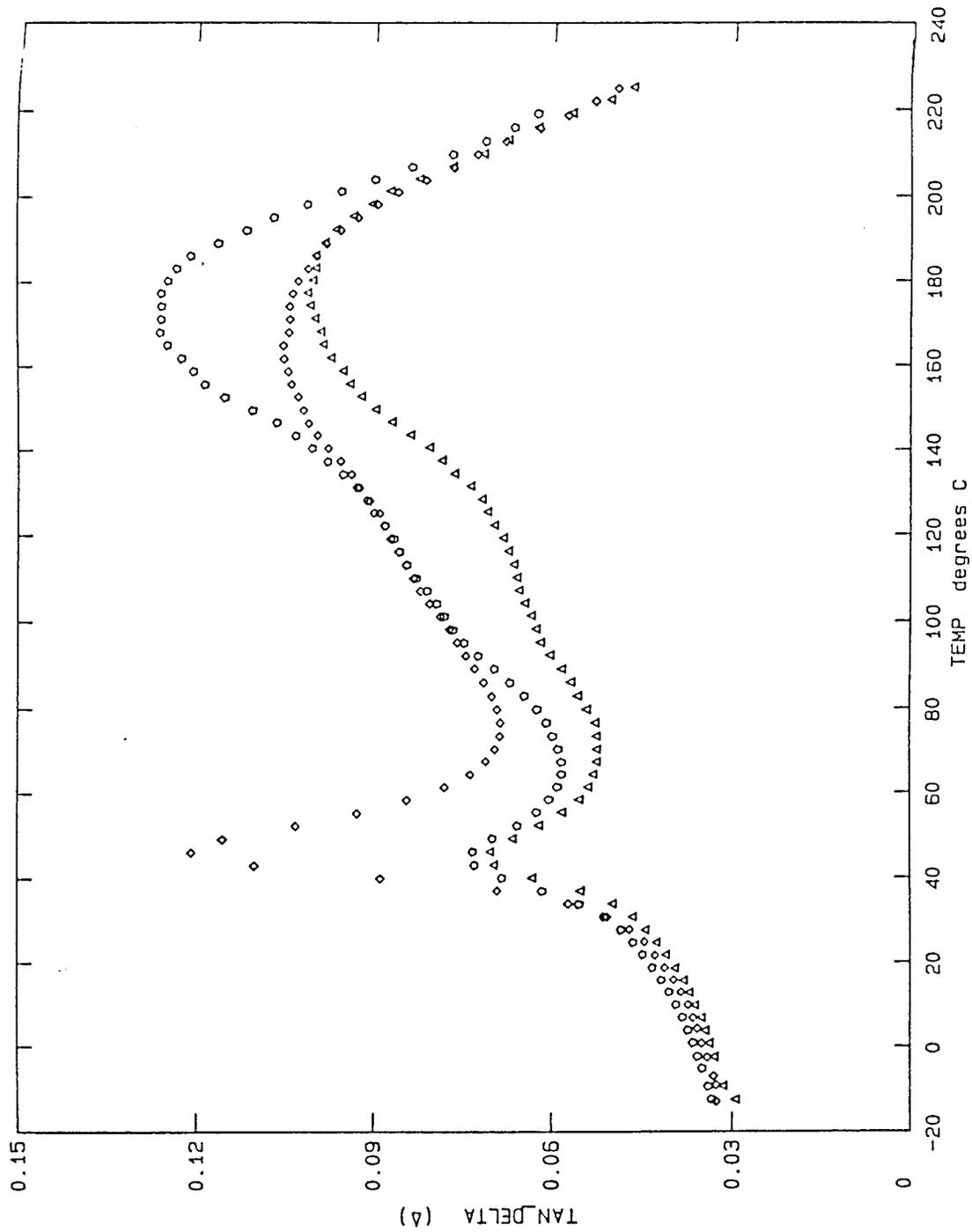


Figure IV-5: Influence de la teneur en additif
 0,1 Hz - 0% CaCO₃
 Δ 5% PVAc - \square 6% PVAc - \diamond 12% PVAc

IV - 1.2 Système chargé

Dans le cas des formulations avec charges, les modules évoluent entre 7 et 0,5 GPa dans la gamme de température étudiée, ces valeurs imposent une épaisseur voisine de 1,2 mm.

Les systèmes chargés nous permettent d'étudier l'influence de la teneur en additif de 0 à 12%, du fait qu'aucune plaque moulée n'est ici fissurée.

Les figures IV-6 et IV-7 présentent respectivement les spectres dynamiques d'une formulation comprenant 4% de PVAc pour trois fréquences de sollicitation différentes et leur évolution en fonction de la teneur en additif. Plusieurs transitions sont mises en évidence:

- la relaxation α du PVAc dans la plage de température 40-50°C;
- un massif complexe attribuable à la dynamique du réseau polyester.

La relaxation β apparaît sous la forme d'un épaulement basse température vers 100°C. Le massif proprement dit peut être associé aux mobilités de type α et est constitué au minimum de deux transitions répertoriées α et α' . L'effet prononcé de la fréquence d'analyse sur la forme du spectre ne permet pas la détermination des positions des maxima réels et des énergies d'activation correspondantes.

Le tableau IV-2 regroupe les positions en température des transitions observées. Pour la même raison que dans les systèmes non chargés, T_{α}^{PVAc} et T_{β}^{UP} correspondent respectivement à la position des maxima de $\tan(\delta)$ et de E'' .

	T_{α}^{PVAc}	T_{β}^{UP}
0% PVAc	—	101
2% PVAc	43	102
4% PVAc	43	107
5% PVAc	46	109
6% PVAc	46	109
7% PVAc	47	107
8% PVAc	46	—
10% PVAc	46	110
12% PVAc	46	110

Tableau IV-2: Positions en température (°C)
des transitions à 1 Hz - 20% CaCO₃

Lorsque la teneur en PVAc augmente, T_{α}^{PVAc} se décale légèrement vers les hautes températures, le pic correspondant en $\tan(\delta)$ s'accroît. De même que pour les systèmes non chargés, la hauteur de ce pic n'est cependant pas proportionnelle à la quantité d'additif.

L'énergie apparente de la relaxation α du PVAc, calculée à partir de la loi d'Arrhénius, est de 540 kJ/mol pour une formulation comprenant 2% d'additif. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Cavallé. Lorsque la teneur en additif augmente, cette valeur diminue sensiblement (Tableau IV-3).

	$\Delta H a_{\alpha}^{PVAc}$
0% PVAc	—
2% PVAc	540
4% PVAc	470
5% PVAc	430
6% PVAc	430
7% PVAc	360
8% PVAc	390
10% PVAc	420
12% PVAc	390

Tableau IV-3: Energies d'activation apparentes en kJ/mol
20% $CaCO_3$

Une intensification du massif α , β du réseau polyester est également constatée pour des teneurs en additif croissantes, l'évolution du pic intermédiaire étant particulièrement marquée.

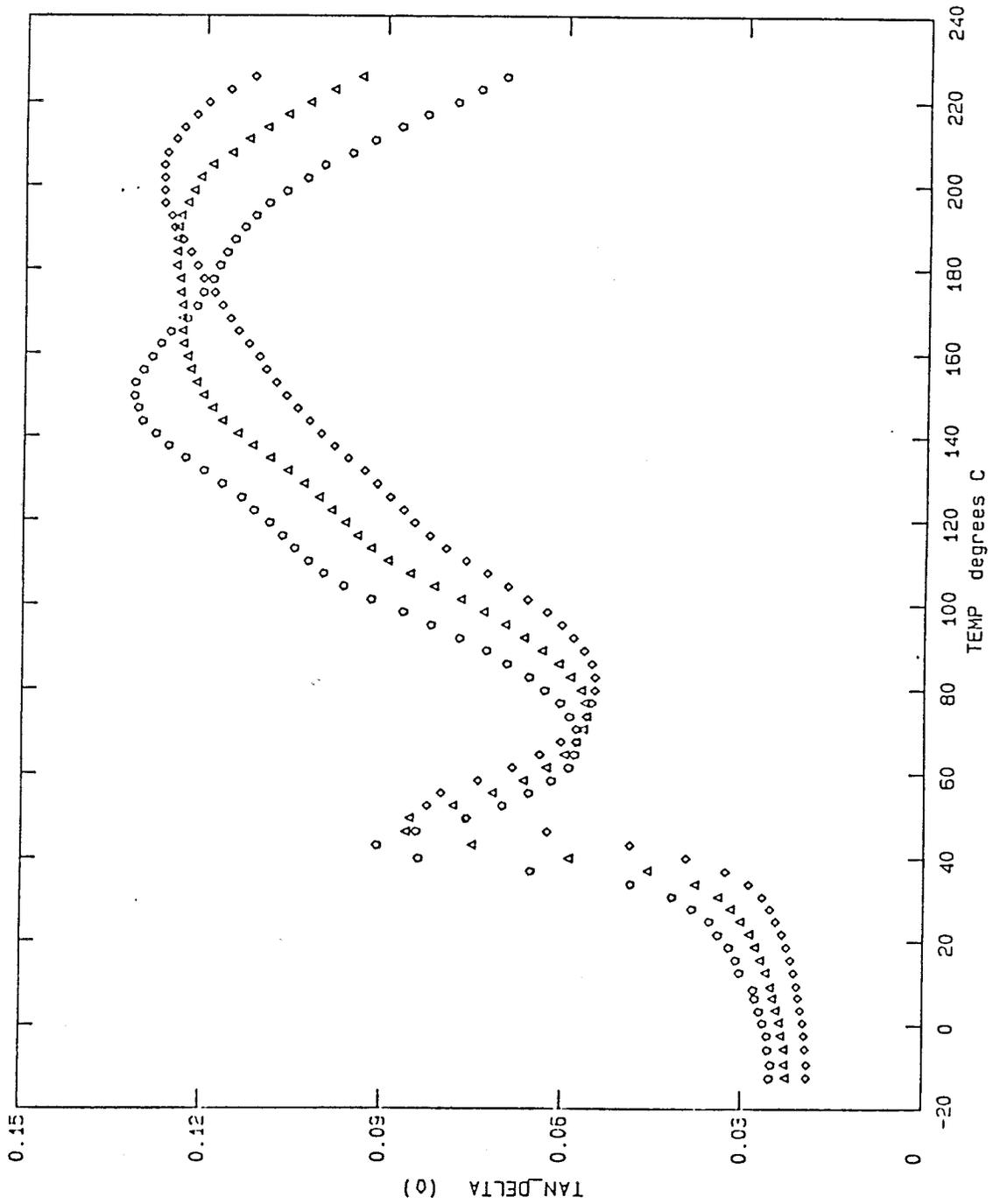


Figure IV-6: Influence de la fréquence

10% PVAc - 20% CaCO₃

○ 0,1 Hz - △ 1 Hz - ◇ 10 Hz

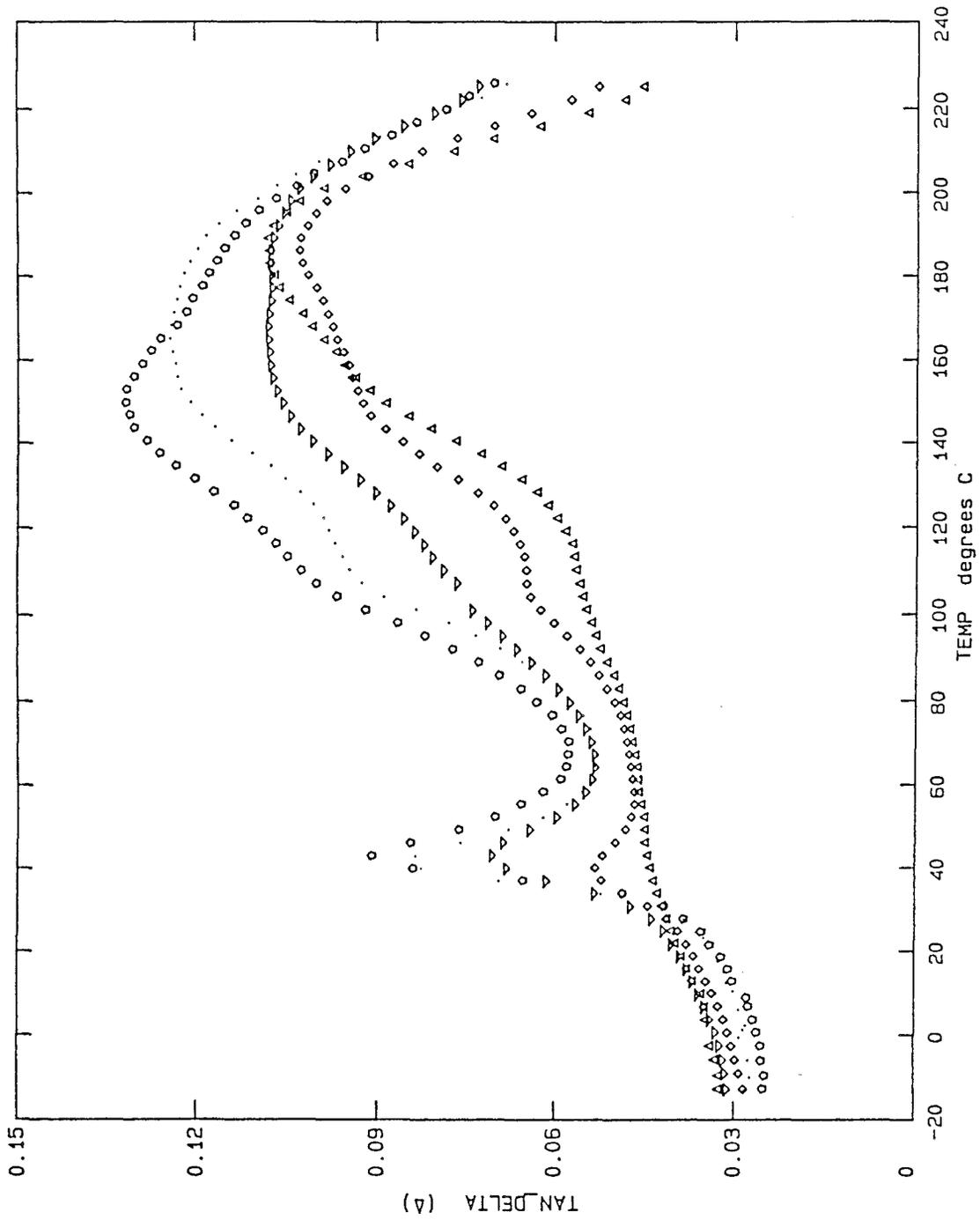


Figure IV-7: Influence de la teneur en additif - 0,1 Hz - 20% CaCO_3
 Δ 0% PVAc - \diamond 4% PVAc - ∇ 6% PVAc
 \square 10% PVAc - \circ 12% PVAc

IV - 1.3 Discussion

De manière générale, les systèmes chargés présentent par rapport aux systèmes non chargés une intensité de la transition α du PVAc beaucoup plus faible, et à l'inverse un massif α , β du réseau polyester plus important (Figure IV-8).

Il est utile de rappeler que la relaxation β est attribuée aux mobilités au voisinage des défauts de réticulation alors que la relaxation α traduit la dynamique globale du réseau. Dès lors, l'observation d'un double pic α , α' suggère l'existence d'une bipopulation en terme de densité de réticulation. Cette hypothèse est à rapprocher des observations morphologiques du développement d'une sous-structure au sein de la phase thermoplastique. Comme mentionnée dans la caractérisation spectroscopique, l'existence d'un réseau lâche dans les nodules créés au sein de la phase PVAc peut justifier l'observation de mobilités α' à température plus basse que T_{α}^{UP} .

Cependant, il convient de souligner qu'aucun argument physique ne justifie de privilégier le choix d'une fréquence particulière d'analyse. Les intensités relatives des pics observés évoluent avec la fréquence de sollicitation et ne peuvent donc constituer une caractérisation intrinsèque de réponse de la morphologie. A fortiori, l'observation des spectres dynamiques ne permet pas de repérer la concentration singulière.

A l'instar des résultats publiés dans la littérature, les informations extraites de l'analyse dynamique demeurent très qualitatives en dépit d'une étude systématique de l'influence des différents paramètres.

L'analyse de la transition α du PVAc met en évidence une chute notable de son énergie d'activation apparente en fonction de la teneur en additif. Cette variation peut être attribuée aux vides qui introduiraient des mobilités de surface supplémentaires au sein du thermoplastique.

La différence observée sur T_{α}^{PVAc} entre systèmes chargés et non chargés semble traduire essentiellement un effet de couplage entre ce pic et le massif polyester. Dans le cas des systèmes chargés, l'épaule β est décalé vers les hautes températures, et en conséquence sa contribution sous le pic α du PVAc

est réduite. Ce décalage traduit des interactions privilégiées du réseau polyester avec la surface des charges.

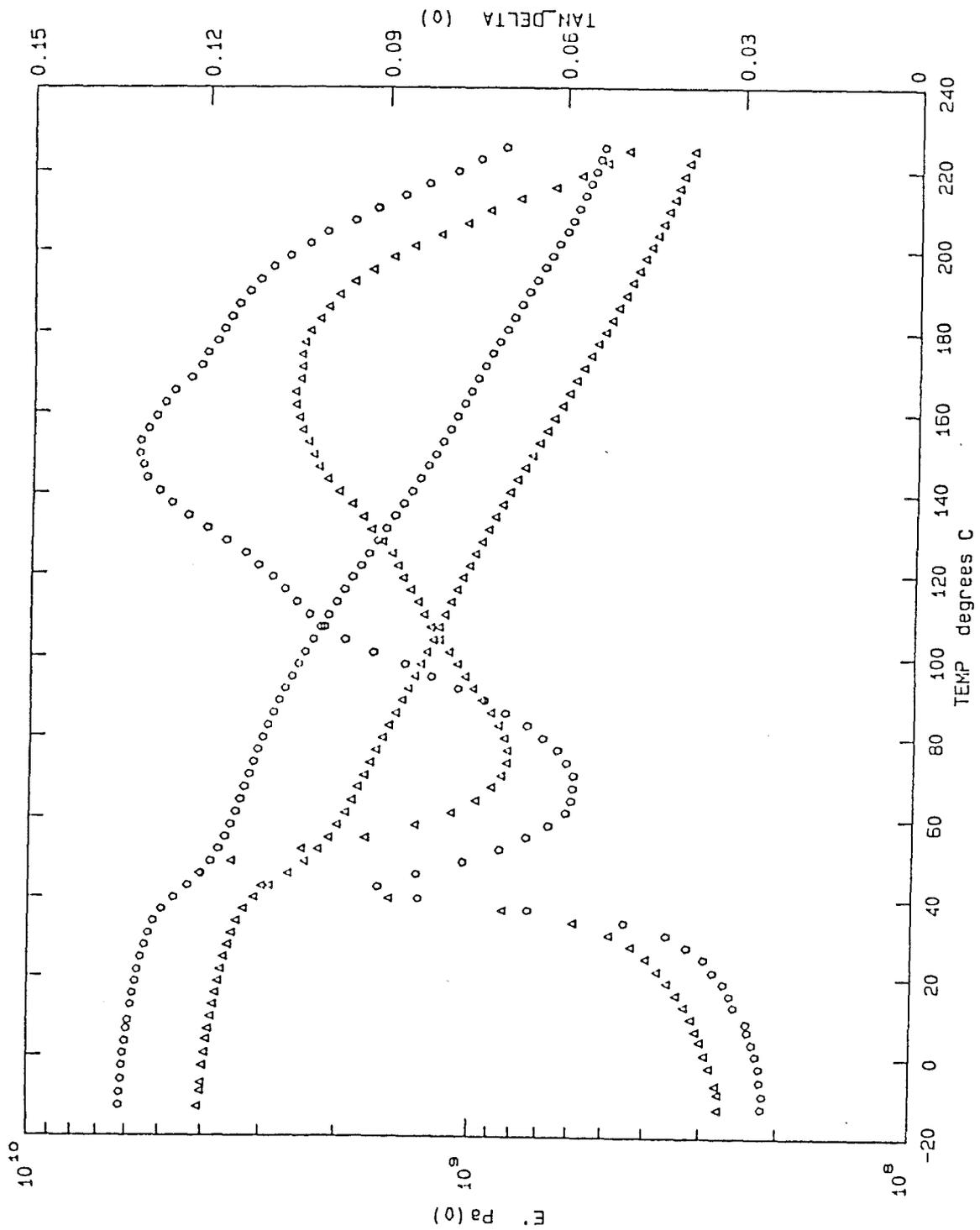


Figure IV-8: Comparaison systèmes chargés - systèmes non chargés

0,1 Hz - 10% PVAc
 Δ 0% CaCO_3 - \square 20% CaCO_3

IV - 2 ESSAIS MECANQUES A VITESSE IMPOSEE

Différentes formulations ont été testées en compression sur une machine de déformation de type Instron. Les échantillons sont de géométrie cylindrique, de diamètre 6 mm et de hauteur 12 mm. La vitesse d'avancée de la traverse est de $50 \mu\text{m}/\text{mn}^{-1}$, ce qui correspond à une vitesse de déformation de l'ordre de 7.10^{-5} s^{-1} . Tous les échantillons ont été cuits selon la première méthode de mise en oeuvre, sous 7 MPa, à une température de 100°C pendant 20 mn, puis post-cuits 2 h à 130°C . Après polissage des têtes, ils ont également été placés dans une étuve à 80°C sous vide pendant 3h30. Nous avons vérifié par DSC qu'ils ne présentaient plus de reprise de réticulation après leur cycle de cuisson.

IV - 2.1 Rappels

Nous présentons ici de brefs rappels sur les mécanismes de déformation d'un polymère.

La déformation plastique des polymères est un phénomène essentiellement hétérogène qui se traduit par la formation de craquelures (crazes) ou de microbandes de cisaillement. Les crazes sont engendrés par des contraintes de tension et conduisent à une rupture fragile du matériau sans qu'une proportion importante de l'échantillon ait été déformée plastiquement. C'est un mode cavitationnel. La plasticité par cisaillement s'effectue au contraire à volume constant. La propension à se déformer par cisaillement est d'autant plus marquée que le matériau polymère est plus enchevêtré ou réticulé. La plasticité des réseaux polyester est exclusivement le fait du mécanisme de cisaillement.

La déformation plastique est alors abordée d'un point de vue phénoménologique par une approche thermodynamique et cinétique^{66,67}, basée sur la nucléation et la propagation de défauts dans l'arrangement des chaînes macromoléculaires. Ces défauts apparaissent comme des microzones cisillées et peuvent être appréhendés⁶⁸ en termes de dislocations de Somigliana. Leur présence a été suggérée^{69,70} par des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles. Un formalisme basé sur ces concepts a été développé depuis plusieurs années dans notre laboratoire. Il a permis la description du comportement plastique de polymères amorphes⁷¹, semi-cristallins⁷² et de réseaux réticulés^{64,73,74,75,79}.

Considérons une courbe de déformation type (Figure IV-9) de nos matériaux lors d'un essai de compression à vitesse constante, trois zones de déformation peuvent être définies:

- 1 - zone élastique,
- 2 - zone préplastique,
- 3 - zone d'écoulement plastique.

La **zone élastique** est caractérisée par une déformation du matériau proportionnelle à la contrainte (loi de Hooke). Cette déformation est le résultat de distorsions élastiques des liaisons. Elle est homogène et entièrement recouvrable après décharge.

Lorsque la contrainte dépasse la limite élastique σ_E , le matériau ne peut plus l'accommoder par une simple déformation élastique homogène: il y a formation de germes de cisaillement. Ces défauts ont été modélisés comme des doubles décrochements le long des chaînes macromoléculaires, aux endroits où elles disposent du plus grand volume libre. C'est le stade de nucléation des défauts plastiques caractérisant la **zone préplastique**.

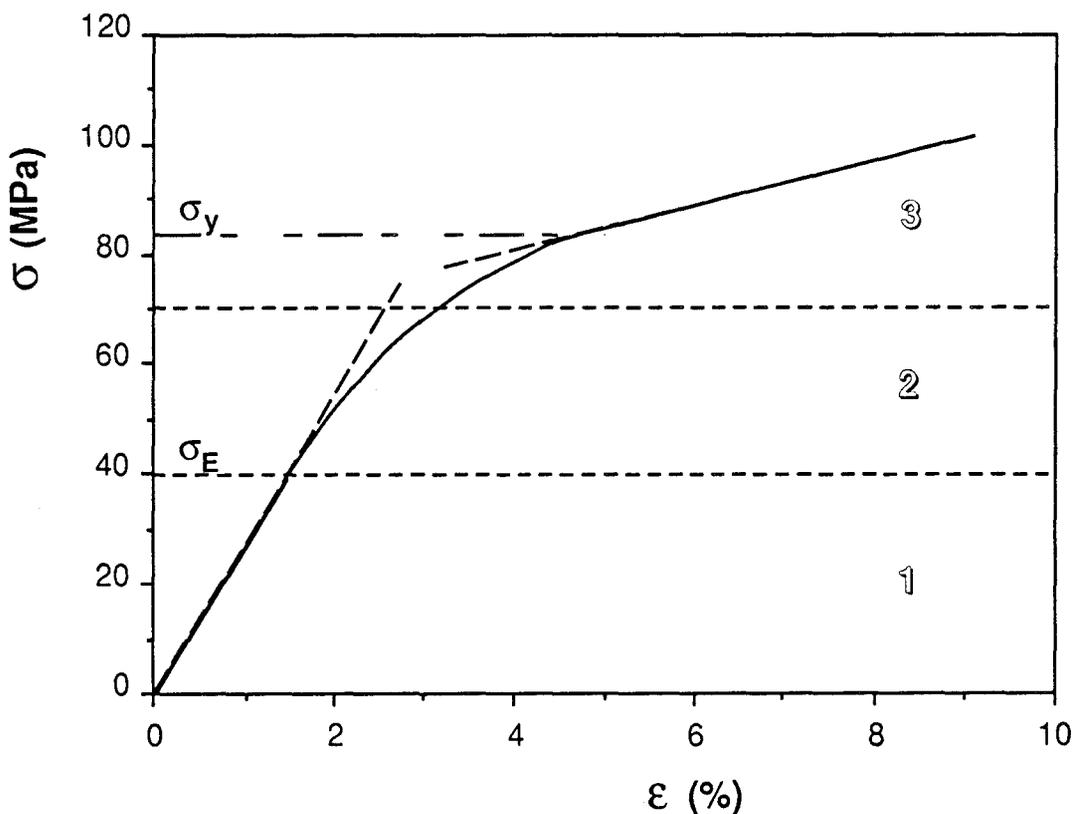


Figure IV-9: courbe de déformation type

Les défauts ainsi créés engendrent un champ de contrainte interne σ_i qui s'oppose à la nucléation de nouveaux germes. Cette contrainte est fonction essentiellement de la déformation plastique ε_p et, tout comme le module de cisaillement μ , dépend⁶⁹ très faiblement de la température T . Plus le nombre de défauts augmente, plus σ_i croît. A partir d'un certain moment, il sera alors énergétiquement plus favorable de propager le défaut que d'en créer dans des zones de densité et de stabilité croissantes. C'est le stade de propagation des défauts caractérisant la **zone d'écoulement plastique**.

La propagation des défauts nécessite localement le franchissement d'obstacles (enchevêtrements, rigidité des chaînes, noeuds de réticulation...). Elle est fortement activée thermiquement. La propagation de microzones cisillées conduit, après coalescence, à la formation de bandes de cisaillement diffuses et par interaction entre ces bandes, au durcissement structural du matériau, à l'endommagement et à la rupture.

Pour traduire la dualité entre germination et propagation, la contrainte appliquée au matériau σ_a est exprimée par la relation suivante:

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

Le terme σ^* , appelé contrainte effective, reflète la dépendance en température et en vitesse de sollicitation du franchissement activé d'un obstacle par les défauts.

Dans le stade où la germination prédomine, la résistance d'un matériau à se déformer plastiquement est caractérisée^{76,77} par le taux de consolidation plastique K . Ce paramètre traduit l'accroissement de la contrainte interne au cours de la déformation plastique.

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

K est inversement proportionnel au nombre de défauts créés par unité de contrainte dans le stade préplastique. Ce paramètre constitue une sonde sensible

de la réponse de la mésostructure du matériau lors du développement de la plasticité.

La détermination expérimentale de K se fait par une méthode de relaxations successives qui s'avère parfois être assez délicate. C'est pourquoi Francois et Melot^{64,78} ont introduit un nouveau paramètre K' donné par la relation suivante:

$$K' = \left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial \varepsilon_p} \right)_{\varepsilon_i}$$

K' mesure l'incrément de contrainte appliquée par unité de déformation non élastique à vitesse de déformation totale constante. Ce paramètre peut être facilement obtenu à partir de la courbe contrainte - déformation d'un essai de compression à vitesse de déformation imposée.

Il a été montré récemment que K et K' classent de façon identique différents matériaux suivant leur aptitude à se déformer plastiquement^{64,79}.

IV - 2.2 Paramètres mécaniques issus de la courbe $\sigma=f(\epsilon)$

La figure IV-10 présente les courbes de déformation de nos matériaux lors d'une compression à vitesse imposée. Trois paramètres importants ont pu être déterminés par cet essai :

- le module élastique M qui représente la pente de la courbe contrainte - déformation dans le régime linéaire,
- le facteur de consolidation plastique ou plutôt son homologue K' ,
- la contrainte au seuil d'écoulement plastique σ_y .

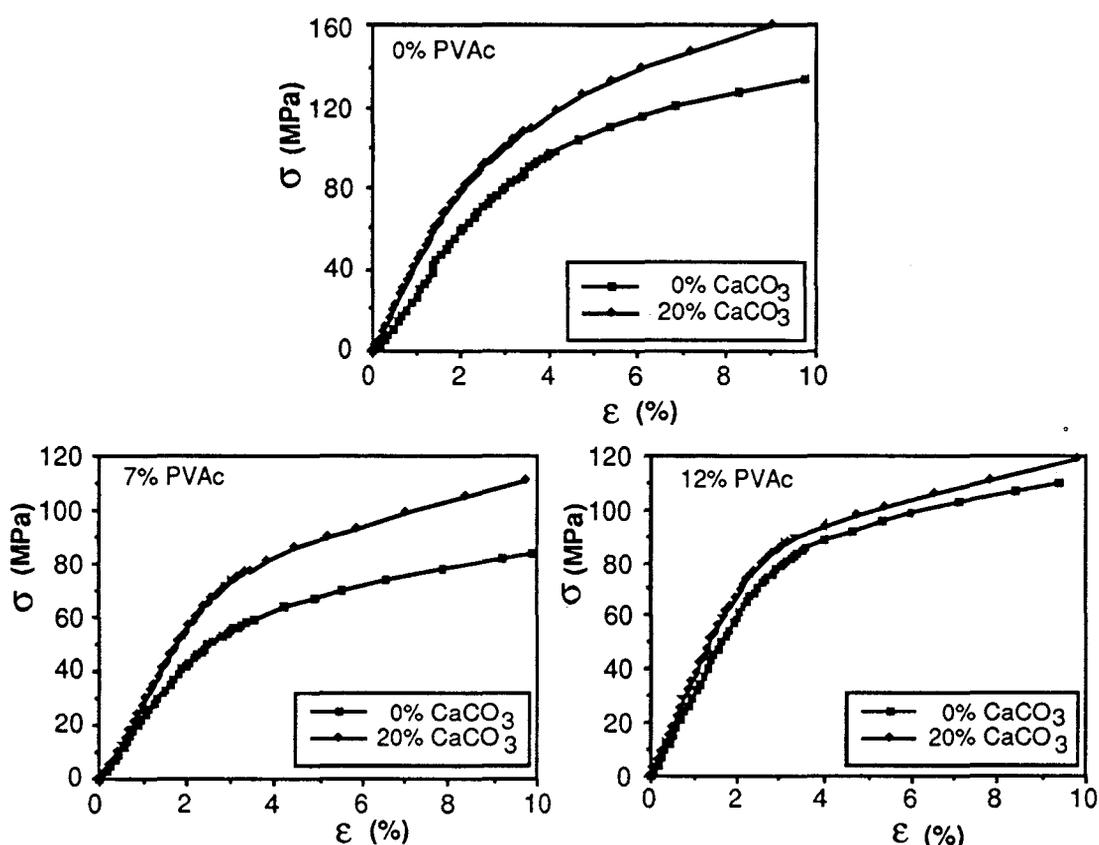


Figure IV-10: Influence des teneurs en additif et en charges sur les courbes de déformation

Le choix de la contrainte au seuil d'écoulement sur la courbe $\sigma=f(\epsilon)$ est parfois assez délicat. Il a été montré⁸⁰ qu'à l'écoulement plastique, le paramètre traduisant la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte devient constant. Ce paramètre a la dimension d'un volume et est appelé volume expérimental V_{exp} . La contrainte au seuil d'écoulement est alors choisie au point de la courbe contrainte-déformation où V_{exp} se stabilise.

Ceci est relativement bien vérifié pour les matériaux ne présentant pas de consolidation plastique (Figure IV-11-a).

Pour ceux développant au contraire une forte consolidation plastique, le volume expérimental décroît en fonction de la déformation. Le seuil d'écoulement a alors été choisi^{79,80} comme étant la contrainte à partir de laquelle le volume devient une fonction linéaire de la déformation (Figure IV-11-b). Cette valeur correspond également au point d'inflexion sur les courbes contrainte - déformation.

Les matériaux de cette étude sont sujets à un fort durcissement sans que les courbes de déformation correspondantes n'aient de point d'inflexion marqué. Cependant pour rester cohérent avec les remarques précédentes, nous avons choisi comme seuil d'écoulement plastique la contrainte à partir de laquelle la courbe $\sigma=f(\varepsilon)$ devient linéaire (Figure IV-9).

Il faut noter que les essais étant réalisés à température ambiante, le paramètre V_{exp} ne peut être associé à la notion de volume d'activation au sens thermodynamique ainsi que l'ont montré les travaux de D.Melot⁶⁴ sur ces réseaux. V_{exp} constitue un simple paramètre opérationnel non commenté par la suite.

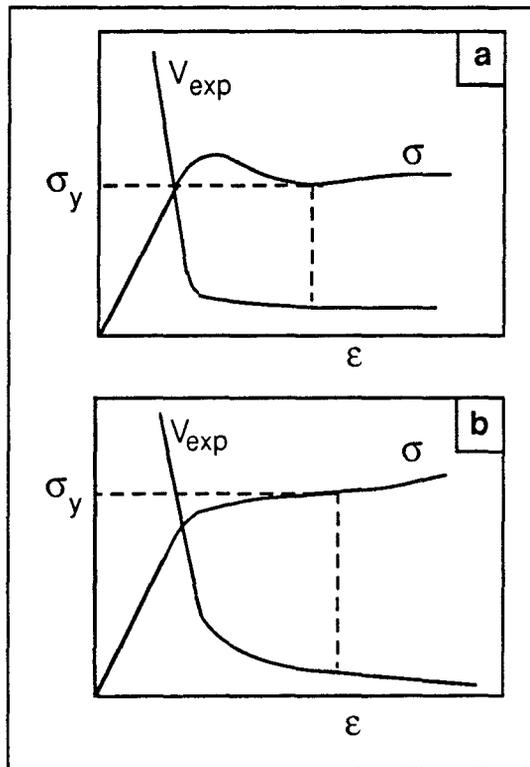


Figure IV-11: Méthode de mesure de la contrainte au seuil d'écoulement plastique

IV - 2.3 Stade élastique

L'influence de la teneur en additif sur le module élastique a été étudiée pour deux séries de formulations différentes, l'une ne comprenant pas de charge minérale, l'autre comprenant 20% de carbonate de calcium (Figure IV-12).

Le composite présente classiquement un module élastique beaucoup plus élevé que celui de la matrice (UP+PVAc).

Dans un premier temps, pour ces deux systèmes, une augmentation de la teneur en PVAc diminue le module. Cet effet est particulièrement marqué pour le système chargé. Ensuite, à partir de 7% pour un mélange formulé sans charge, et de 6% pour un mélange formulé avec 20% de carbonate de calcium, le module croît avec la teneur en PVAc.

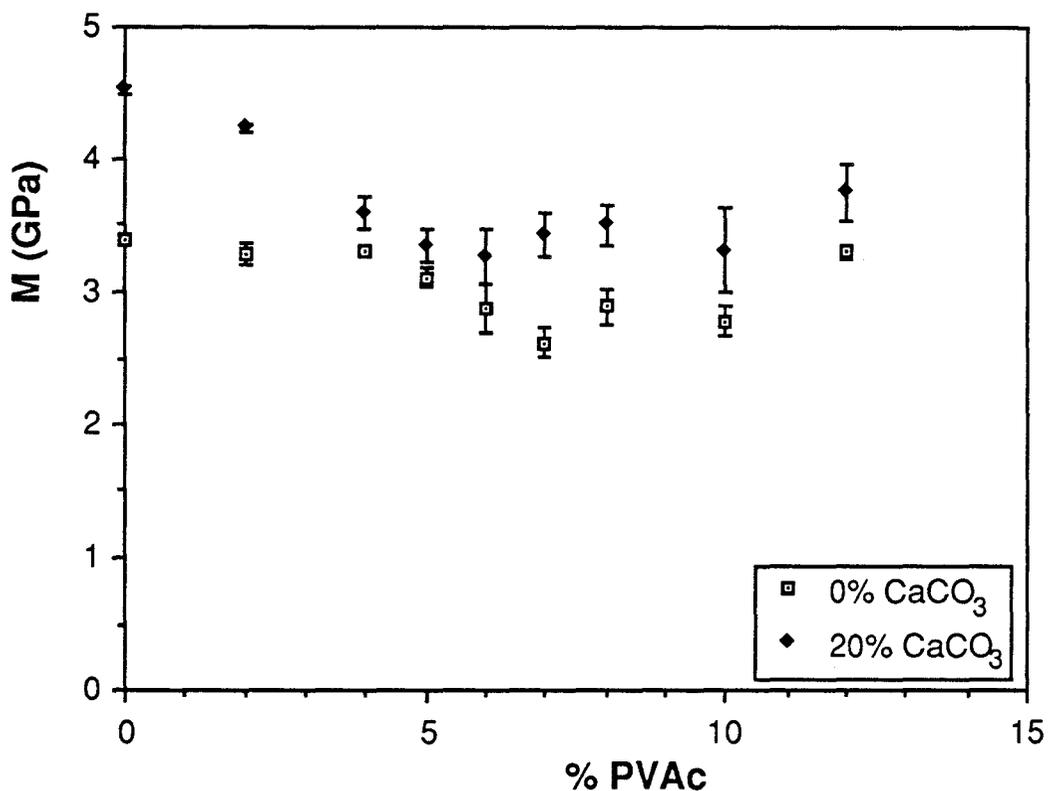


Figure IV-12: Evolution du module de compression en fonction de la teneur en additif

Plusieurs auteurs se sont intéressés au comportement élastique de résines polyester en présence d'un additif anti-retrait. Bucknall⁴⁶ montre que le module de Young décroît de façon linéaire avec la teneur en additif selon une loi des mélanges, ceci pour une gamme de PVAc variant de 0 à 16%. Nous ne pouvons

confirmer ce résultat puisque nous observons successivement une diminution puis une augmentation du module avec la teneur en additif. Nos travaux concordent cependant avec d'autres études^{41,81} montrant qu'une formulation low profile est caractérisée par une chute des modules de flexion et de traction importante et en proportion supérieure à celle déduite d'une loi des mélanges.

IV - 2.4 Stade préplastique

L'étude du domaine préplastique d'un matériau cavité implique de s'assurer que les évolutions observées dans la zone correspondante de la courbe contrainte-déformation ne traduisent pas un mécanisme d'endommagement. Dans ce but, il a été vérifié que le matériau présente une excellente constance des propriétés élastiques et non élastiques pour des essais de déformation successifs stoppés à des taux de déformation non élastique croissants (ϵ_p : 0,1%->0,2%->0,5%->1%->écoulement).

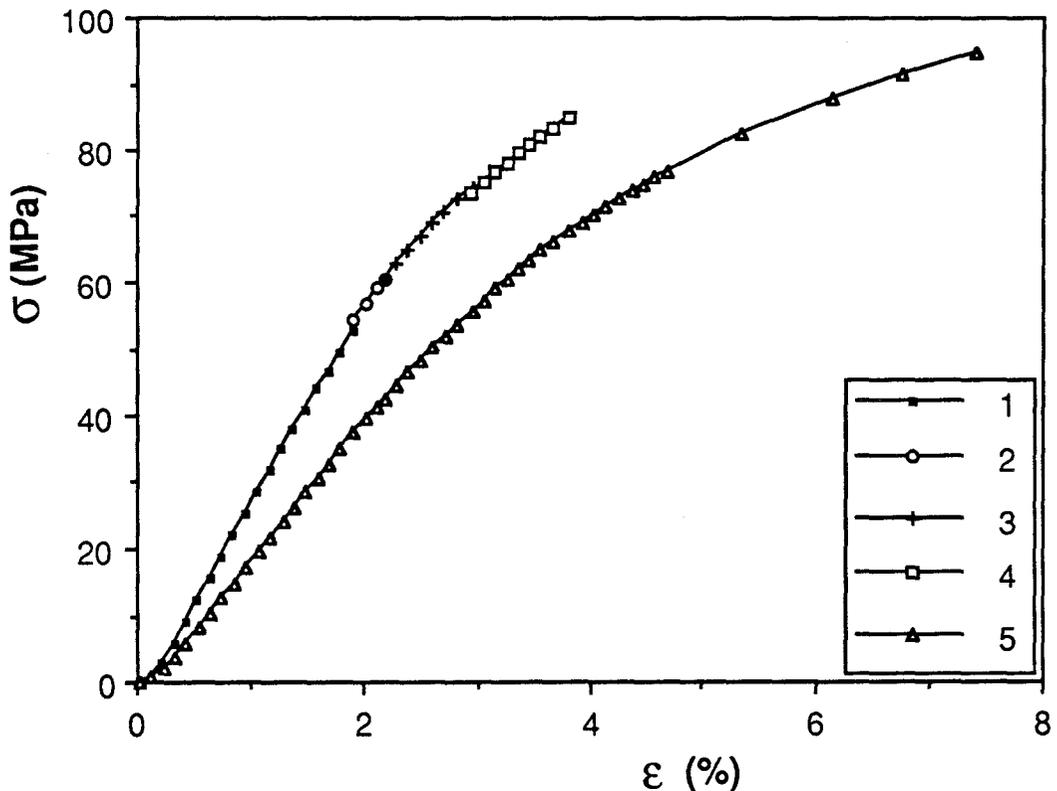


Figure IV-13: Essais de déformation successifs stoppés pour une valeur de ϵ_p de: 1:0,1% - 2:0,2% - 3:0,5% - 4:1% - 5-écoulement

Cependant, au delà d'un certain nombre d'essais successifs, est parfois constatée une dégradation importante des propriétés mécaniques marquée par

une chute du module élastique et de la contrainte au seuil d'écoulement plastique de plus de 10%. Ce phénomène, observé pour des formulations comprenant au minimum 5% d'additif anti-retrait, est attribué à une coalescence des vides par cisaillement. Néanmoins, les courbes obtenues jusqu'au voisinage du seuil d'écoulement reflètent la stabilité de la microstructure et justifient ainsi la validité de l'analyse préplastique.

La présence d'un additif anti-retrait ou/et de charges minérales modifie le comportement mécanique de nos matériaux dans le stade préplastique de la déformation (Figure IV-14). Les valeurs de K' sont données pour un taux de déformation plastique de 0,15%.

La décroissance sensiblement linéaire de K' en fonction de la teneur en additif traduit un amorçage progressivement plus aisé de la plasticité aux faibles teneurs en PVAc.

La comparaison des valeurs du taux de consolidation plastique indique également que la présence de 20% de carbonate de calcium bloque la plasticité des réseaux formulés avec 0 et 2% de PVAc. A partir d'une teneur en PVAc de 4%, la présence de charges ne modifie pas de façon significative l'aptitude à la déformation plastique de ces matériaux.

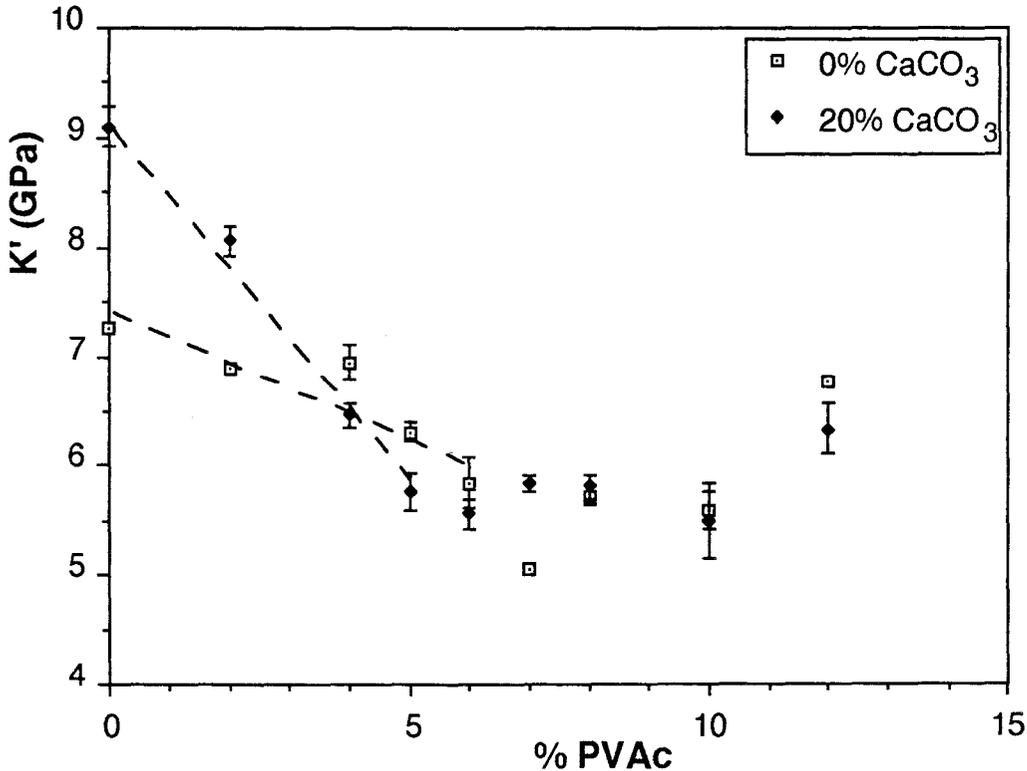


Figure IV-14: Evolution du taux de consolidation plastique en fonction de la teneur en additif

IV - 2.5 Comportement au seuil d'écoulement

Les systèmes chargés sont caractérisés par une contrainte au seuil d'écoulement plastique environ 10% plus élevée que celle de la matrice (Figure IV-15).

La présence de PVAc diminue σ_y ce qui est en bon accord avec les résultats tirés de la littérature^{41,45,66}. Cependant, les travaux de Bucknall⁴⁵ et coll. sur le comportement en traction à vitesse imposée ne peuvent être comparés à nos résultats. En effet, ces auteurs ont réalisé leurs essais à une température de 80°C, température à laquelle le PVAc est à l'état caoutchoutique. Ils mettent ainsi en évidence vers 8% de PVAc une chute marquée de la résistance à la traction (Figure IV-16). Cette transition est associée au passage d'une phase dispersée à une structure cocontinue où l'élément de moindre résistance, c'est à dire le caoutchouc forme la matrice.

Les résultats obtenus ici en compression à température ambiante traduisent plutôt une décroissance continue de la contrainte au seuil jusqu'à l'obtention d'une structure optimale en terme de germination de la plasticité, la phase PVAc cavitée constituant les sites de concentration de contrainte.

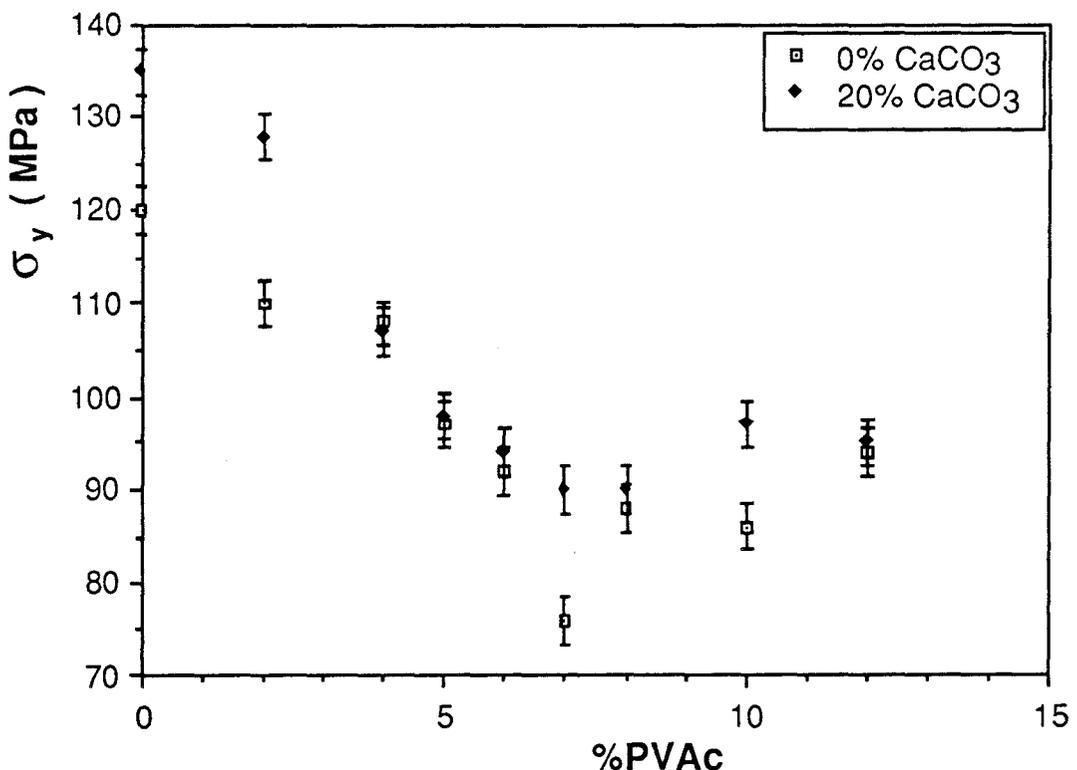


Figure IV-15: Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement plastique en fonction de la teneur en additif

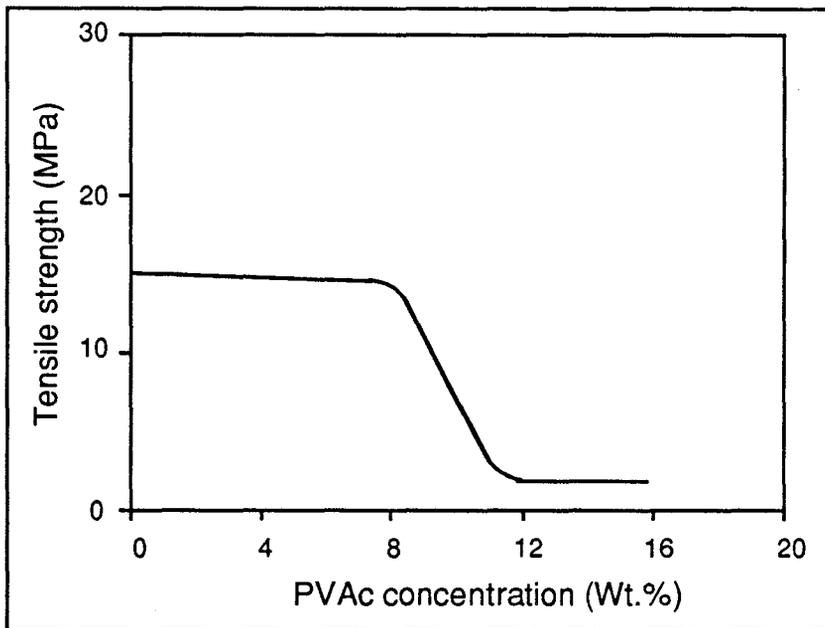


Figure IV-16: Influence du PVAc sur la contrainte de rupture en traction à 80°C (d'après Bucknall et coll.)

IV - 3 ETUDE DE L'ENDOMMAGEMENT

IV - 3.1 Mécanique de la rupture

La mécanique de la rupture est un outil de description quantitatif des phénomènes de rupture. Elle est couramment utilisée pour l'étude des structures métalliques et s'emploie également depuis quelques années dans le domaine des composites et des polymères. Elle est généralement appliquée aux corps élastiques et isotropes, on parle alors de mécanique élastique linéaire de la rupture. La M.L.E.R. permet de prédire les conditions critiques d'instabilité d'une structure fissurée de géométrie donnée. Elle peut être abordée de deux façons différentes:

- une approche énergétique (Théorie de Griffith),
- une approche mécanique (Théorie d'Irwin).

- Approche énergétique

Griffith a montré que l'introduction d'une fissure dans un matériau sous contrainte libère de l'énergie élastique. La propagation d'une fissure implique la création d'une nouvelle surface libre et donc également relaxation d'une certaine quantité d'énergie élastique. Si cette énergie est supérieure au travail nécessaire pour créer cette surface, la fissure se propage. G représente le taux de restitution d'énergie élastique. Lorsque G est supérieur à une valeur critique G_c intrinsèque au matériau, il y a fissuration.

G dépend des contraintes appliquées et des dimensions de la fissure. Dans le cas simple (Figure IV-17) d'une éprouvette infinie contenant une fissure de longueur $2a$ et soumise à une contrainte uniaxiale σ , G est donné par les relations suivantes:

$$G = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} \quad \text{en contrainte plane}$$

$$G = \frac{\sigma^2 \pi a (1 - \nu^2)}{E} \quad \text{en déformation plane}$$

avec ν , coefficient de poisson et E module de Young.

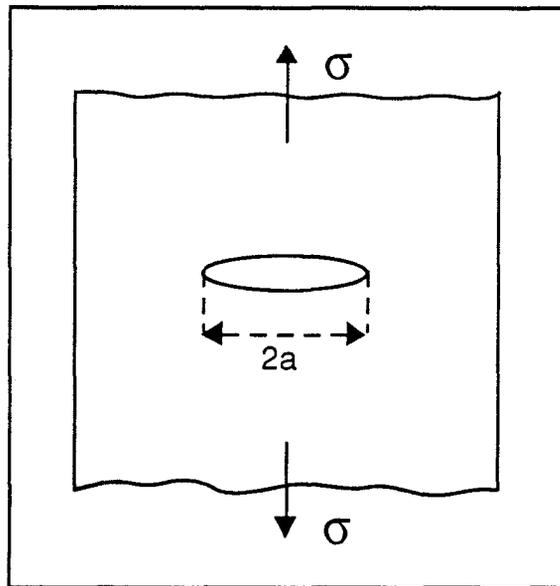


Figure IV-17: Modèle de la plaque infinie contenant une fissure elliptique

- Approche mécanique

Tout défaut présent dans une pièce perturbe le champ de contraintes élastiques: il engendre une concentration de contraintes qui sera d'autant plus forte que le rayon de courbure du défaut sera petit. La théorie de l'élasticité permet de calculer la répartition des contraintes en tête d'une fissure. Considérons une fissure de longueur $2a$, le champ de contrainte dans le plan de la fissure, en un point de coordonnées polaires (r, θ) par rapport à l'extrémité de la fissure, est le suivant:

$$\sigma_{11} = \frac{KF_{11}(\theta)}{\sqrt{2\pi r}}$$

$$\sigma_{22} = \frac{KF_{22}(\theta)}{\sqrt{2\pi r}}$$

$$\sigma_{12} = \frac{KF_{12}(\theta)}{\sqrt{2\pi r}}$$

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

K est appelé le facteur d'intensité de contrainte d'Irwin. Il dépend du chargement, de la longueur de la fissure et d'un facteur de forme Y . Les valeurs de Y ont été déterminées par Williams⁸² pour les essais usuels.

Dans le cas particulier d'une plaque infinie (Figure IV-17) comportant une fissure de longueur $2a$ et soumise à un champ de contrainte uniaxial σ , le facteur d'intensité de contrainte est donné par la relation suivante:

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

Le critère de rupture est alors défini par le facteur d'intensité de contrainte critique K_C appelé également ténacité. Lorsque K est supérieur à K_C , la fissure s'amorce et se propage de façon catastrophique. Ce paramètre représente la résistance à amorcer une fissure. C'est une valeur théoriquement intrinsèque au matériau.

Les paramètres G et K prennent les indices I, II et III suivant le mode d'ouverture de la fissure (Figure IV-18). Le mode I correspond à une ouverture en tension alors que les modes II et III correspondent à des ouvertures par cisaillement.

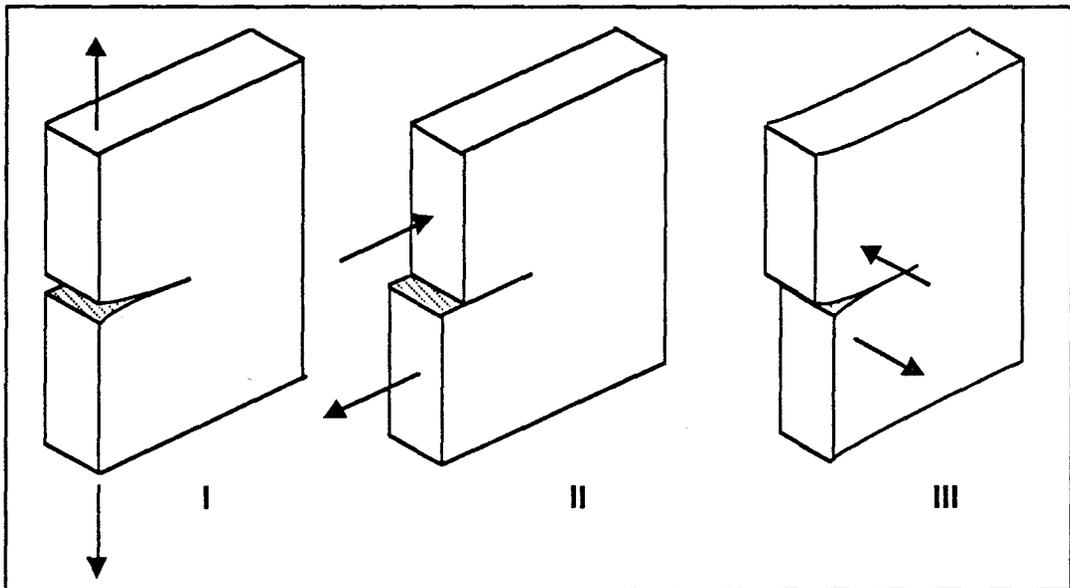


Figure IV-18: Modes d'ouverture d'une fissure

Les critères énergétique et mécanique peuvent être reliés entre eux. En effet, G est une fonction de l'énergie élastique emmagasinée, elle dépend donc des contraintes engendrées autour de la fissure et donc également de K . En mode I, ces relations sont les suivantes:

$$G_I E = K_I^2 \quad \text{en contrainte plane}$$

$$G_I E = K_I^2 (1 - \nu^2) \quad \text{en déformation plane}$$

Toutes les formules citées précédemment dépendent de l'état des champs de contrainte et de déformation. Nous allons rappeler brièvement ci-dessous les caractéristiques d'un état de contrainte plane ou de déformation plane.

- cas de la contrainte plane

Les cas de contraintes planes se rencontrent essentiellement dans les plaques minces et sur la surface libre des échantillons. Dans ce type de chargement, la déformation plastique n'est pas confinée latéralement et se développe par glissement le long de plans inclinés à 45°. Elle se manifeste parfois par l'apparition de lèvres de cisaillement pour certains matériaux ductiles.

- cas de la déformation plane

Les cas de déformations planes se rencontrent dans les plaques épaisses. Contrairement aux contraintes planes, la zone déformée plastiquement en fond de fissure ne peut déboucher librement à la surface de l'échantillon, elle reste confinée dans un milieu élastique qui se déforme peu. Le champ de contrainte en fond de fissure est triaxial. La ténacité est plus faible en déformation plane qu'en contrainte plane.

C'est donc, entre autres, de l'épaisseur des éprouvettes utilisées que dépendront les états de contrainte et de déformation en fond de fissure. La figure IV-19 décrit l'évolution de la zone plastique en fonction de l'épaisseur. Au centre de l'éprouvette règne un état de déformation plane alors que sur les bords prédomine un état de contrainte plane. Comme nous l'avons indiqué précédemment, cette différence de taille de zone plastique joue sur la valeur de la ténacité. Cet effet est schématisé par la figure IV-20 qui donne la variation du facteur d'intensité de contrainte (les indices 1 et 2 sont attribués respectivement à la déformation plane et à la contrainte plane) en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette.

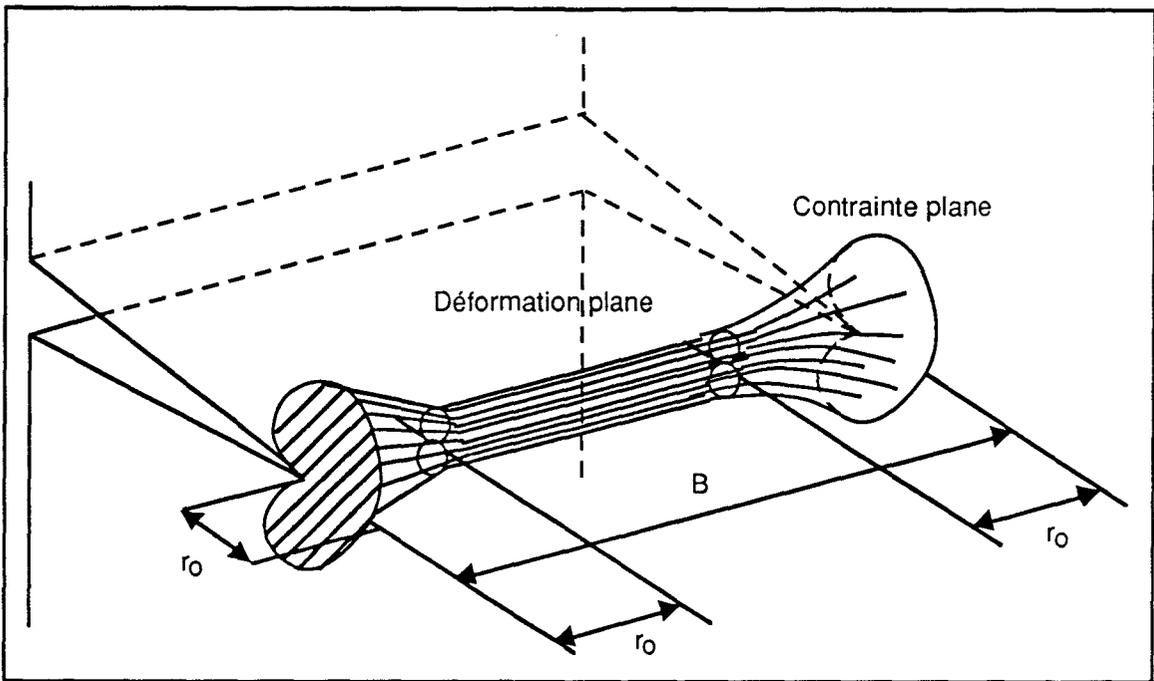


Figure IV-19 Répartition de la zone plastique en fond de fissure

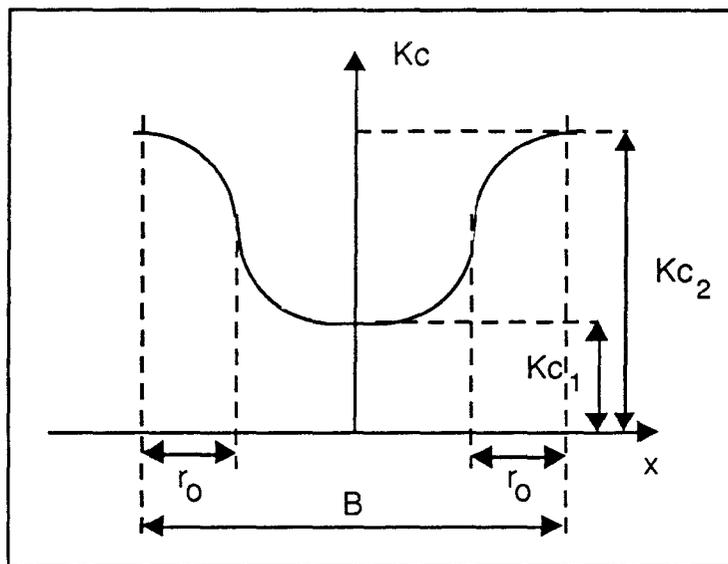


Figure IV-20: Influence de l'épaisseur de l'éprouvette sur K_c

Pour déterminer une valeur correcte de la ténacité, il est donc recommandé de se placer dans un état de déformation plane: la limite inférieure de la résistance du matériau sera alors obtenue. De plus, la ténacité des plaques minces, sujettes aux états de contrainte plane, est en général fonction de leur épaisseur et ne représente plus une valeur intrinsèque du matériau.

Les autres dimensions des éprouvettes ont également une grande importance puisqu'elles conditionnent la taille de la zone plastique.

En règle générale, la mécanique linéaire élastique de la rupture s'applique d'autant mieux que les zones déformées plastiquement sont plus petites. Les critères de rupture classiques ne sont plus valables lorsque la déformation plastique est étendue à toute la pièce. Il faut alors utiliser un autre formalisme (intégrale J) introduit par Rice⁸³.

Le Groupe Européen de la Fracture a émis des recommandations concernant la géométrie des éprouvettes de flexion entaillées (Figure IV-21) utilisées pour le calcul de K_{Ic} :

$$B, a, (W - a) > 2,5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2$$

$$\text{avec } 4B > W \geq 2B$$

Ces normes nous assurent que la zone déformée plastiquement reste suffisamment confinée pour se trouver dans un état de déformation plane.

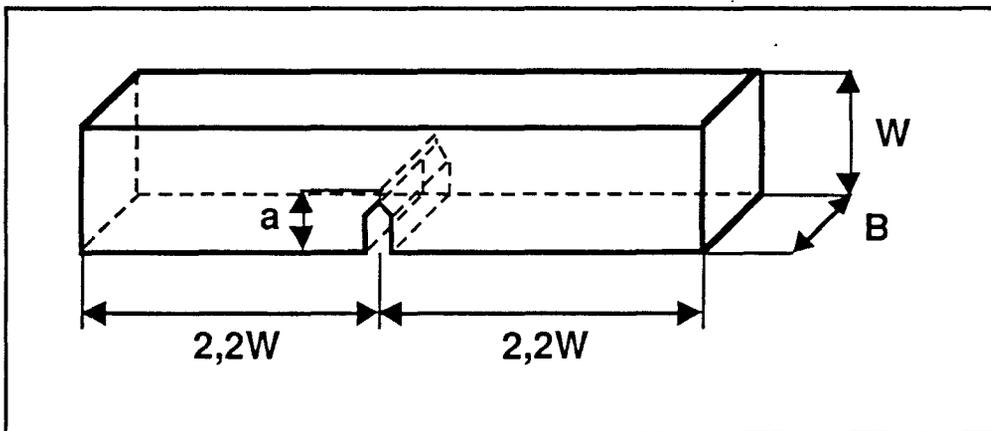


Figure IV-21: Géométrie des éprouvettes de flexion entaillées

IV - 3.2 Résultats expérimentaux

La géométrie des éprouvettes utilisées dans cette étude est celle recommandée par le Groupe Européen de la Fracture. Une pré-entaille a été effectuée à l'aide d'une scie Isomet. L'amorce a ensuite été réalisée avec une lame de rasoir.

Ces essais ont été exécutés en flexion trois points à une vitesse de déplacement constante et égale à $50 \mu\text{m.mn}^{-1}$. Dans ce mode de sollicitation, la contrainte appliquée vaut:

$$\sigma = \frac{3PS}{2BW^2}$$

où P représente la charge et S la longueur entre appuis.

alors:

$$K_{Ic} = Y\sigma_c\sqrt{a}$$

La contrainte critique d'amorçage est prise au point de non linéarité de la courbe contrainte-déformation, ce qui correspond souvent à la contrainte maximale étant donnée la fragilité de nos matériaux. Les longueurs d'entailles ont été mesurées par microscopie optique.

Pour vérifier le critère défini par le Groupe Européen de la Fracture, nous prenons comme valeur de σ_y la valeur minimale des contraintes d'écoulement obtenues lors des essais de compression, et pour K_{Ic} , la valeur maximale de nos essais de flexion trois-points. Ce calcul donne une épaisseur minimale de 0,25 mm. Les épaisseurs de nos éprouvettes sont de l'ordre de 3 mm et donc nettement supérieures à cette valeur critique. Nous sommes donc assurés d'une sollicitation en déformation plane et de la validité des mesures de ténacité.

Nous avons également calculé les valeurs de G_{Ic} en utilisant la relation suivante, valable pour un état de déformation plane:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2(1-\nu^2)}{E}$$

avec ν coefficient de poisson estimé à 0,38 et E module du matériau mesuré ici en compression.

Les allures des courbes donnant K_{Ic} (Figure IV-22) et G_{Ic} (Figure IV-23) sont sensiblement identiques: dans un premier temps, un apport de PVAc augmente la résistance du matériau, puis survient une chute qui est d'autant plus brutale que le système est chargé.

L'augmentation quasi-linéaire de la ténacité avec la teneur en additif, lorsque celle-ci reste faible, traduit l'effet de renforcement induit par la dispersion de la phase thermoplastique microcavité. Les variations inverses de K_{Ic} et K' semblent indiquer que l'accroissement de plasticité résulte en une amélioration de la ténacité, comme cela a déjà été observé⁷¹.

Pour les teneurs en additif élevées, l'effet d'endommagement l'emporte sur l'effet de renforcement.

La comparaison entre systèmes chargés et non chargés fait également apparaître une contribution notable des charges à la ténacité, vraisemblablement en terme d'ancrage des fissures.

Les évolutions globales de la ténacité en fonction de la teneur en PVAc sont similaires à celles présentées par Bucknall (Figure IV-24).

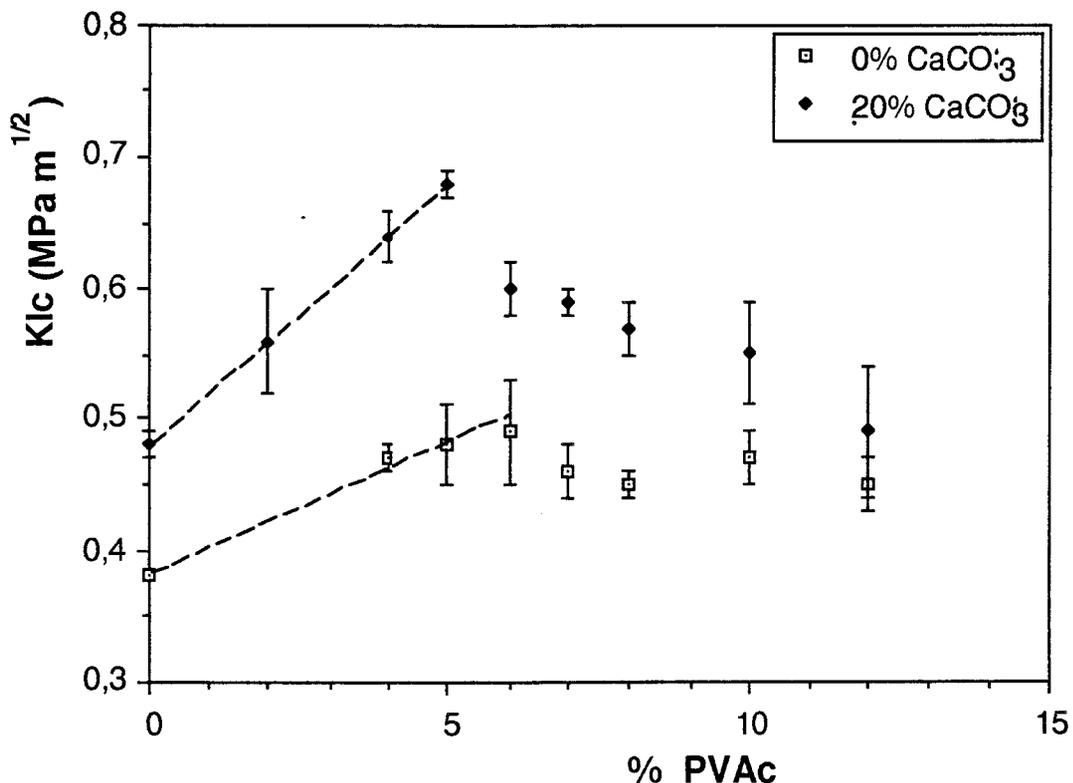


Figure IV-22: Evolution du facteur d'intensité de contrainte critique en fonction de la teneur en additif

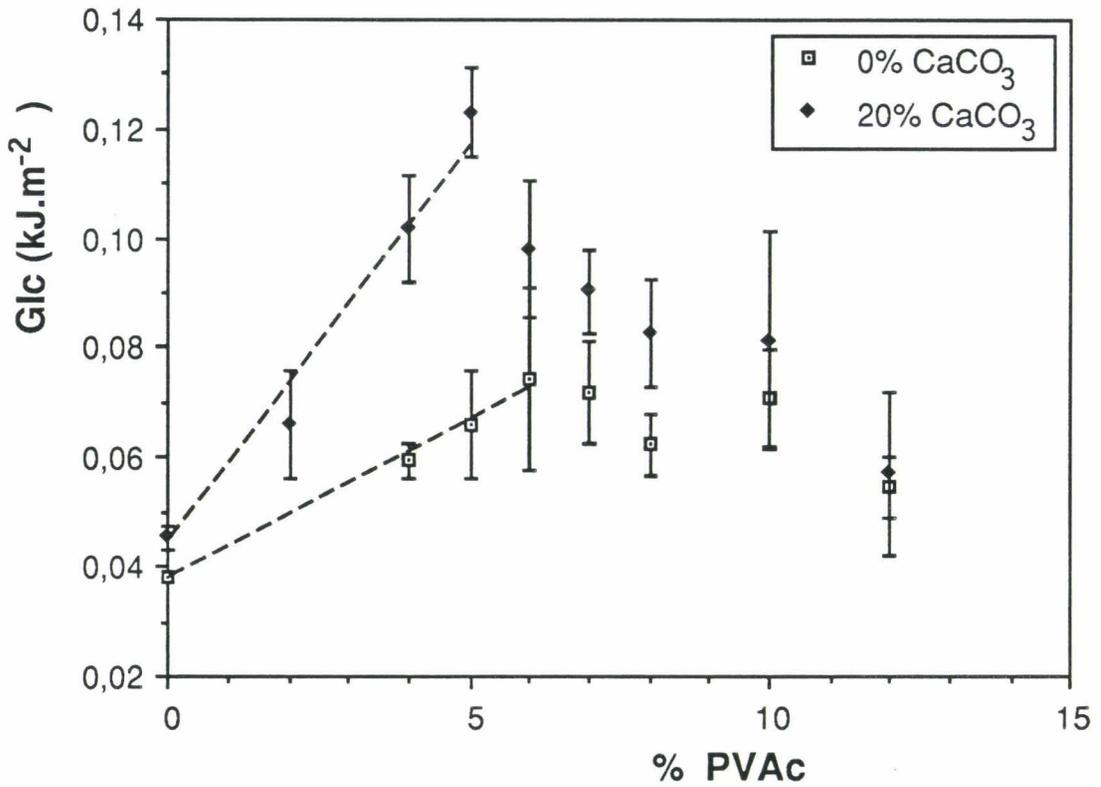


Figure IV-23: Evolution de l'énergie critique de rupture en fonction de la teneur en additif

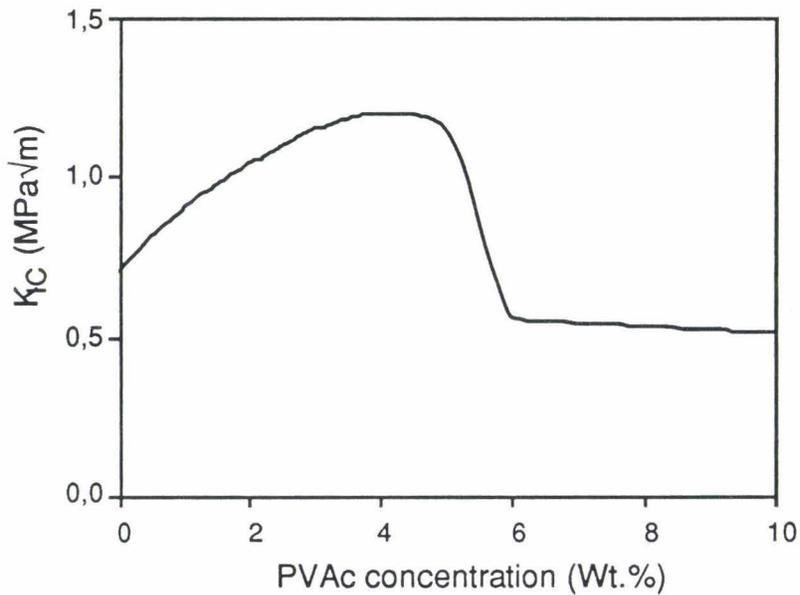


Figure IV-24: Relation entre la ténacité et la teneur en PVAc (d'après Bucknall et coll.)

IV - 4 DISCUSSION

De manière générale, l'évolution avec la teneur en PVAc des propriétés mécaniques non élastiques apparaît plus marquée en présence de charges. La tendance de variation est cependant similaire à celle observée sur le système non chargé. Une difficulté majeure dans la description de cette évolution réside dans le couplage de phénomènes de plasticité à des stades d'endommagement. Si les contributions respectives de ces deux mécanismes ne sont pas identifiables expérimentalement, il est néanmoins raisonnable de considérer que la plasticité joue un rôle prépondérant aux faibles teneurs en additif, alors que l'endommagement l'emporte par la suite.

La confrontation des figures IV-14, 15 et 22 à la figure III-13 qui fournit une indication précise de la distribution des tailles de vides, indique clairement que le rôle renforçateur est attribuable aux cavités de faible dimension, leur coalescence aux taux élevés ayant visiblement un effet néfaste. Décroissance notable de K' , chute de σ_y et augmentation linéaire de K_{Ic} (pour les teneurs inférieures à 7% et 5% respectivement pour les systèmes non chargés et chargés) en sont les manifestations évidentes.

Tant dans les systèmes chargés que non chargés, les propriétés mécaniques optimales sont associées à un nombre de petites cavités maximal. D'après l'analyse morphologique, ceci implique de se placer immédiatement avant la concentration singulière ou avant l'apparition du plateau ($X_{CaCO_3} \geq 20\%$). Un tel choix présente un bon compromis entre bonne tenue mécanique et compensation de retrait acceptable.

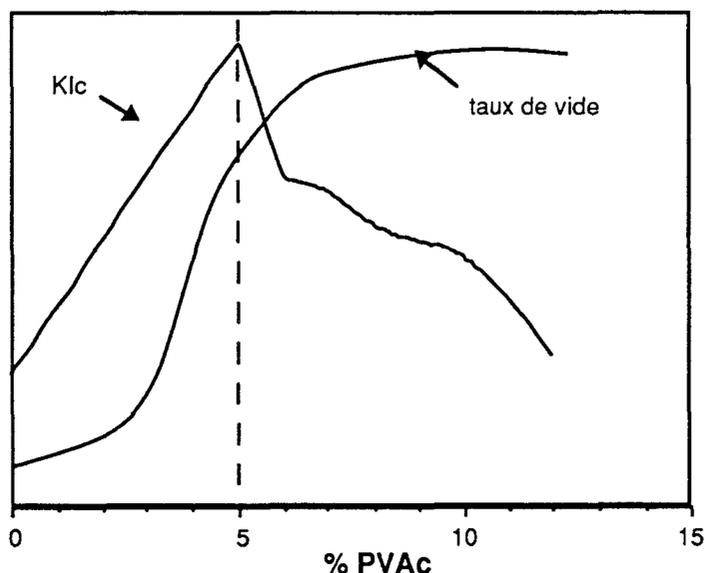


Figure IV-25: Corrélation entre mesures de K_{Ic} et taux de vide

**SUR L'ORIGINE DU PHENOMENE DE
COMPENSATION DE RETRAIT**

SUR L'ORIGINE DU PHENOMENE DE COMPENSATION DE RETRAIT

<u>V - 1 FACTEURS NECESSAIRES POUR L'ELABORATION D'UN</u>	
MODELE.....	110
<u>V - 2 ELABORATION D'UN MODELE.....</u>	115
V - 2.1 Analyse de l'état de contraintes	116
a - Pression de moulage.....	116
b - Contraintes thermiques.....	116
c - Contraintes de retrait.....	116
V - 2.2 Formulation analytique.....	119
a - Pression de moulage.....	119
b - Contraintes thermiques.....	120
c - Contraintes de retrait.....	123
V - 2.3 Applications aux réseaux cavités	123
<u>V - 3 PHASE DE REFROIDISSEMENT.....</u>	125
<u>V - 4 CRITERE DE CAVITATION.....</u>	126
V - 4.1 Cavitation dans un élastomère: Théorie de Gent	126
V - 4.2 Cavitation dans un élastomère: Théorie de Bucknall	127
V - 4.3 Applications aux réseaux cavités	129
<u>V - 5 APPROCHE QUALITATIVE DE L'INFLUENCE DES</u>	
<u>PARAMETRES D'ELABORATION DU MATERIAU.....</u>	133
V - 5.1 Effet de la température	133
V - 5.2 Effet de la pression.....	133
V - 5.3 Effet des charges	134
<u>V - 6 LIMITES DU MODELE DE CAVITATION.....</u>	134

L'objectif de ce chapitre est de contribuer à une meilleure compréhension du phénomène de cavitation. L'étude présentée au chapitre III par microscopie électronique en transmission établit que les microvides responsables de la compensation de retrait apparaissent systématiquement au sein de la phase thermoplastique. Outre l'absence de vides au sein de la résine, il n'est pas observé de décohésion de l'interface additif - réseau polyester.

Les travaux de la littérature s'accordent à reconnaître le développement de tensions internes dans le matériau, tensions dont l'action conduira à la cavitation de la phase de moindre résistance, le PVAc. Aucune tentative de quantification de ces effets n'est cependant proposée.

La mise en place d'une telle démarche requiert tout d'abord d'identifier les stades d'évolution du système: séparation de phase, macrogélification, cavitation. Il convient ensuite d'adopter une représentation simplifiée des morphologies complexes observées, et dans cette représentation, de déterminer les différentes contributions à l'état de contraintes local. Ces divers éléments sont évalués séparément dans une formulation analytique, puis superposés.

La seconde étape de la démarche s'attache à définir un critère de cavitation. Une première solution proposée par Gent est discutée brièvement. Une approche énergétique développée récemment par Bucknall et coll. pour rendre compte de la plasticité de thermoplastiques renforcés élastomères se révèle mieux adaptée à la situation présente.

La confrontation de ce modèle semi-quantitatif aux observations expérimentales est abordée en conclusion.

V - 1 FACTEURS NECESSAIRES POUR L'ELABORATION D'UN MODELE

La cuisson d'un système formulé anti-retrait est à la fois un phénomène chimique, thermodynamique et cinétique dont nous rappelons ici brièvement les différentes étapes (Figure V-1):

-dans notre cas, le système est initialement liquide et monophasé en équilibre à la température de moulage.

-au début de la réticulation, il y a formation d'espèces de forte masse moléculaire et donc simultanément augmentation de la polydispersité du mélange et diminution de la miscibilité.

-à un certain stade d'avancée de la réaction, il y a séparation de phase puis macrogélification et cavitation.

La réticulation s'accompagne d'une exothermie estimée à une dizaine de degrés (§II-3) , et d'un retrait du réseau polyester de l'ordre de 8% (§II-1.1).

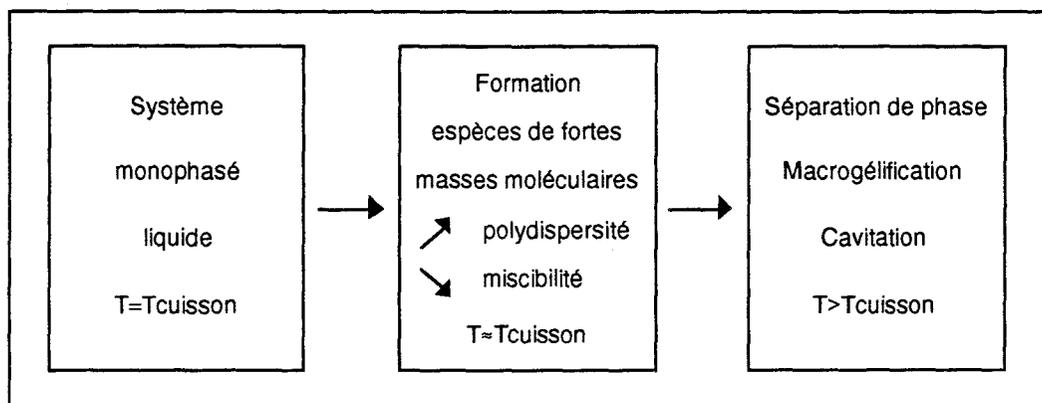


Figure V-1: Rappels concernant le mécanisme anti-retrait

La prise en compte de l'aspect cinétique de l'évolution des paramètres mécaniques et physico-chimiques du système paraît illusoire. Pour cette raison, la modélisation s'attache à décrire trois états d'avancement de la réaction dans lesquels la cavitation peut être envisagée.

Le choix des paramètres mécaniques nécessaires au calcul dans chaque état s'appuie sur des données publiées.

Les figures V-2 et V-3, tirées des travaux de Kinkelaar et Lee⁸⁴, illustrent l'évolution simultanée de G' , G'' , du taux de conversion et du retrait au cours de la réticulation d'une maléate de propylène glycol en solution dans du styrène. Les essais dynamiques ont été réalisés sur un viscoélasticimètre Rheometrics en

configuration plan - plan. Le taux de conversion est évalué par analyse enthalpique différentielle, le retrait volumique par dilatométrie. L'expansion volumique (essentiellement le fait du styrène) correspond à la mise en température des différents constituants du mélange. Dès le début de la réaction, on observe simultanément une diminution du volume et une augmentation de G' et G'' . Le gel, conventionnellement défini au moment où $G'=G''$, est atteint pour une conversion très faible de l'ordre de quelques pour-cent, difficilement mesurable en DSC. Peu après le point de gel, le module de cisaillement se stabilise à une valeur plateau de l'ordre de 5 MPa. Lee⁸⁵ distingue deux étapes dans l'évolution du retrait, l'une attribuée à la gélification, l'autre à la conversion. De façon complémentaire, Ruffier présente l'évolution simultanée de la température et du retrait au cours de la réticulation d'un mélange de même nature (Figure V-4). En accord avec Lee et coll., l'exothermie survient principalement dans la phase de retrait gouvernée par la conversion.

Dans le choix d'états caractéristiques de cette évolution, il paraît judicieux d'envisager le système au voisinage de la gélification (Etat 1), le réseau durci (Etat 3) ainsi que le réseau à un taux de conversion intermédiaire.

Les différents paramètres associés à ces états types ont été regroupés dans le tableau V-1.

Le coefficient de Poisson a été choisi égal à 0,5 pour le gel, à 0,42 pour le réseau durci.

Les modules de Young des états 1 et 3 ont été déduits respectivement de la valeur plateau de la figure V-2 et du module obtenu en compression (3,3 GPa) réajusté pour une température proche de 100°C.

Le coefficient de dilatation linéaire caractérisant le réseau durci est issu de la fiche technique de la résine.

Les paramètres caractérisant l'état 2 ont été choisis intermédiaires aux états extrêmes.

	E (MPa)	ν	α (linéaire)
UP - Etat 1	15	0,5	—
UP - Etat 2	500	0,45	—
UP - Etat 3	2500	0,42	$8 \cdot 10^{-5}$

Tableau V-1: Paramètres caractérisant les différentes phases en présence

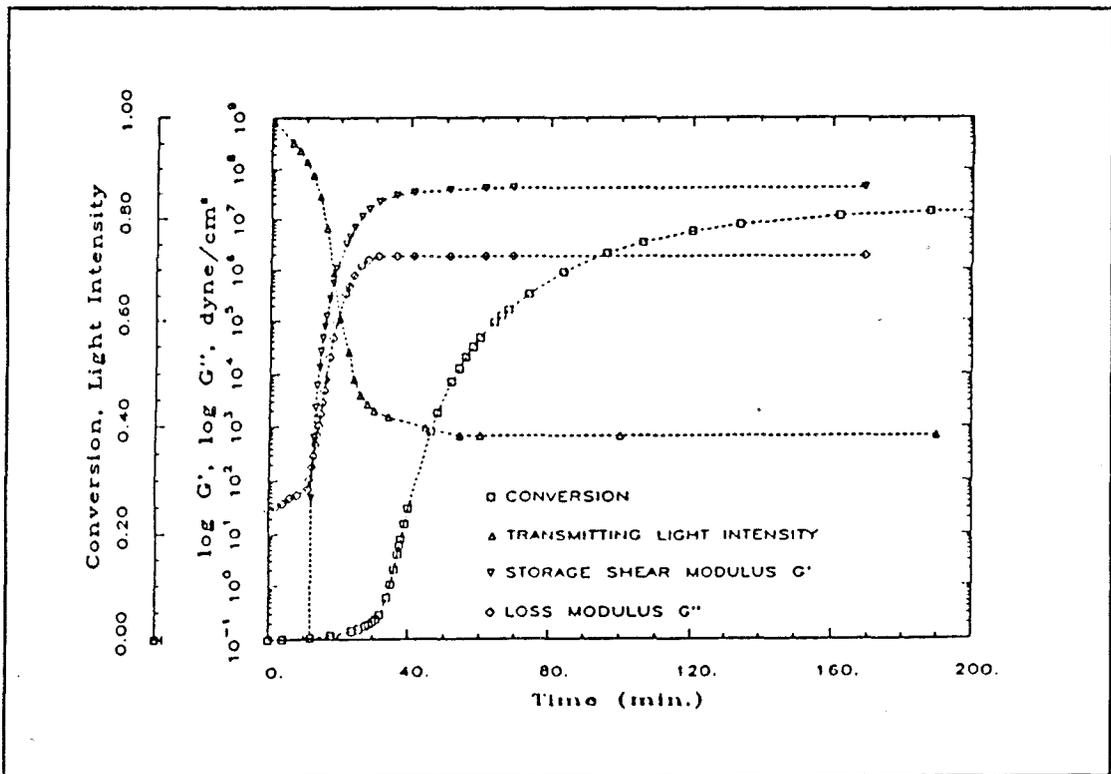


Figure V-2: Evolution de la conversion, de G' , de G'' et de l'opacité lors de la réticulation (MR=2, 15% PVAc 80°C) (d'après L.J.Lee et Coll.)

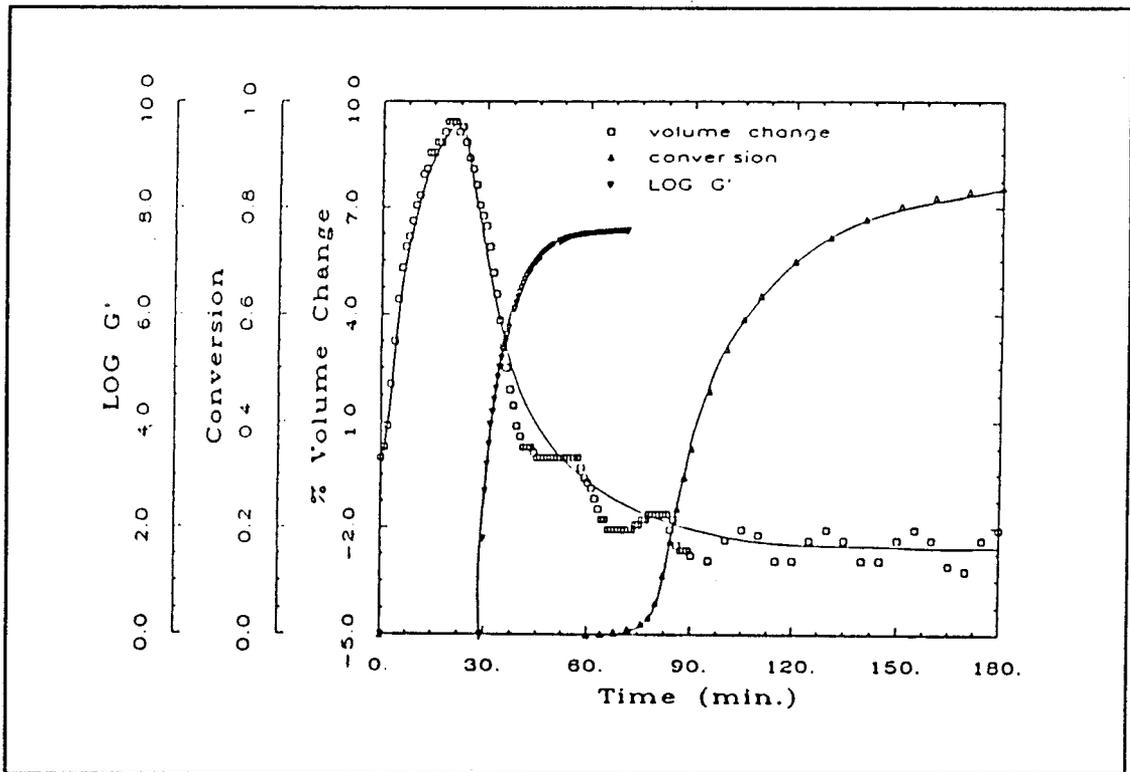


Figure V-3: Interactions entre gélification, conversion et retrait (15% PVAc, 80°C) (d'après L.J. Lee et Coll.)

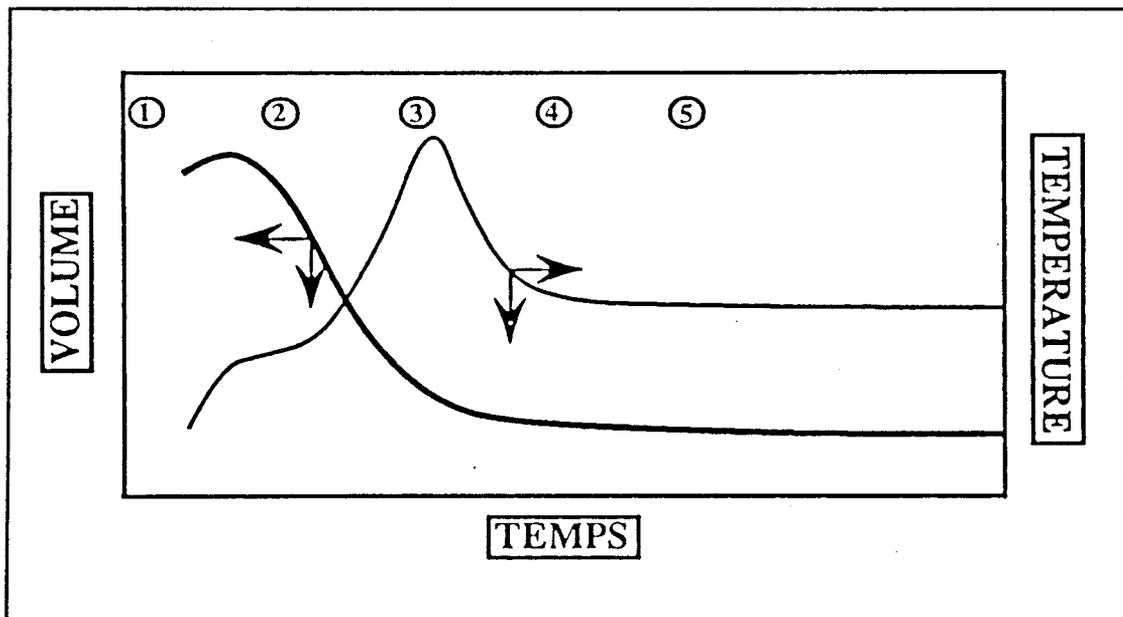


Figure V-4: Evolutions du retrait et de la température au cours de la réticulation (d'après Ruffier⁴⁷)

Les taux de retrait sont estimés dans chaque état du système à partir des données de Lee. Les deux tiers du retrait interviennent dans la phase de gélification, le dernier tiers dans l'étape de conversion. Il s'agit alors d'évaluer, pour un retrait global de 8%, le niveau de contrainte généré dans le système pour chaque état d'avancement, sachant que les 5% initiaux sont associés à la gélification.

Trois cas seront ainsi discutés:

- Cas 1

Le retrait global s'effectue pour un réseau ayant un module inférieur à 15 MPa (Etat 1, 8%).

- Cas 2

Les 5% de retrait initiaux s'effectuent pour un réseau ayant un module inférieur à 15 MPa et les 3% restant pour un réseau ayant un module inférieur à 500 MPa (Etat 2, 3% + Etat 1, 5%).

- Cas 3

Les 5% de retrait initiaux s'effectuent pour un réseau ayant un module inférieur à 15 MPa et les 3% restant pour un réseau ayant un module inférieur à 2500 MPa (Etat 3, 3% + Etat 1, 5%).

Ces hypothèses conduisent à déterminer dans chaque cas une borne supérieure du niveau de contrainte dilatationnelle susceptible d'aboutir à la cavitation du thermoplastique.

V - 2 ELABORATION D'UN MODELE

Afin de tirer parti des modèles analytiques présentés dans la littérature, nous considérons le cas simple d'une répartition de particules d'additif anti-retrait sphériques piégées dans un mélange UP+styrène, pris successivement dans l'état 1, 2 et 3. Ce modèle ne tiendra pas compte d'une éventuelle cocontinuité des deux phases en présence et/ou de l'existence de domaines de PVAc de forme plus complexe. La phase de refroidissement de la température de moulage à la température ambiante sera considérée dans un prochain paragraphe. Nous isolons une particule de PVAc dans une matrice carrée de polyester.

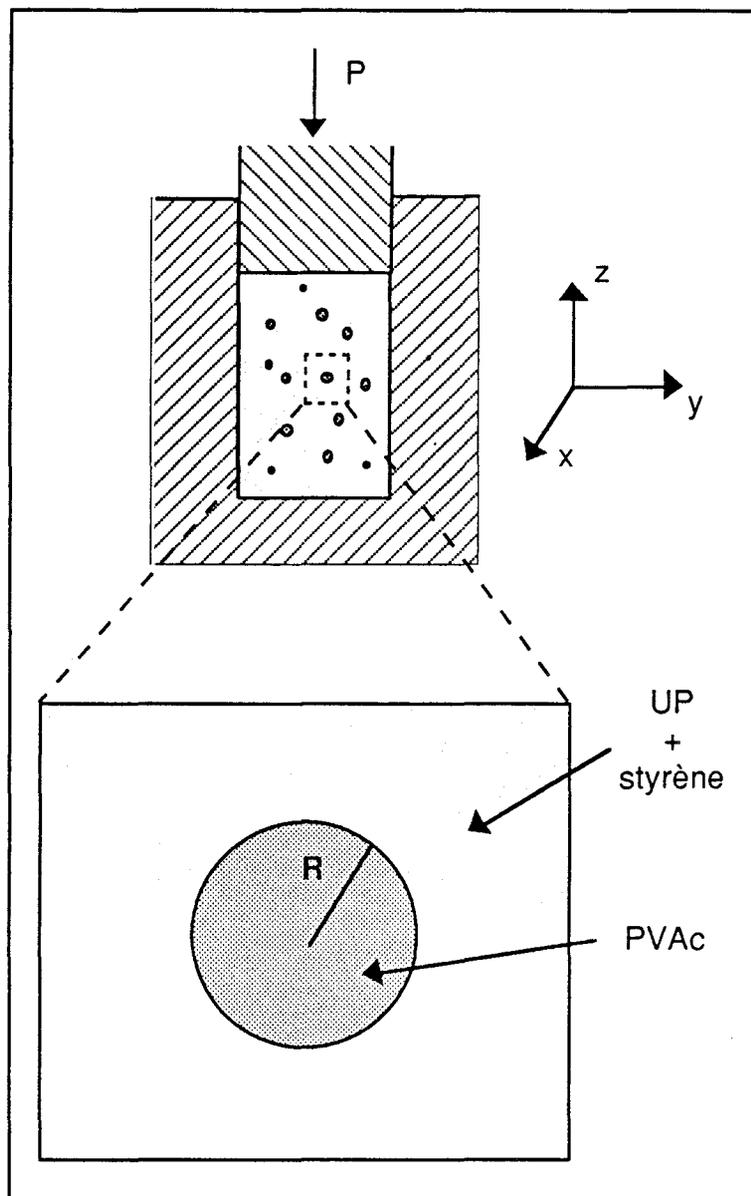


Figure V-5: Présentation du modèle

V - 2.1 Analyse de l'état de contraintes

Ce système est soumis à différentes contraintes:

- la pression P appliquée lors du moulage,
- les contraintes engendrées par le retrait du réseau polyester: σ_s ,
- les contraintes engendrées par les différences de dilatation thermique entre la résine et l'additif: σ_t .

a - Pression de moulage

P agit comme une contrainte de compression sur les domaines de PVAc; elle s'oppose donc à toute création de vides dans cette phase.

b - Contraintes thermiques

Le système étant initialement en équilibre à la température de moulage, les contraintes d'origine thermique sont dues à la variation de température caractérisant l'exothermie de la réaction. Elles existent aussi bien au passage de la température de moulage à la température du maximum de l'exothermie qu'au refroidissement ultérieur. En valeur absolue, cette contrainte est maximale en utilisant les paramètres de l'état 3, puisque dans ce cas l'effet de dilatation différentielle entre les phases est le plus marqué.

c - Contraintes de retrait

L'ensemble des observations expérimentales établit que les contraintes de retrait sont susceptibles d'ouvrir des vides dans le réseau polyester. Ainsi, pour une température de cuisson de 130°C, les formulations sans additif présentent systématiquement de nombreuses microfissures. Deux méthodes sont envisageables pour éviter cette fissuration: soit augmenter très fortement la pression appliquée, soit diminuer la température de moulage. La première possibilité confirme l'effet de la pression. La seconde prouve que les contraintes de retrait peuvent être accommodées par le réseau polyester lorsque la réticulation est lente et homogène. Les fissures résultent de l'existence de gradients de réticulation au cours de la cuisson. Cette situation, dans le cadre du modèle, peut être illustrée (Figure V-6) en considérant une zone de polyester déjà réticulée (zone 3) entourant le système de la figure V-5. Dès lors, le retrait induit par la réticulation de la zone 2 va engendrer des contraintes de tension dans le

PVAc (zone 1), des vides seront alors susceptibles d'être créés dans cette phase de moindre résistance.

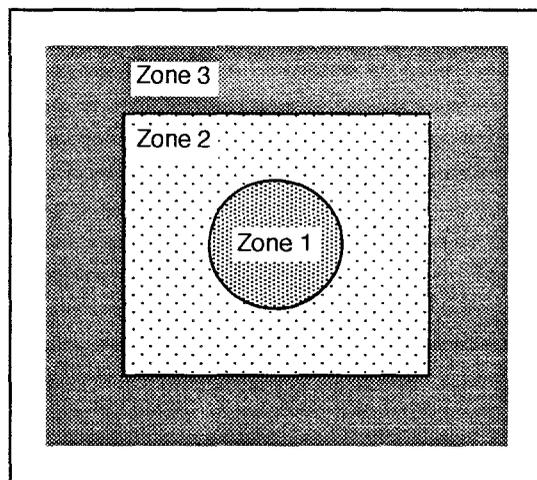


Figure V-6: Représentation schématique d'un gradient de réticulation

Une modélisation simple associée à un calcul par éléments finis permet de simuler de façon semi-quantitative un tel gradient de réticulation (Figure V-7).

Dans ce but, nous considérons une sphère de PVAc (Matériau 1) entourée par une première couronne sphérique de mélange UP + styrène (Matériau 2), puis par une seconde (Matériau 3). L'épaisseur de chaque couronne est de $1,5 \mu\text{m}$, diamètre moyen d'un macrogel. Le diamètre de la sphère intérieure est de $0,4 \mu\text{m}$. Ces grandeurs sont déduites des observations morphologiques du chapitre III. Le but est ici de décrire un gradient de réticulation à l'échelle du macrogel. A cette fin, les paramètres des états 2 et 3 sont respectivement attribués aux matériaux 2 et 3. Etant donné les symétries de ce modèle, nous n'avons en fait considéré que des quarts de sphères et imposé deux plans de symétrie. Chaque volume ainsi défini est maillé par des tétraèdres à 10 noeuds. Leurs interfaces sont communes, ce qui suppose une parfaite adhésion entre les trois matériaux. La réticulation du matériau 2 engendre un retrait de 3%. Nous imposons donc à chaque élément de ce type un ΔT négatif tel que la variation de volume correspondante soit égale à 3%. Aucune contrainte n'est imposée au PVAc et au polyester hormis un déplacement nul sur la surface extérieure. Le calcul par éléments finis donne les profils des contraintes et des déformations dans les trois matériaux. La figure V-9 présente la déformation induite le long d'un rayon de la sphère. Les trois matériaux se trouvent en tension avec pour le PVAc une déformation radiale proche de 0,4%, soit une déformation volumique de l'ordre de 1,2%.

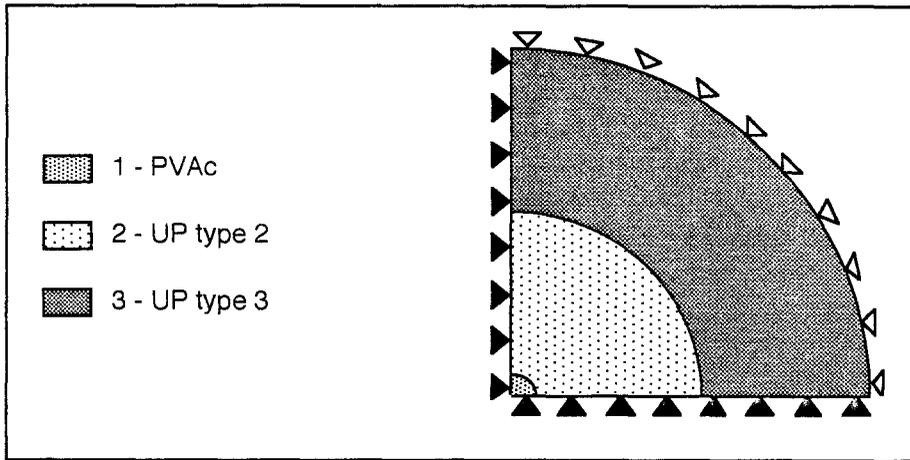


Figure V-7: Modélisation utilisée pour illustrer un gradient de réticulation

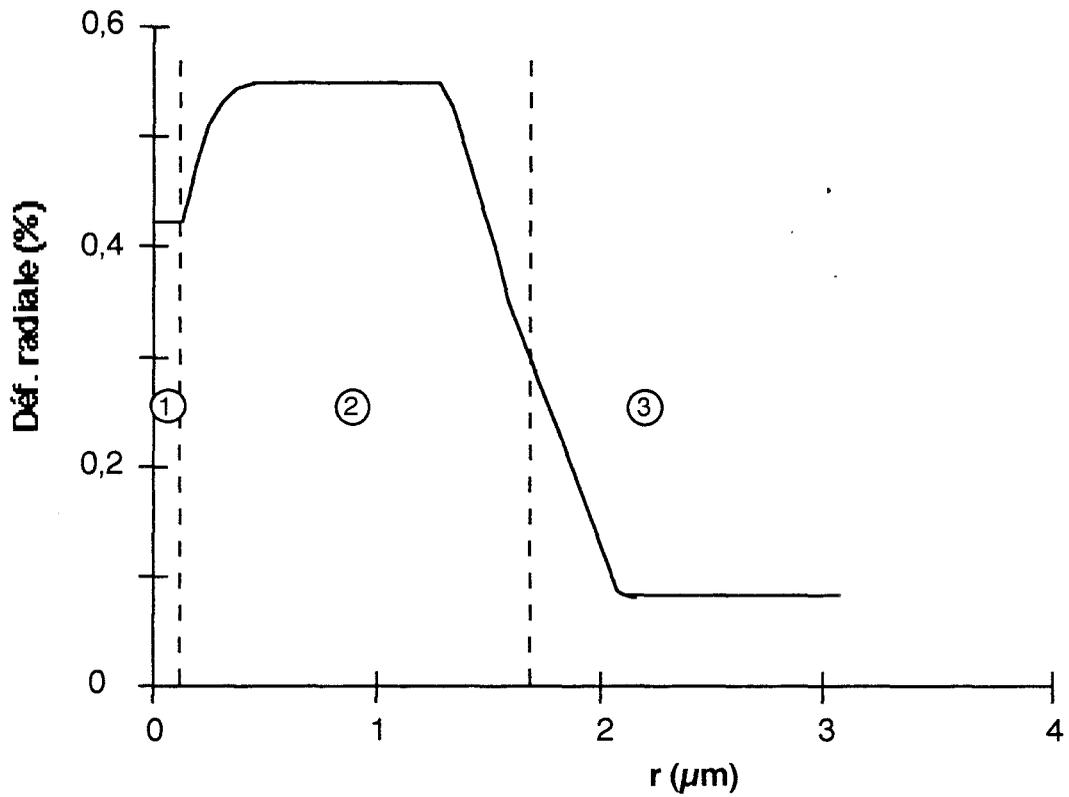


Figure V-8: Profil de déformation

V - 2.2 Formulation analytique

a - Pression de moulage

Compte tenu des dimensions de notre moule, on peut envisager le cas d'une compression où le solide ne peut s'élargir latéralement. Dans ce cas, les parois internes du moule doivent exercer une réaction (σ_x , σ_y) qui équilibre la force d'élargissement. Calculons les déformations dans les trois directions x, y et z (Figure V-5).

$$\begin{cases} \varepsilon_x = -\frac{\sigma_x}{E} + \frac{\nu}{E}(\sigma_y + P) \\ \varepsilon_y = -\frac{\sigma_y}{E} + \frac{\nu}{E}(\sigma_x + P) \\ \varepsilon_z = -\frac{P}{E} + \frac{\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_y) \end{cases}$$

Les conditions aux limites sont $\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0$,
soit:

$$\begin{aligned} \sigma_x = \sigma_y &= \frac{\nu}{1-\nu}P \\ \sigma_z &= P \end{aligned}$$

Dans le cas d'un solide ou d'un liquide incompressible:

$\nu = 0,5$ soit $\sigma_x = \sigma_y = P$

La pression est totalement transmise au sein du matériau.

Dans ce modèle, le coefficient de Poisson de la matrice peut varier entre 0,5 et 0,42. En première approximation, nous considérons que la pression de moulage agit sur le système comme une contrainte hydrostatique de compression de valeur p , moyenne des trois composantes calculées précédemment:

$$p = \frac{1+\nu}{3(1-\nu)}P$$

P (MPa)	p (MPa)		
	Etat 1	Etat 2	Etat 3
4	4	3,5	3,3
7	7	6,2	5,7
10	10	8,8	8,2

Tableau V-2: Pressions hydrostatiques équivalentes

b - Contraintes thermiques

Les équations générales donnant le déplacement radial et les composantes de la contrainte en coordonnées sphériques d'un système soumis à une élévation de température T sont données par Timoshenko⁸⁶ pour une sphère creuse de diamètre intérieur a et à une distance r de l'origine placée au centre de la sphère.

Déplacement radial:

$$u = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha \frac{1}{r^2} \int_a^r Tr^2 dr + C_1 r + \frac{C_2}{r^2}$$

Contrainte:

$$\sigma_r = -\frac{2\alpha E}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_a^r Tr^2 dr + \frac{EC_1}{1-2\nu} - \frac{2EC_2}{1+\nu} \frac{1}{r^3}$$

$$\sigma_\theta = \sigma_\psi = \frac{\alpha E}{1-\nu} \frac{1}{r^3} \int_a^r Tr^2 dr + \frac{EC_1}{1-2\nu} + \frac{EC_2}{1+\nu} \frac{1}{r^3} - \frac{\alpha ET}{1-\nu}$$

ν , E et α sont respectivement le coefficient de poisson, le module de Young et le coefficient d'expansion volumique.

C_1 et C_2 sont des constantes d'intégrations calculées en fonction des conditions aux limites. On applique les équations précédentes au PVAc et au polyester.

Cas du PVAc:

$$a=0$$

$T = \text{constante}$

$$u^{lpa} = \frac{1+\nu^{lpa}}{1-\nu^{lpa}} \alpha^{lpa} T \frac{r}{3} + C_1^{lpa} r + \frac{C_2^{lpa}}{r^2}$$

condition aux limites pour l'additif:

$$\text{en } r=0, u=0 \Rightarrow C_2^{lpa} = 0$$

$$u^{lpa} = \frac{1+\nu^{lpa}}{1-\nu^{lpa}} \alpha^{lpa} T \frac{r}{3} + C_1^{lpa} r$$

$$\sigma_r^{lpa} = \frac{-2\alpha^{lpa} E^{lpa} T}{3(1-\nu^{lpa})} + \frac{E^{lpa} C_1^{lpa}}{1-2\nu^{lpa}}$$

$$\sigma_r^{lpa} = \sigma_\psi^{lpa} = \sigma_\theta^{lpa}$$

Cas de la résine:

a = R

T=constante

$$u^{up} = \frac{1 + \nu^{up}}{1 - \nu^{up}} \alpha^{up} \frac{T}{3r^2} (r^3 - R^3) + C_1^{up} r + \frac{C_2^{up}}{r^2}$$

$$\sigma_r^{up} = \frac{-2\alpha^{up} E^{up} T}{1 - \nu^{up}} \frac{1}{3} \left(1 - \frac{R^3}{r^3}\right) + \frac{E^{up} C_1^{up}}{1 - 2\nu^{up}} - \frac{2E^{up} C_2^{up}}{1 + \nu^{up}} \frac{1}{r^3}$$

$$\sigma_\theta^{up} = \sigma_\psi^{up} = \frac{\alpha^{up} E^{up} T}{3(1 - \nu^{up})} \left(1 - \frac{R^3}{r^3}\right) + \frac{E^{up} C_1^{up}}{1 - 2\nu^{up}} + \frac{E^{up} C_2^{up}}{1 + \nu^{up}} \frac{1}{r^3} - \frac{\alpha^{up} E^{up} T}{1 - \nu^{up}}$$

condition aux limites pour la matrice:

quand $r \rightarrow +\infty$, $\sigma \rightarrow 0$

$$\Rightarrow \frac{E^{up} C_1^{up}}{1 - 2\nu^{up}} = \frac{2}{3} \frac{\alpha^{up} E^{up} T}{1 - \nu^{up}}$$

$$u^{up} = \frac{1 + \nu^{up}}{1 - \nu^{up}} \alpha^{up} \frac{T}{3r^2} (r^3 - R^3) + \frac{2\alpha^{up} (1 - 2\nu^{up}) T}{1 - \nu^{up}} \frac{1}{3} r + \frac{C_2^{up}}{r^2}$$

$$\sigma_r^{up} = \frac{2\alpha^{up} E^{up} T R^3}{3(1 - \nu^{up}) r^3} - \frac{2E^{up} C_2^{up}}{1 + \nu^{up}} \frac{1}{r^3}$$

$$\sigma_\theta^{up} = \sigma_\psi^{up} = -\frac{\sigma_r^{up}}{2}$$

conditions aux limites à l'interface matrice - additif:

continuité des contraintes et des déformations radiales soit

$$\text{en } r = R, \sigma_r^{up} = \sigma_r^{lpa}$$

$$u^{up} = u^{lpa}$$

$$\frac{2\alpha^{up} E^{up} T}{3(1 - \nu^{up})} - \frac{2E^{up} C_2^{up}}{1 + \nu^{up}} \frac{1}{R^3} = \frac{-2\alpha^{lpa} E^{lpa} T}{3(1 - \nu^{lpa})} + \frac{E^{lpa} C_1^{lpa}}{1 - 2\nu^{lpa}}$$

$$\frac{2\alpha^{up} T (1 - 2\nu^{up}) R}{3(1 - \nu^{up})} + \frac{C_2^{up}}{R^2} = \frac{1 + \nu^{lpa}}{1 - \nu^{lpa}} \alpha^{lpa} \frac{T}{3} R + C_1^{lpa} R$$

En résolvant ces deux équations, on trouve les deux constantes C_1^{lpa} et C_2^{up} .

Les composantes du tenseur des contraintes sont finalement:

Matrice:

$$\sigma_r^{up} = \frac{\Delta T(\alpha^{up} - \alpha^{lpa})}{\frac{1 + \nu^{up}}{2E^{up}} + \frac{1 - 2\nu^{lpa}}{E^{lpa}}} \left(\frac{R}{r}\right)^3$$

$$\sigma_\theta^{up} = \sigma_\psi^{up} = -\frac{1}{2}\sigma_r^{up}$$

Additif:

$$\sigma_r^{lpa} = \frac{\Delta T(\alpha^{up} - \alpha^{lpa})}{\frac{1 + \nu^{up}}{2E^{up}} + \frac{1 - 2\nu^{lpa}}{E^{lpa}}}$$

$$\sigma_\theta^{lpa} = \sigma_\psi^{lpa} = \sigma_r^{lpa}$$

Ces résultats sont analogues à ceux présentés par Beck et Coll.⁸⁷.

α représente dans ces dernières expressions un coefficient d'expansion linéaire.

Les contraintes thermiques engendrent donc au sein de l'additif une contrainte hydrostatique de compression dans le cas d'une élévation de température ($\Delta T > 0$) et de tension dans le cas contraire ($\Delta T < 0$).

La condition aux limites appliquée pour la matrice ($r \rightarrow +\infty$, $\sigma \rightarrow 0$) traduit le cas d'une inclusion de PVAc dans une matrice infinie de polyester. Cette approche est acceptable car les dimensions des inclusions de PVAc ($\approx 0,2 \mu\text{m}$) sont souvent très largement inférieures à celles des domaines environnants (un macrogel = $1,5 \mu\text{m}$).

Une expression due à Laszlo⁸⁸ et utilisée par Nicolais et Mashelkar⁸⁹ prend également en compte l'effet de la fraction volumique de PVAc (X_{lpa}). Dans le cas présent, les résultats ne sont pas significativement différents.

$$\sigma_r^{lpa} = \frac{\Delta T(\alpha^{up} - \alpha^{lpa})}{\frac{1 - \nu^{up}}{2E^{up}} \frac{1 + 2X_{lpa}}{1 - X_{lpa}} + \frac{\nu^{up}}{E^{up}} + \frac{1 - 2\nu^{lpa}}{E^{lpa}}} \quad (\text{d'après Laszlo})$$

c - Contraintes de retrait

Nous simulons les contraintes de retrait en remplaçant dans les expressions précédentes le terme $\Delta T(\alpha^{up}-\alpha^{lpa})$ par $\Delta v/3$ où Δv représente la variation volumique caractérisant le retrait. Cette façon de procéder est couramment employée dans la littérature^{89,90}.

$$\sigma_r^{lpa} = \frac{\Delta v}{3 \left[\frac{1 + \nu^{up}}{2 E^{up}} + \frac{1 - 2\nu^{lpa}}{E^{lpa}} \right]}$$

$$\sigma_{\theta}^{lpa} = \sigma_{\psi}^{lpa} = \sigma_r^{lpa}$$

V - 2.3 Applications aux réseaux cavités

Les trois contributions étant déterminées séparément, l'état de contrainte résultant de leur superposition est évalué pour les trois cas précédemment définis. Seules les contraintes de tension sont susceptibles d'ouvrir des vides. Dans un premier temps, nous regarderons dans quelles conditions la résultante des contraintes hydrostatiques peut être positive. La déformation volumique équivalente ΔV_0 est déduite de la contrainte en divisant par le module de compression de l'additif:

$$\Delta V_0 = \frac{\sigma_r}{K}$$

Lorsque la température du système est supérieure à 40°C (T_g^{PVAc}), l'additif est à l'état caoutchoutique. Le coefficient de dilatation linéaire α issu de la fiche technique est de $22 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Les modules de Young E et de compression K sont respectivement de l'ordre de 1 MPa et de 2 GPa⁹¹. Le coefficient de Poisson ν correspondant peut être obtenu par la relation suivante:

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$$

soit $\nu=0,49992$.

Cette valeur du coefficient de Poisson légèrement différente de 0,5 traduit le fait que le PVAc n'est pas totalement incompressible.

Lorsque la température du système est inférieure à 40°C, l'additif est vitreux et est caractérisé par un coefficient de dilatation linéaire de 7.10^{-5} K^{-1} , un module de 3 GPa (obtenu lors d'un essai de compression) et un coefficient de poisson de l'ordre de 0,33.

Les tableaux suivants regroupent les différentes contributions à l'état de contrainte dans le PVAc, la contrainte résultante ainsi que la déformation volumique induite.

Les trois cas sont d'abord examinés pour une pression de 7 MPa. Dans les cas 1 et 2, la différence de coefficient de dilatation thermique entre les phases en présence est soit nulle, soit négligeable, et ne permet donc pas d'envisager une contribution σ_{th} notable. La valeur de σ_{th} du cas 3 constitue une borne supérieure de cette contribution dans la mesure où elle est calculée au maximum de l'exothermie en prenant les données de module et de dilatation thermique du réseau durci.

D'après ces résultats, seules les hypothèses du cas 3 conduisent à un état de contrainte en tension dans l'additif. La cavitation survient dans le dernier stade de la réticulation alors que le réseau polyester est proche de son taux de conversion maximal.

En conséquence, l'effet de la pression n'est discuté que pour le cas 3. Compte tenu de la formulation analytique de la contrainte résultante, il est normal qu'une augmentation linéaire de la pression entraîne une diminution également linéaire de la déformation volumique. Les valeurs numériques de ΔV_0 seront cependant utiles pour commenter l'un des critères de cavitation développés ultérieurement.

	p (MPa)	σ_s (MPa)	σ_{th} (MPa)	σ (MPa)	ΔV_0 (%)
Cas 1	-7	0,5	—	-6,5	—
Cas 2	-6,2	6,5	—	$\neq 0$	$\neq 0$
Cas 3	-5,7	22,8	-3,2	13,9	0,7

Tableau V-3: Evaluation des contraintes et des déformations au sein de l'additif - P=7MPa

P (MPa)	p (MPa)	σ_s (MPa)	σ_{th} (MPa)	σ (MPa)	ΔV_0 (%)
4	-3,3	22,8	-3,2	16,3	0,8
7	-5,7	22,8	-3,2	13,9	0,7
10	-8,2	22,8	-3,2	11,4	0,55

Tableau V-4: Evaluation des contraintes et des déformations au sein de l'additif - Cas 3

V - 3 PHASE DE REFROIDISSEMENT

De nombreuses observations prouvent que le refroidissement participe également au mécanisme de compensation de retrait. En effet, lors d'une diminution de température, le différentiel de dilatation thermique entre le PVAc caoutchoutique et le réseau polyester génère des contraintes de tension supplémentaires dans l'additif. En dessous de T_g^{lpa} , les écarts entre coefficients de dilatation redeviennent négligeables. Les contraintes ont été formulées au §V-2.2.

$$\sigma_r^{lpa} = \frac{\Delta T(\alpha^{up} - \alpha^{lpa})}{\frac{1 + \nu^{up}}{2E^{up}} + \frac{1 - 2\nu^{lpa}}{E^{lpa}}}$$

$$\sigma_\theta^{lpa} = \sigma_\psi^{lpa} = \sigma_r^{lpa}$$

Il faut ici associer au réseau polyester les paramètres de l'état 3. Deux cas précis nous intéressent: un ΔT de 60°C et de 90°C correspondant respectivement à une température de moulage de 100°C et de 130°C.

T (°C)	σ_{th} (MPa)	ΔV_0 (%)
100	18,9	0,95
130	28,4	1,4

Tableau V-5: Contrainte et déformation induites par le refroidissement

Ce modèle simplifié du système UP + additif thermoplastique permet d'établir l'existence de contraintes de tension au sein du PVAc, tensions traduites également en termes de déformations volumiques, et ce, tant dans la phase de retrait de réticulation que dans la phase de refroidissement. Il convient d'examiner maintenant les conditions critiques de cette cavitation.

V - 4 CRITERE DE CAVITATION

V - 4.1 Cavitation dans un élastomère: Théorie de Gent

Les premiers travaux traitant des problèmes de cavitation dans les élastomères sont ceux de Gent et Coll.^{92->101}.

Ils ont dans un premier temps étudié la formation et la croissance de bulles de gaz dans les élastomères. Sur les bases de la théorie de l'élasticité caoutchoutique, ils établissent une relation entre la pression interne aux poches de gaz P , et le taux de déformation λ de l'élastomère:

$$P = \frac{G}{2} \left[5 - 4\lambda^{-1} - \lambda^{-4} + \frac{4\gamma}{Gr} \right]$$

avec $\lambda = \frac{r_0}{r}$

La pression interne s'oppose aux forces élastiques et aux forces de tension de surface. Elle dépend du module de cisaillement G , de l'énergie de surface γ de l'élastomère et de la taille de la bulle r .

Dans le cas où r_0 , taille initiale de la bulle, est supérieur à γ/G , P tend vers $5G/2$ quand r tend vers l'infini. Dans le cas contraire, la pression passe par un maximum supérieur à $5G/2$ puis diminue. L'énergie de surface d'un élastomère est estimée à $25 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$, son module à quelques MPa.

Finalement, la pression critique pour qu'il y ait croissance infinie d'une bulle dans l'élastomère est de $5G/2$ pour des bulles de taille initiale supérieure à $0,5 \mu\text{m}$, elle est largement supérieure pour les bulles plus petites.

G peut être remplacé par le module de Young sachant que:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad \text{or } \nu = 0,5, \text{ soit } G = E/3$$

On obtient alors une contrainte hydrostatique de tension critique de $5E/6$.

Les bulles étant associées à des fissures internes, ce critère a également été appliqué au mécanisme de rupture et de cavitation d'élastomères. Son intérêt reste cependant très limité puisqu'il suppose, dans le matériau, l'existence de défauts de taille comprise entre $0,5 \mu\text{m}$ et 1 mm . A fortiori, dans les systèmes formulés anti-retrait, un tel critère ne peut être retenu.

V - 4.2 Cavitation dans un élastomère: Théorie de Bucknall

Ce modèle^{102,103} propose une approche énergétique de la cavitation de particules d'élastomère. Il est basé sur deux hypothèses:

- les plus grands défauts existant dans de telles particules soumises à un champ de contrainte triaxial de tension ont des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres.
- ces microvides ne pourront s'élargir que si l'énergie de déformation volumique relaxée est suffisante pour augmenter la surface du vide et déchirer les couches d'élastomère environnantes.

Considérons un nodule d'élastomère sphérique de rayon R contenant un vide également sphérique de rayon r , soumis à une déformation volumique Δv_0 .

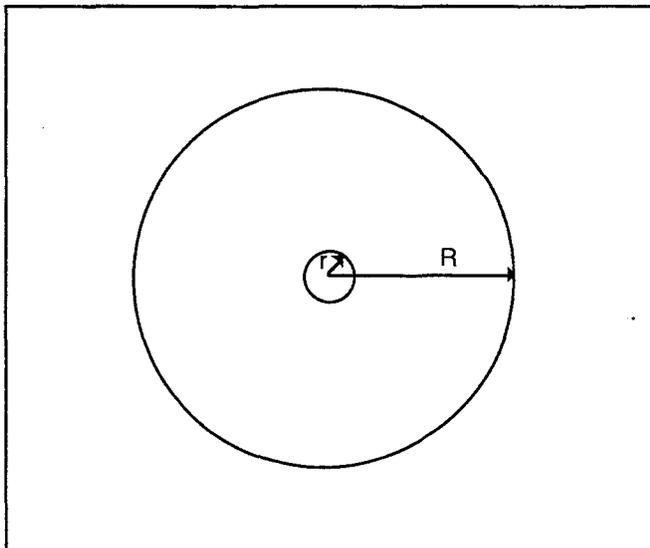


Figure V-9: Modèle de particule utilisé par Bucknall

L'énergie de déformation volumique U_0 stockée dans cette particule immédiatement avant l'amorçage de la cavité est:

$$U_0 = \frac{4}{3} \pi R^3 W^* = \frac{2}{3} \pi R^3 K \Delta^2 v_0$$

où K module de compression de l'élastomère et W^* densité d'énergie stockée dans l'élastomère.

$$\text{En effet: } W^* = \frac{1}{2} \bar{\sigma} : \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} K \Delta v_0 \cdot \Delta v_0$$

L'énergie totale de la particule cavitée est la somme de trois termes correspondant à l'énergie de déformation volumique, l'énergie de surface et l'énergie nécessaire pour déchirer l'élastomère et permettre ainsi à la cavité de s'agrandir. La déformation volumique est égale à Δv_0 diminuée de la fraction volumique de vide. Soit:

$$U = \frac{2}{3} \pi R^3 K \left(\Delta v_0 - \frac{r^3}{R^3} \right)^2 + 4 \pi r^2 \Gamma + \int W^*_s dV$$

avec Γ tension surfacique et W^*_s densité énergétique de déformation.

Bucknall montre que le troisième terme peut se mettre sous la forme:

$$U_s = 2 \pi r^3 \rho G F(\lambda_f)$$

avec ρ rapport des densités de la phase caoutchoutique (cavité exclue) avant et après cavitation. $F(\lambda_f)$ est une fonction du taux de déformation à la rupture d'un élastomère soumis à une sollicitation en tension equibiaxiale. $F(\lambda_f)$ et ρ sont des constantes proches de 1.

Energie totale d'une particule cavitée:

$$U = \frac{2}{3} \pi K R^3 \left(\Delta v_0 - \frac{r^3}{R^3} \right)^2 + 4 \pi r^2 \Gamma + 2 \pi r^3 G \rho F(\lambda_f)$$

soit en remplaçant par les valeurs numériques $G=0,33$ MPa ($E=1$ MPa), $K=2000$ MPa, Γ de l'ordre de $0,03$ N.m⁻¹ pour un élastomère:

$$\frac{U}{U_0} = \frac{\left[\left(\Delta v_0 - X^3 \right)^2 + 5.10^{-4} X^3 + 9.10^{-5} \frac{X^2}{R} \right]}{\Delta^2 v_0} \quad (1)$$

avec $X = \frac{r}{R}$

Des vides seront susceptibles d'être amorcés uniquement si le rapport U/U_0 est inférieur à 1, c'est à dire s'il est énergétiquement favorable de créer une particule cavitée.

V - 4.3 Applications aux réseaux cavités

Nous étudions ici, pour les déformations volumiques calculées précédemment, la fonction U/U_0 définie par Bucknall. Chaque faisceau (Figure V-10 -> V-14) représente la variation de U/U_0 en fonction du rapport r/R pour différentes valeurs de R . Les portions de courbe situées sous la droite $U/U_0=1$ définissent un ensemble de particules susceptibles de caviter. Pour un taux de déformation volumique donné, une diminution de la taille R des domaines de PVAc décale les courbes vers des valeurs U/U_0 supérieures à 1. Il existe donc une taille critique R_{\min} en deçà de laquelle les particules ne pourront caviter. Ces courbes nous renseignent également sur la taille r des vides. En effet, le rapport r/R doit être suffisamment faible pour que U/U_0 reste inférieur à 1. Dans un but comparatif, nous définissons une nouvelle valeur critique, r_{\max} , taille maximale des vides potentiels pour une inclusion de PVAc de $0,1 \mu\text{m}$. Le tableau V-6 regroupe ces différents résultats.

		ΔV_0 (%)	R_{\min} (μm)	r_{\max} (μm) (pour $R=0,1 \mu\text{m}$)
Phase de moulage	P=10 MPa	0,55	0,08	0,018
	P=7 MPa	0,7	0,06	0,021
	P=4 MPa	0,8	0,05	0,023
Phase de refroidissement	$T_{\text{moul}}=100^\circ\text{C}$	0,95	0,04	0,025
	$T_{\text{moul}}=130^\circ\text{C}$	1,4	0,025	0,029

Tableau V-6: Evaluation des paramètres critiques

Dans la phase de moulage, pour une pression de 7 MPa, tous les domaines de PVAc de taille supérieure à $0,06 \mu\text{m}$ vont caviter. Lorsque la pression s'accroît, cette valeur critique augmente, la taille maximale des vides diminue. La phase de refroidissement engendre une dilatation volumique importante responsable de la cavitation d'une population de domaines de PVAc de tailles inférieures. La valeur critique R_{\min} est d'autant plus faible que le différentiel est élevé.

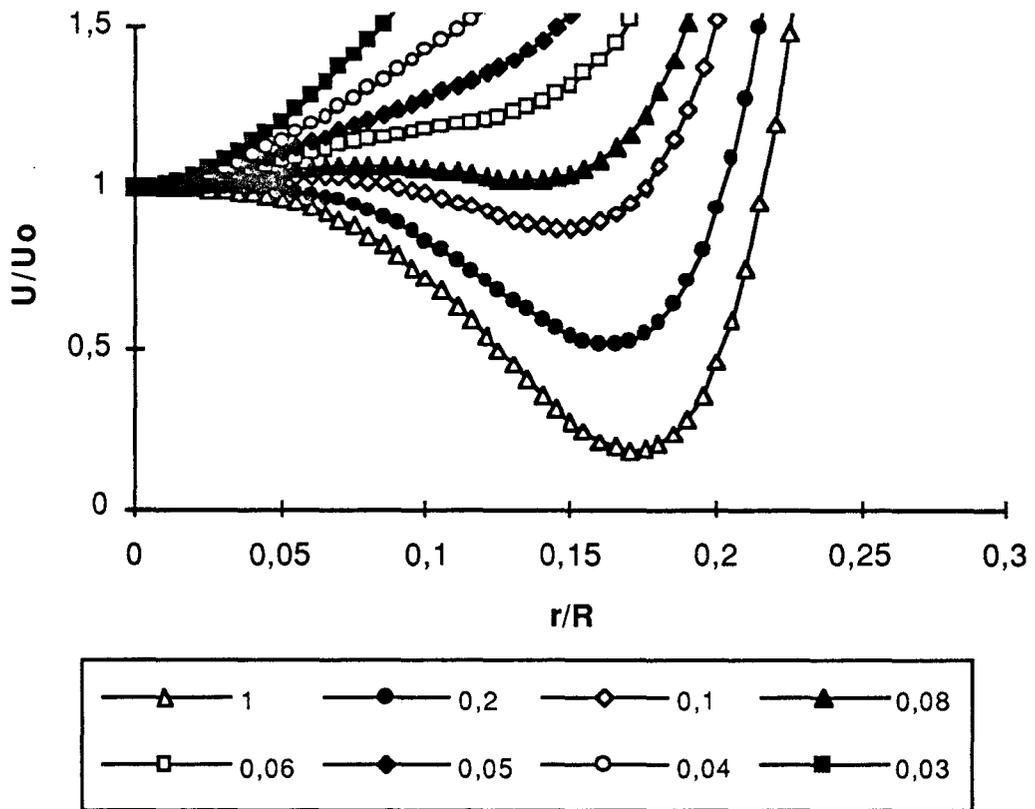


Figure V-10: Variation de U/U_0 pour différentes valeurs de R - $\Delta V_0=0,55\%$

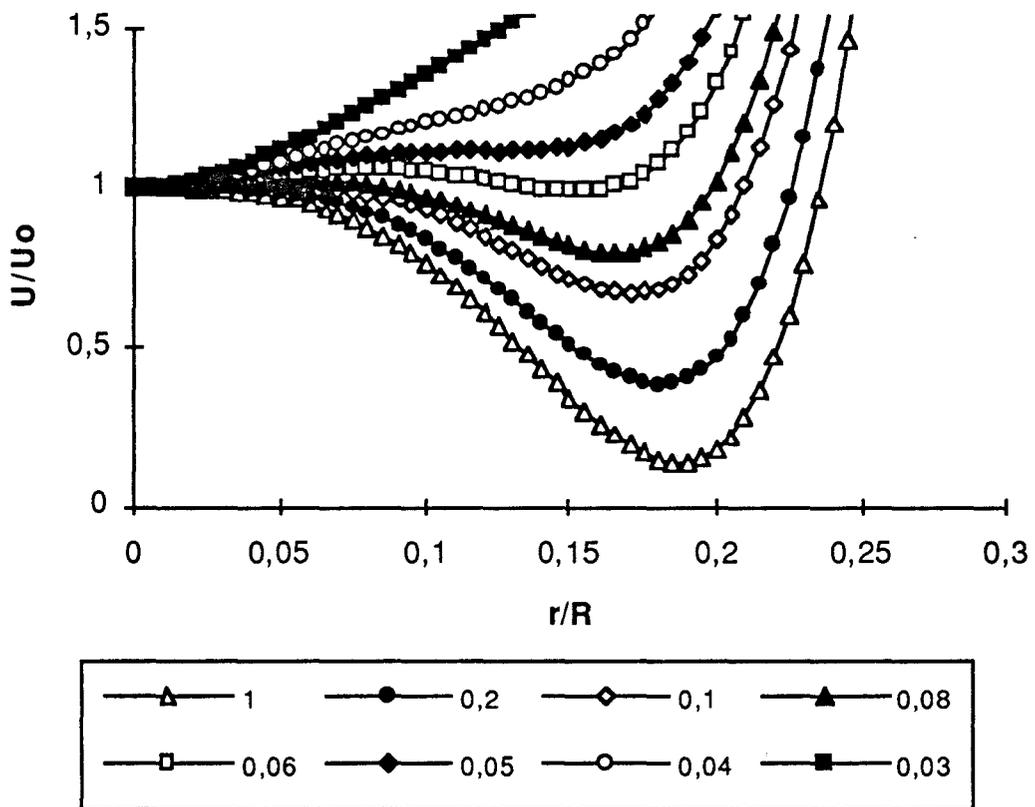


Figure V-11: Variation de U/U_0 pour différentes valeurs de R - $\Delta V_0=0,7\%$

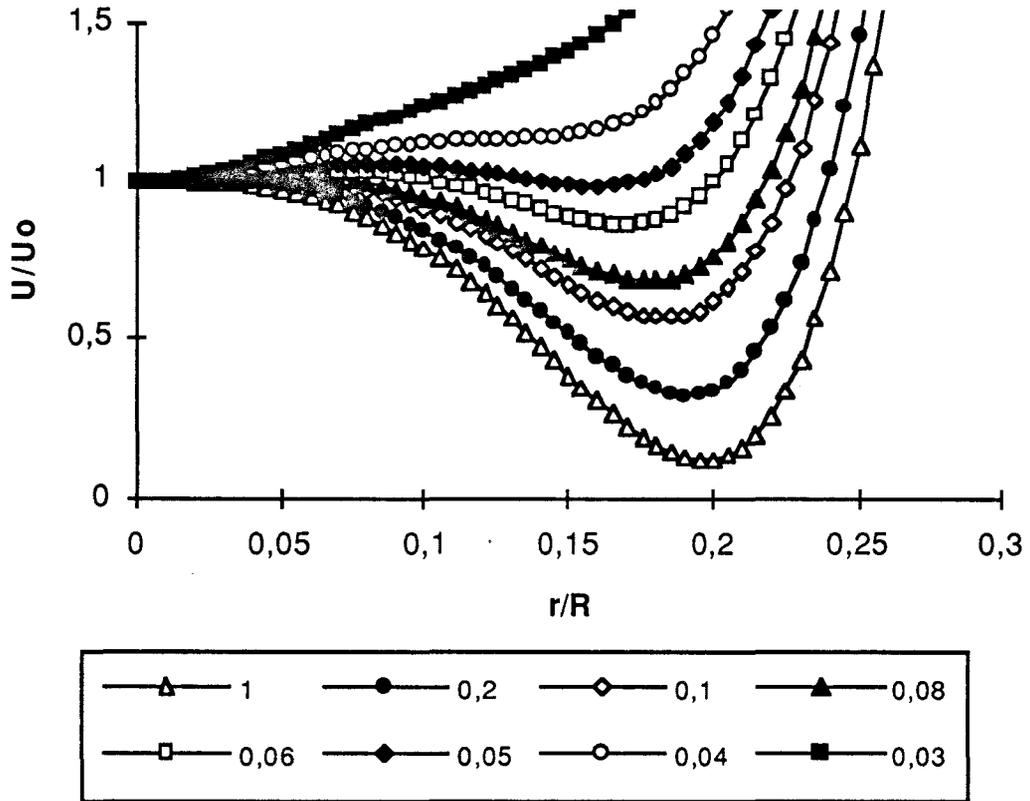


Figure V-12: Variation de U/U_0 pour différentes valeurs de R - $\Delta V_0 = 0,8\%$

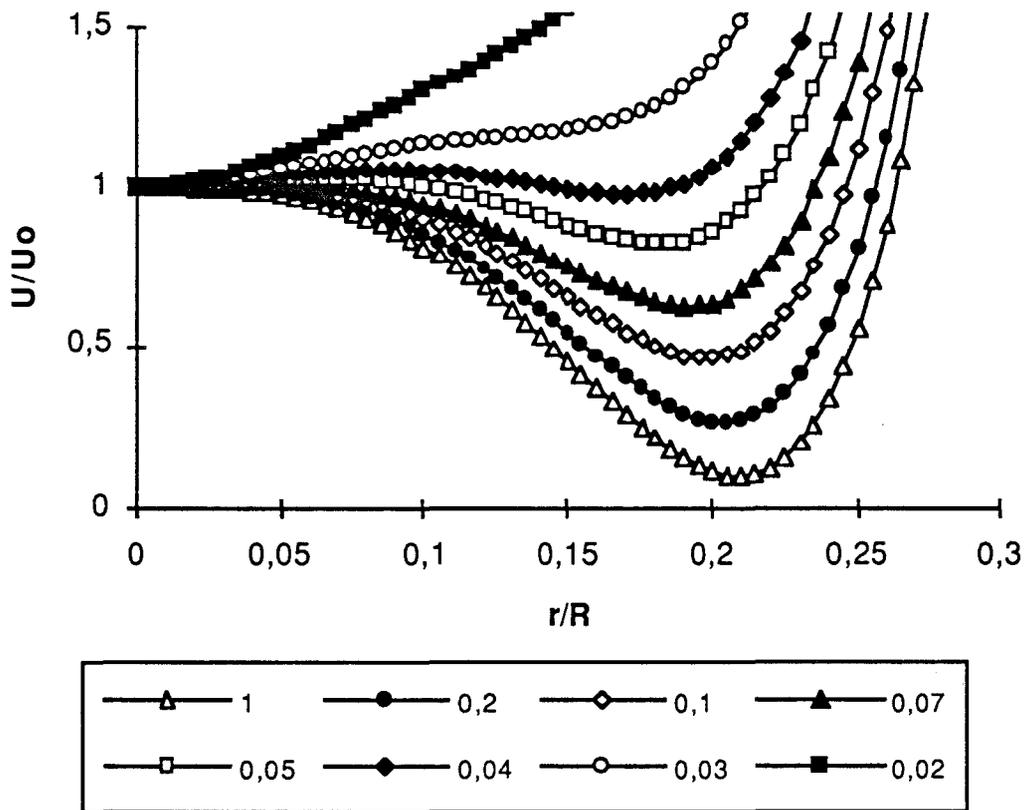


Figure V-13: Variation de U/U_0 pour différentes valeurs de R - $\Delta V_0 = 0,95\%$

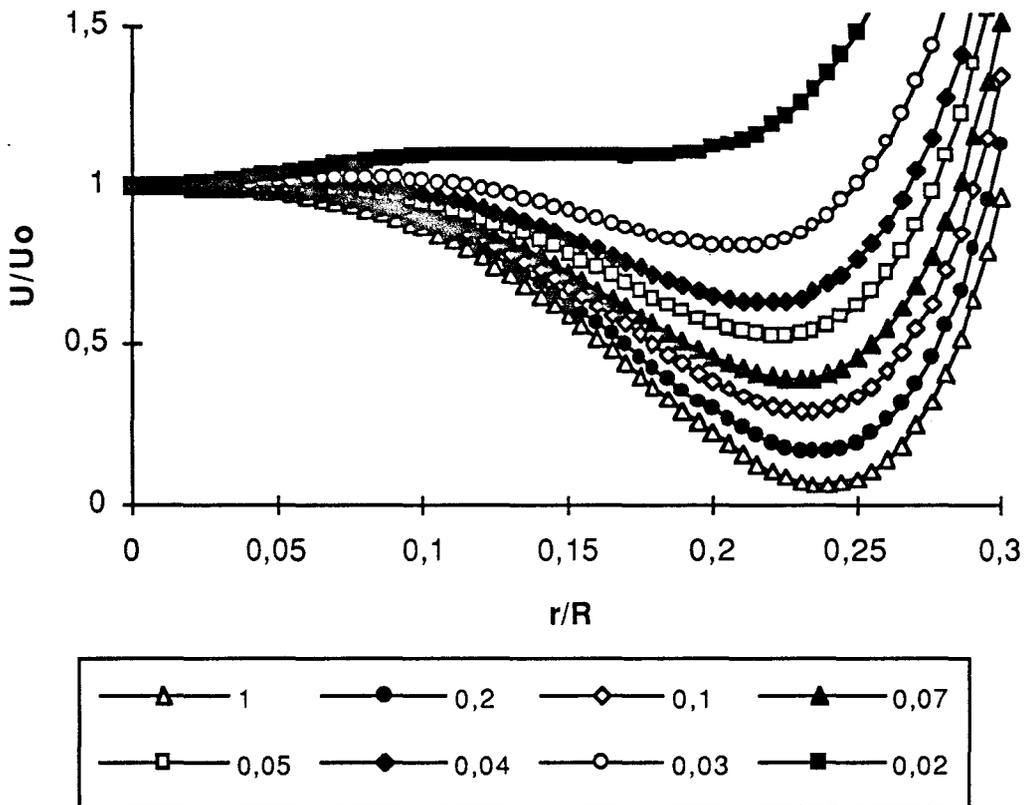


Figure V-14: Variation de U/U_0 pour différentes valeurs de R - $\Delta V_0 = 1,4\%$

Les conditions thermodynamique et cinétique fixent la morphologie et à fortiori la distribution des valeurs de R . Cette dernière est donc une fonction complexe des paramètres température, pression et taux de PVAc. La taille des cavités r dépend de R et de ΔV_0 . Température et pression interviennent à ce niveau tant d'un point de vue morphologique que mécanique.

V - 5 APPROCHE QUALITATIVE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES D'ELABORATION DU MATERIAU

Ce paragraphe confronte les implications du modèle aux observations morphologiques.

V - 5.1 Effet de la température

Une cuisson à température élevée induit une séparation de phase plus fine, ce qui implique des domaines de PVAc globalement plus petits. La distribution des tailles de cavités est également observée à une échelle inférieure. Sur ce point, le modèle suggère une plus grande difficulté à amorcer la cavitation dans la phase de retrait de polymérisation. Cependant, celle-ci pourra néanmoins intervenir dans la phase de refroidissement grâce à l'effet marqué du différentiel de dilatation comme illustré dans la comparaison des figures V-13 et V-14.

De façon réductrice quant aux aspects thermodynamique et cinétique, on peut considérer que plus la température sera élevée, plus la phase de cavitation sera retardée.

La synthèse des observations du chapitre III, présentée dans le tableau III-5 ($T \nearrow \Rightarrow \text{retrait} \nearrow$, taille des vides \searrow), indique que l'effet prépondérant de la température est d'ordre morphologique.

V - 5.2 Effet de la pression

Du point de vue expérimental, il convient à nouveau de distinguer l'effet mécanique de la pression des effets thermodynamique et cinétique dans l'établissement de la morphologie.

Sur ce dernier aspect, le rôle favorable de mise en contact des espèces moléculaires réactives est vite contrebalancé par le ralentissement de la diffusion de ces même espèces. Ceci favorisera l'apparition des sous-structures complexes. L'action mécanique de la pression est reflétée dans le modèle par une diminution de ΔV_0 lorsque P augmente. Corrélativement, les faisceaux de courbes $U/U_0=f(r/R)$ sont décalés vers les faibles valeurs de r/R . Ces deux évolutions combinées résultent en une décroissance du rayon moyen des vides créés, en accord avec les observations.

V - 5.3 Effet des charges

Il n'est pas aisé d'interpréter le rôle précis des charges dans le mécanisme d'établissement de la morphologie tant du point de vue de l'exothermie de la réaction que de la séparation de phase. Cependant, l'observation de grains de CaCO_3 encapsulés dans la résine polyester (figure III-20) suggère que le mécanisme de cavitation n'est pas fondamentalement modifié.

Mécaniquement, il est raisonnable de postuler qu'à teneur croissante en CaCO_3 , l'écrantage de la pression est d'autant plus efficace ce qui conduit à une aptitude supérieure à la cavitation.

De plus, l'intégration de l'hypothèse d'encapsulation dans le modèle analytique permet de proposer une interprétation des observations suivantes:

- l'obtention de taux de cavitation supérieurs à ceux des systèmes non chargés,
- une diminution du retrait dans certaines conditions⁴⁷ lorsque la température augmente.

Dans l'expression des contraintes thermiques (§V-3), le remplacement des paramètres α^{UP} , ν^{UP} et E^{UP} par ceux d'un milieu homogénéisé (réseau polyester + charges) conduit à des niveaux de contraintes supérieurs principalement dans la phase de refroidissement. Le ΔV_0 correspondant, et donc à fortiori le taux de vide, seront d'autant plus élevés. A température de cuisson croissante, l'effet mécanique du ΔT de refroidissement, amplifié en présence de charges, est donc susceptible de contrebalancer l'évolution défavorable de la microstructure.

V - 6 LIMITES DU MODELE DE CAVITATION

L'identification des phases d'évolution du système sur la base de nos observations expérimentales et en accord avec les données les plus récentes de la littérature a permis de développer un schéma semi-quantitatif du phénomène de cavitation. Ce modèle rend compte des tendances de variation de l'efficacité de la compensation de retrait en relation avec certains paramètres contrôlant la morphologie (température, pression, taux de charges).

Cependant, l'existence d'une concentration singulière en additif n'est naturellement pas prédite. En revanche, l'hypothèse de la corrélation entre

optimum de cavitation et développement d'une sous-structure au sein de l'additif peut être réexaminée dans ce cadre.

Au cours de la réaction, la phase riche en PVAc constitue un réservoir en monomères styrène et polyester de faible masse moléculaire. A teneur en PVAc croissante, tant que les domaines de PVAc ont une taille inférieure à une certaine valeur critique, la migration des espèces réactives vers les particules de résine prédomine sur la création de sous-nodules dans le PVAc. Lorsque ce dernier mécanisme l'emporte pour des considérations cinétiques (par élévation de la température ou augmentation de la pression), la phase de PVAc s'en trouve considérablement modifiée au regard des paramètres mécaniques du modèle:

- par une augmentation du "module composite" de ladite phase,
- par un morcellement des zones susceptibles de caviter.

Le modèle prédit alors une réduction de la cavitation, d'où l'apparition du maximum de taux de vide pour une concentration critique en PVAc. Le décalage du point singulier vers des teneurs plus faibles en PVAc lorsque la pression augmente s'explique dans ce contexte par le fait que le ralentissement des mobilités par la pression privilégie plus précocement la création de sous-nodules.

La comparaison sur la figure III-14 des profils de densité surfacique des teneurs en PVAc de 7 et 8% d'une part, et 6 et 12% d'autre part, conforte cette interprétation.

Le morcellement des grands domaines obtenu au delà de la concentration singulière se manifeste par une distribution tronquée aux valeurs élevées. Corrélativement, un renforcement de la contribution des petits vides est particulièrement mis en évidence dans le cas de la formulation à 8%.

La compensation de retrait a été envisagée en terme d'amorçage de microcavités sous l'influence de contraintes radiales. L'action de contraintes de cisaillement, particulièrement en présence de charges, n'est sans doute pas négligeable dans la phase de coalescence en microfissures dont la morphologie complexe est bien mise en évidence au chapitre III. Ce dernier effet n'a pu être abordé dans cette étude.

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail a eu pour objectif de contribuer à la compréhension du mécanisme de compensation de retrait dans les systèmes à base de polyester insaturé. Les formulations considérées se présentent sous la forme d'un mélange ternaire initialement miscible styrène, prépolymère polyester et additif PVAc.

Une étude systématique de la morphologie et des propriétés mécaniques a été entreprise en fonction de la teneur en additif thermoplastique en présence ou non de charge minérale CaCO_3 , pour des conditions variables de température et de pression de mise en oeuvre.

Mesures de densité, techniques de microscopies électroniques et d'analyse d'images aboutissent à une description précise du phénomène de cavitation clairement identifié au sein du PVAc. Une concentration singulière en PVAc associée à une compensation optimale du retrait de polymérisation est mise en évidence.

Le comportement en viscoélasticité linéaire se révèle très complexe. Néanmoins, l'ensemble des résultats expérimentaux conduit à attribuer cette concentration singulière à l'apparition d'une sous-structure de résine au sein de l'additif PVAc.

Plasticité et rupture indiquent un effet de renforcement aux faibles teneurs en additif.

Une attention particulière a été portée à l'identification des mécanismes à l'origine du phénomène de cavitation. L'approche semi-quantitative proposée se fonde sur un modèle analytique de l'état de contraintes du système biphasé résine additif PVAc. L'origine des tensions internes susceptibles de se développer au cours de l'évolution du système est appréhendée dans une géométrie simplifiée de type matrice-nodule. Un critère de cavitation proposé par Bucknall et coll. permet de rendre compte des tendances d'évolution du taux de cavitation en fonction des paramètres de mise en oeuvre.

L'analyse des effets de la pression conduit à privilégier une mise en oeuvre séquencée. Une pression initiale élevée favorisera le remplissage du moule et l'amorçage de la polymérisation. Dès les premiers pour-cent de conversion, un relâchement de cette pression doit permettre d'optimiser le taux de cavitation et par conséquent la qualité de la pièce. Le comportement singulier en fonction de la teneur en PVAc est régi quant à lui par des considérations thermodynamiques

et cinétiques. La meilleure tenue mécanique du matériau tant en plasticité qu'en rupture est obtenue immédiatement avant cette concentration singulière.

Compte tenu des interactions complexes entre les paramètres de formulation et de mise en oeuvre, la modélisation proposée ne peut prétendre à une interprétation exhaustive du phénomène de compensation de retrait, elle en constitue néanmoins la première approche analytique.

REFERENCES

- 1 M.OCHSENBEIN, *Les Polyesters Insaturés*, G.F.P, 1982, Vol. 4, Chap. 7, 259.
- 2 A.W.BIRLEY, B.HAWORTH, J.BATCHECOR, *Physics of Plastics*, 1991, Oxford University Press.
- 3 M.R.KAMAL, S.SOUROUR, *Kinetics and thermal characterization of thermoset cure*, Polym. Eng. Sci., 1973, vol. 13, 1, 59.
- 4 J.F.STEVENSON, *Free Radical Polymerization Models for Simulating Reactive Processing*, Polym. Eng. Sci., 1986, Vol. 26, 11, 746.
- 5 Y.J.HUANG, L.J.LEE, *Kinetics of Free Radical Polymerizations in Reactive Polymer Processing*, AIChE J., 1985, Vol. 31, 10, 1585.
- 6 C.D.HAN, D.S.LEE, *Analysis of the Curing Behavior of Unsaturated Polyester Resins Using the Approach of Free Radical Polymerization*, J. Appl. Polym. Sci., 1987, 33, 2859.
- 7 P.J.FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- 8 Y.S.YANG, L.J.LEE, *Rheokinetics Studies of Unsaturated Polyester Resins*, Polym. Proc. Eng., 1987-88, 5, 327.
- 9 Y.S.YANG, L.J.LEE, *Microstructure Formation in the Cure of Unsaturated Polyester Resins*, Polymer, 1988, Vol. 29, Oct., 1794.
- 10 W.FUNKE, *Reactive Microgels - Polymer Intermediate in Size between Single Molecules and Particules*, Brit. Polym. J., 1989, 21, 107.
- 11 K.DUSEK, H.GALINA, J.MIKES, *Features of Network Formation in the Chain Crosslinking Copolymerization*, Polymer Bull., 1980, 3, 19.
- 12 C.P.HSU, L.J.LEE, *Structure Formation during the Copolymerization of Styrene and Unsaturated Polyester Resin*, Polymer, 1991, Vol. 32, 12, 2263.
- 13 Y.S.YANG, L.SUSPENE, *Curing of Unsaturated Polyester Resins: Viscosity Studies and Simulations in Pre-Gel State*, Polym. Eng. Sci., 1991, Vol. 31, 5, 32.
- 14 L.SUSPENE, E.PEZRON, Y.S.YANG, *Gel Prediction of Unsaturated Polyester Resins from Resin Molecular Aspect*, 47th Ann. Conf., Comp. Inst., SPI Inc, 1992, 13-A1.
- 15 Y.S.YANG, L.SUSPENE, *Material Design for Polyester-Based Composites*, 46th Ann. Conf., Comp. Inst., SPI Inc, 1991, 10-A.
- 16 C.D.HAN, D.S.LEE, *Curing Behavior of Unsaturated Polyester Resin with Mixed Initiators*, J. Appl. Polym. Sci., 1987, 34, 793.
- 17 H.KUBOTA, *Curing of Highly Reactive Polyester Resin under Pressure: Kinetics Studies by Differential Scanning Calorimetry*, J. Appl. Polym. Sci., 1975, 19, 2279.
- 18 J.J.SHIEH, T.C.J.HSU, *Curing of Unsaturated Polyester Resins: Effect of Surface Treatment of Particulates*, Polym. Eng. Sci., 1992, Vol. 32, 5, 335.

-
- 19 K.W.LEM, C.D.HAN, *Chemorheology of Thermosetting Resins - II - Effect of Particulates on the Chemorheology and Curing Kinetics of Unsaturated Polyester Resin*, J. Appl. Polym. Sci., 1983, **28**, 3185.
- 20 D.S.LEE, C.D.HAN, *Effect of Particulates and Fiber Reinforcements on the Curing Behavior of Unsaturated Polyester Resin*, J. Appl. Polym. Sci., 1987, **33**, 419.
- 21 Y.S.YANG, L.J.LEE, S.K.TOM LO, P.J.MENARDI, *Monitoring the Cure of Unsaturated Polyester Resins by Pressure DSC and FTIR-PLC*, J. Appl. Polym. Sci., 1989, **37**, 2313.
- 22 D.S.LEE, C.D.HAN, *The Effect of Pressure on the Curing Behavior of Unsaturated Polyester Resins*, Polym. Compos., 1987, Vol. **8**, n°3, 133.
- 23 Y.J.HUANG, T.J.LU, W.HWU, *Curing of Unsaturated Polyester Resins - Effects of Pressure*, Polym. Eng. Sci., 1993, **33**, 1.
- 24 G.ODIAN, *Principles of Polymerization*, Wiley, New York, 1981, 2nd Ed., 283.
- 25 E.J.BARTKUS, C.H.KROEKEL, *Low Shrink Reinforced Polyester Systems*, Appl. Polym. Symp., 1970, **15**, 113.
- 26 V.A.PATTISON, R.H.HINDERSINN, W.T.SCHWARTZ, *Mechanism of Low profile Behavior in Single-Phase Unsaturated Polyester Systems*, J. Appl. Polym. Sci., 1975, **19**, 3045.
- 27 V.A.PATTISON, R.H.HINDERSINN, W.T.SCHWARTZ, *Mechanism of Low Profile Behavior in Unsaturated Polyester Systems*, J. Appl. Polym. Sci., 1974, **18**, 2763.
- 28 K.E.ATKINS, J.V.KOLESKE, P.L.SMITH, E.R.WALTER, V.E.MATTEWS, *Mechanism of Low Profile Behavior I - Influence of Thermoplastic Physical Properties on Performance in Polyester Molding*, 31st Ann. Conf., Comp. Inst., SPI Inc, 1976, 2-E
- 29 K.E.ATKINS, *Low Profile Behavior*, Polymer Blends, Academic Press, London, 1978, Vol **2**, 391.
- 30 L.R.ROSS, S.P.HARDEBECK, M.A.BACHMANN, *A Review of Mecanisms of Low-Profile Resins*, 43rd Ann. Conf., Comp. Inst., SPI Inc, 1988, 17-C.
- 31 T.MITANI, H.SHIRAIISHI, K.HONDA, E.O.GWILYM, *Mechanism of Low Profile Behavior by Quantitative Morphology Observation and Dilatometer*, 44th Ann. Conf., Comp. Inst., SPI Inc, 1989, 12-F.
- 32 C.B.BUCKNALL, P.DAVIES, I.K.PARTRIDGE, *Phase Separation, in Styrenated Polyester Resin containing a Poly(vinylacetate) Low Profile Additive*, Polymer, 1985, **26**, 109.
- 33 L.KIAEE, Y.S.YANG, L.JAMES LEE, *Effect of Low Profile Additives on the Curing and Surface morphology of Sheet Molding Compounds*, 43rd Ann. Conf., Comp. Inst., SPI Inc, 1988, 17-A.

-
- 34 L.KIAEE, Y.S.YANG, L.JAMES LEE, *Effect of Low Profile Additives on the Morphology and Curing of Unsaturated Polyester Resins*, AICHE Symp., 1988, Vol. 84, **260**, Session 2.
- 35 L.SUSPENE, J.P.PASCAULT, *Incompatible Ternary Blends Based on Unsaturated Polyester Resins I - Phase Diagrams*, J. Appl. Polym. Sci. , 1990, **41**, 2665.
- 36 L.SUSPENE, D.SAGE, J.P.PASCAULT, *Incompatible Ternary Blends Containing Unsaturated Polyester Resins II - Interfacial Properties*, J. Appl. Polym. Sci. , 1990, **41**, 2677.
- 37 L.SUSPENE, *Mise au point d'un élastomère destiné à l'amélioration de la tenue à l'impact de réseaux polyester insaturés*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1989.
- 38 L.SUSPENE, D.FOURQUIER, Y.S.YANG, *A Novel Explanation of the Low-Profile Mechanism for Unsaturated Polyester Resins Using Phase Diagrams.*, 45th Ann. Conf., Comp. Inst., SPI Inc, 1990, 11-F.
- 39 L.SUSPENE, D.FOURQUIER, Y.S.YANG, *Application of phase diagrams in the curing of unsaturated polyester resins with low-profile additives*, Polymer, 1991, **32**, 1593.
- 40 L.SUSPENE, Y.S.YANG, *New Low Profile Additives for Better Phase Separation Control*, 46th Ann. Conf., Comp. Inst., SPI Inc, 1991, 7-C.
- 41 J.C.LUCAS, J.BORRAJO, R.J.J.WILLIAMS, *Cure of Unsaturated Polyester Resins:*
- 1 - *Heat of Copolymerization and Glass Transition temperature*, Polymer, 1993, Vol. 34, **15**, 3216.
- 2 - *Influence of Low Profile Additives and Fillers on the Polymerization Reaction, Mechanical Properties and Surface Rugosities*, Polymer, 1993, Vol 34, **9**, 1886.
- 42 K.W.LEM, C.D.HAN, *Chemorheology of Thermosetting Resins. III. Effect of Low Profile Additive on the Chemorheology and Curing Kinetics of Unsaturated Polyester Resin*, J. Appl. Polym. Sci., 1983, **28**, 3207.
- 43 C.P.HSU, M.KINKELAAR, P.HU, L.J.LEE, *Effects of Thermoplastic Additives on the Cure of Unsaturated Polyester Resins*, Polym. Eng. Sci., 1991, Vol. 31, **20**, 1450.
- 44 M.KINKELAAR, L.J.LEE, *Development of a Dilatometer and Its Application to Low-Shrink Unsaturated Polyester Resins*, J. Appl. Polym. Sci., 1992, **45**, 37.
- 45 C.B.BUCKNALL, I.K.PARTRIDGE, M.J.PHILLIPS, *Mechanism of Shrinkage Control in Polyester Resins containing Low Profile Additives*, Polymer, 1991, Vol 32, **4**, 636.

-
- 46 C.B.BUCKNALL, I.K.PARTRIDGE, M.J.PHILLIPS, *Morphology and Properties of Thermoset Blends made from Unsaturated Polyester Resin, Poly(vinyl)acetate and Styrene*, Polymer, 1991, Vol. 32, 5, 786.
- 47 M.RUFFIER, *Mélanges Polyester insaturé-Polyacétate de vinyle Etude de la Morphologie et de la Compensation de Retrait de Polymérisation*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1993.
- 48 D.G.JEFFS, *New Fillers for Low Profile Polyester DMC/BMC*, 46th Ann. Conf., Comp. Inst., SPI Inc, 1991, 7-F.
- 49 K.AKIYAMA, T.SHIBATA, Y.HAYAKAWA, K.NISHINO, *Mold Flow, Surface Properties and Morphology in Two Step Pressure Molding Process for Class A SMC*, 46th Ann. Conf., Comp. Inst., SPI Inc, 1991, 5-C.
- 50 F.JAFFIOL, F.COTE, C.GAUTHIER, *Appareil d'étude de la réactivité et de l'effet anti-retrait de composés SMC et BMC*, Composites, 1989, 3, 177.
- 51 D.MONTEZINOS, *The Use of Ruthenium as a Stain for Polymeric Material*, J. Polym. Sci., 1985, 23, 421.
- 52 R.P.EUSTACHE, *Etude par RMN Haute Résolution du ^{13}C dans les Solides de Réseaux Polyesters Insaturés et de Réseaux Epoxydes Modèles*, Thèse de l'Université de Paris VI, 1990.
- 53 D.MELOT, B.ESCAIG, J.M.LEFEBVRE, R.P.EUSTACHE, F.LAUPRETRE, *Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resins in Relation to their Chemical Structure: I Secondary Relaxations and Local Motions*, J. Polym. Sci., Part B Polymer Physics, 1994, 32, 249.
- 54 Mesures effectuées par F.LAUPRETRE au Laboratoire de Physico-chimie Structurale et Macromoléculaire.
- 55 N.G.MAC CRUM, B.E.READ, G.WILLIAMS, *Anelastic and Dielectric Effect in Polymeric Solids*, John WILEY and Sons, 1967.
- 56 J.HEIJBOER, *Modulus and Damping of Polymers in Relation to their Structure*, Br. Polym. J., 1969, 1, 3.
- 57 R.F.BOYER, *Dependence of Mechanical Properties on Molecular Motion in Polymers*, Polym. Eng. Sci., 1968, 8, N°3, 161.
- 58 K.TANAKA, *The Transition Phenomenon of Unsaturated Polyester Resin*, Bull. Chem. Soc., Japan, 1960, 33, N°12, 1702.
- 59 W.D.COOK, O.DELATYCKI, *Relaxations in the Transition Region of Crosslinked Polyesters II - The Glass Transition*, J. Polym. Sci., 1974, 12, 1925.
- 60 W.D.COOK, O.DELATYCKI, *Relaxations in the Transition Region of Crosslinked Polyesters. I. The β Relaxation*, J. Polym. Sci., 1974, 12, 2111.
- 61 W.D.COOK, O.DELATYCKI, *Low Temperature Relaxations in Styrene - Crosslinked Polyester Networks*, J. Polym. Sci., 1975, 13, 1049.

-
- 62 W.D.COOK, O.DELATYCKI, *Low Temperature Relaxations in Styrene - Crosslinked Polyester Networks. II. The γ Relaxation*, J. Polym. Sci., 1977, **15**, 1953.
- 63 W.D.COOK, O.DELATYCKI, *Low Temperature Relaxations in Styrene - Crosslinked Polyester Networks. III. Influence of Water Concentration and Chemical Structure on the g Relaxation*, J. Polym. Sci., 1977, **15**, 1967.
- 64 D.MELOT, *Mobilités Moléculaires et Plasticité dans les Réseaux Polyesters Insaturés*, Thèse de l'Université de Lille, 1989.
- 65 J.Y.CAVAILLE, *Etude par Spectrométrie Mécanique de la Mobilité Moléculaire dans des Alliages de Polymères non Cristallins de Compatibilité Différente*, Thèse de Doctorat d'Etat, INSA de Lyon - Université Claude Bernard Lyon I, 1987.
- 66 B.ESCAIG, *A Metallurgical Approach to the Pre-Yield and Yield Behavior of Glassy Polymers*, Polym. Eng. Sci., 1984, **24**, n°10, 737.
- 67 B.ESCAIG, *Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials*, Les Editions de Physique, 1982, 187.
- 68 B.ESCAIG, *Propagation of Somigliana Dislocations in Polymeric Glasses*, Dislocations in Solids, Yamada Science Foundation, University of Tokyo Press, 1985, 559.
- 69 J.M.LEFEBVRE, *Sur la Déformation Non Elastique des Polymères amorphes à L'Etat Vitreux*, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille, 1982.
- 70 J.M.LEFEBVRE, B.ESCAIG, G.COULON, C.PICOT, *Molecular Scale Deformation in the Yielding Behavior of Glassy Polymers*, Polymer, 1985, **26**, 1807.
- 71 J.M.GLOAGUEN, *Etude de la Réponse Mécanique de Copolymères et de Mélanges Biphases à base de PMMA*, Thèse de l'Université de Lille, 1992.
- 72 K.PORZUCEK, *Approche Métallurgique de la Déformation non Elastique de Mélanges à Base de Polypropylène Renforcés Elastomère*, Thèse de l'Université de Lille, 1988.
- 73 X.CAUX, G.COULON, B.ESCAIG, *Influence of Monotonic or Oscillating Stress Tests on the Work-hardening Rate in PABM Resin*, Polymer, 1986, **27**, 1050.
- 74 G.COULON, X.CAUX, B.ESCAIG, *Caractérisation Micromécanique de Matériaux Composites à Base de Résine PSP*, Septembre 1986, JNC 5, Paris, 225.
- 75 X.CAUX, G.COULON, B.ESCAIG, *Dynamic Recovery and Embrittlement in PABM Resin*, Polymer, 1986, **27**, 1749.
- 76 J.M.LEFEBVRE, C.BULTEL, B.ESCAIG, *Work-hardening Rate of Glassy Polymers: Evolution with Curing of Thermoset Resins*, J. Mater. Sci., 1984, **19**, 2415.

-
- 77 G.COULON, J.M.LEFEBVRE, B.ESCAIG, *Mechanical Characterization of Structural Evolution in Modified Unsaturated Polyester Resins*, Polym. Bull., 1984, 12, 399.
- 78 D.MELOT, Ph.FRANCOIS, J.M.LEFEBVRE, B.ESCAIG, *New Method for Measuring the Non-elastic Work-hardening Rate of Solid Polymers*, J. Mater. Sci., 1991.
- 79 F.FERNAGUT, *Comportement Plastique de Matrices Epoxydes et de Composites en Relation avec leur Structure Moléculaire*, Thèse de l'Université de Lille, 1990.
- 80 X.CAUX, *Résines Thermodurcissables: Relation Structure - Propriétés Mécaniques non Elastiques*, thèse de l'Université de Lille, 1986.
- 81 P.W.K.LAM, *A Comparative Study of Structure-Property Relationships in Low-Profile Polyester Matrices*, Polym. Eng. Sci., 1989, Vol. 29, 10, 690.
- 82 J.G.WILLIAMS, *Fracture Mechanics of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- 83 J.R.RICE, *A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks*, J. Appl. Mec., 1968, 35, 379.
- 84 C.P.HSU, M.KINKELAAR, P.HU, L.J.LEE, *Effects of Thermoplastic Additives on the Cure of Unsaturated Polyester Resins*, Polym. Eng. Sci., 1991, Vol.31, 20, 1450.
- 85 M.KINKELAAR, L.J.LÉE, *Development of a Dilatometer and its Application to Low Shrink Unsaturated Polyester Resin*, J. Appl. Polym. Sci., 1992, 45, 37.
- 86 S.TIMOSHENKO, J.N.GOODIER, *Theory of Elasticity*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1951, Chapt.13.
- 87 R.H.BECK, S.GRATCH, S.NEWMAN, K.C.RUSCH, *Yield Behavior of Polyblends*, Polym. Letters, 1968, 6, 707.
- 88 F.LASZLO, *Tessellated Stresses*, J. Iron Steel Inst, 1943, 147, 173.
- 89 L.NICOLAIS, R.A.MASHELKAR, *The Strength of Polymeric Composites Containing Spherical Fillers*, J. Appl. Polym. Sci., 1976, 20, 561.
- 90 B.HARRIS, *Shrinkage Stresses in Glass/Resin Composites*, J. Mater. Sci., 1978, 13, 173.
- 91 F.J.GUILD, R.J.YOUNG, P.A.LOVELL, *The Influence of Material Properties on the Predicted Behaviour of Rubber-Toughened Polymers*, J. Mater. Sci. Letters, 1994, 13, 10.
- 92 A.N.GENT, D.A.TOMPKINS, *Nucleation and Growth of Gas Bubbles in Elastomers*, J. Appl. Phys., 1968, 40, N°6, 2520.
- 93 R.L.DENECOUR, A.N.GENT, *Bubble Formation in Vulcanized Rubbers*, J. Polym. Sci., 1968, A2, 6, 1853.

-
- 94 A.N.GENT, D.A.TOMPKINS, *Surface Energy Effects for Small Holes or Particles in Elastomers*, J. Polym. Sci., 1969, A2, 7, 1483.
- 95 A.N.GENT, *Detachment of an Elastic Matrix from a Rigid Spherical Inclusion*, J. Mater. Sci., 1980, 15, 2884.
- 96 A.N.GENT, B.PARK, *Failure Processes in Elastomers at or near a Rigid Spherical Inclusion*, J. Mater. Sci., 1984, 19, 1947.
- 97 A.N.GENT, C.T.R.PULFORD, *Micromechanics of Fracture in Elastomers*, J. Mater. Sci., 1984, 19, 3612.
- 98 K.CHO, A.N.GENT, P.S.LAM, *Internal Fracture in an Elastomer Containing a Rigid Inclusion*, J. Mater. Sci., 1987, 22, 2899.
- 99 K.CHO, A.N.GENT, *Cavitation in Model Elastomeric Composites*, J. Mater. Sci., 1988, 23, 141.
- 100 A.N.GENT, Y.C.HWANG, *Internal Failures in Model Elastomeric Composites*, J. Mater. Sci., 1990, 25, 4981.
- 101 A.N.GENT, C.WANG, *Fracture Mechanics and Cavitation in rubber-like Solids*, J. Mater. Sci., 1991, 26, 3392.
- 102 A.LAZZERI, C.B.BUCKNALL, *Dilatational Bands in Rubber-toughened Polymers*, J. Mater. Sci., 1993, 28, 6799.
- 103 C.B.BUCKNALL, A.KARPODINIS, X.C.ZHANG, *A Model for Particle Cavitation in Rubber-toughened Plastics*, J. Mater. Sci., 1994, 29, 3377.

