

50376
1996
507



THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité "Sciences des matériaux"

par

Magali QUEHEN

INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE ET DES
CONDITIONS DE MISE EN ŒUVRE SUR LE
COMPORTEMENT MECANIQUE DE
MELANGES PA/PPO

EXEMPLAIRE PROVISOIRE

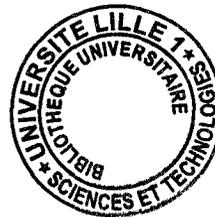
Soutenance prévue le 26 avril 1996 devant la Commission d'Examen

G. COULON
J.L. GACOUGNOLLE
J.M. HAUDIN
C. BAILLY
N. BARROIS
J.M. GLOAGUEN
J.M. LEFEBVRE

Professeur, U.S.T.Lille
Chargé de Recherches, E.N.S.M.A.Poitiers
Professeur, Ecole des Mines de Paris
Responsable PPO Products, G.E.Plastics
Ingénieur de Recherche, Renault Rueil
Maître de Conférences, U.S.T.Lille
Directeur de Recherches, U.S.T.Lille

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur





SOMMAIRE

INTRODUCTION p.1

MELANGES DE POLYMERES ET MISE EN OEUVRE

I) LES MELANGES POLYMERES

I.1) Notion de miscibilité p.2

I.2) La compatibilisation p.3

II) MISE EN OEUVRE

II.1) Elaboration du mélange p.3

II.2) Le moulage par injection p.4

II.3) Histoire thermomécanique p.7

II.3.a) Orientation moléculaire des zones amorphes

II.3.b) Cisaillement-anisotropie

II.3.c) Contraintes thermiques

III) LE MELANGE PA-PPO

III.1) Présentation p.8

III.1.a) La matrice polyamide

III.1.b) Le polyoxyde de phénylène

III.1.c) La phase élastomère

III.2) Matériaux étudiés p.11

III.3) Les conditions de mise en oeuvre p.12

III.4) Caractérisation physico-chimique p.14

III.4.a) Evaluation de la cristallinité

III.4.b) Comportement viscoélastique

Références bibliographiques p.18

DEFORMATION PLASTIQUE DES POLYMERES

I) MECANISMES ELEMENTAIRES DE LA DEFORMATION PLASTIQUE

- I.1) Le cisaillement p.19
- I.2) Le crazing p.20

II) INFLUENCE DES PARTICULES DE RENFORT

- II.1) Champ de contrainte autour d'une inclusion p.22
- II.2) Influence de la distance interparticulaire p.25
- II.3) Influence des propriétés de l'élastomère p.26
- II.4) Contrainte critique de cavitation..... p.26
- II.5) Théorie de Bucknall..... p.28
 - II.5.a) Critère de cavitation
 - II.5.b) Propagation de bandes "dilatationnelles"

III) ETUDE DES MECANISMES DE RENFORT DES ALLIAGES PA/PPO

- III.1) Résistance à la propagation de fissure p.32
- III.2) Influence des conditions de sollicitation sur la transition fragile-ductile du matériau p.34
 - III.2.a) Mécanisme de propagation instable
 - III.2.b) Influence de la température
 - III.2.c) Influence de la géométrie
- III.3) Etude en traction uniaxiale..... p.36

Références bibliographiques..... p.39

REPONSE MECANIQUE DES MELANGES PA/PPO: APPROCHE EXPERIMENTALE

I) PROCEDURE EXPERIMENTALE

I.1) L'extensométrie optique	p.40
I.1.a) Objectif	
I.1.b) Principe	
I.1.c) Précision des mesures	
I.1.d) Avantages de la technique	
I.2) Conditions d'essais	p.46

II) RESULTATS

II.1) Généralités.....	p.47
II.2) Influence de la structure du matériau	p.48
II.3) Rappel sur l'étude du Noryl GTX 914.....	p.50
II.4) Etude sur les Noryl GTX 944 et 964.....	p.50

III) INFLUENCE DES PARAMETRES DE MISE EN OEUVRE

III.1) Influence de la température.....	p.53
III.2) Influence du temps de séjour.....	p.54
III.3) Influence de la pression de maintien	p.55
III.4) Influence de la pression d'injection	p.56

IV) PREMIERE APPROCHE MORPHOLOGIQUE

IV.1) Sollicitation perpendiculaire au flux d'injection.....	p.58
IV.2) Mesure du retrait après recuit	p.59

Références bibliographiques.....	p.63
----------------------------------	------

APPROCHE MORPHOLOGIQUE

I) TECHNIQUES DE PREPARATION POUR LA CARACTERISATION EN MICROSCOPIE

I.1) Surfaçage	p.64
I.1.a) Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)	
I.1.b) Microscopie électronique en transmission	
I.2) Contraste de phase	p.65
I.2.a) La coloration sélective	
I.2.b) L'attaque sélective	

II) OBSERVATION À L'ETAT NON DEFORME

II.1) Cryofractures.....	p.67
II.2) Analyse par contraste.....	p.69
II.3) Analyse quantitative	p.71

III) CARACTERISATION DES MECANISMES APRES DEFORMATION

III.1) Localisation des mécanismes cavitationnels.....	p.8
III.2) Comparaison entre les matériaux.....	p.74
III.3) Influence des conditions de mise en oeuvre.....	p.78

IV) CONCLUSION

Références bibliographiques.....	p.82
----------------------------------	------

INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE ET DES CONDITIONS DE MISE EN OEUVRE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES ALLIAGES PA/PPO RENFORCES

I) SYNTHESE DES RESULTATS

I.1) Comportement mécanique en traction uniaxiale:

influence de la structure du mélange p.83

I.1.a) Contrainte à l'écoulement

I.1.b) Taux de cavitation

I.2) Comportement mécanique en traction uniaxiale:

influence des conditions de mise en oeuvre p.83

I.2.a) Noryl GTX914

I.2.b) Noryl GTX944 et 964

II) INFLUENCE DE LA STRUCTURE

II.1) Rôle du renfort élastomère - Traction uniaxiale p.88

II.2) Influence de la nature de l'élastomère - Traction uniaxiale..... p.89

III) INFLUENCE DES CONDITIONS DE MISE EN OEUVRE

III.1) Cas d'un élastomère insaturé..... p.93

III.2) Cas d'un élastomère saturé..... p.93

IV) COMPORTEMENT A LA RUPTURE

IV.1) Détermination de "J" p.95

IV.1.a) Principe

IV.1.b) Résultats

IV.2) Essais de traction choc..... p.98

V) SYNTHESE FINALE

Références bibliographiques.....p.101

CONCLUSIONp.102

L'utilisation des polymères thermoplastiques pour des applications à usage structural a conduit au développement de mélanges spécifiques avec pour objectif de conserver rigidité et tenue correcte à l'impact dans une large plage de températures. A cet égard, la conception de pièces de carrosserie automobile à partir de thermoplastiques répond à ces critères.

La mise en oeuvre de telle pièces se doit de présenter des garanties de fiabilité, reproductibilité des propriétés, et cadences de production compatibles avec les impératifs économiques.

Dans ce cadre, le présent travail examine l'influence de la structure et des conditions de mise en oeuvre sur la réponse mécanique de mélanges Polyamide-Polyphénylèneoxyde (PA/PPO) .

Au cours de la dernière décennie, l'association de polymères thermoplastiques en mélange biphasé avec des élastomères a permis d'obtenir des matériaux présentant une excellente tenue à l'impact, au détriment de la rigidité. Le matériau considéré ici offre l'avantage de combiner deux thermoplastiques rigides, dont le composant PPO en phase dispersée présente une structure interne incluant une phase élastomère.

Les différents matériaux de l'étude sont présentés dans le premier chapitre, après une brève présentation des principaux facteurs affectant la morphologie des mélanges de polymères et de leurs procédés d'élaboration. Les paramètres de mise en oeuvre par injection y sont également précisés.

Le second chapitre fournit les bases de la réponse mécanique des polymères et des mélanges, tant du point de vue des mécanismes élémentaires de déformation que de la micromécanique locale des interactions entre les phases, ainsi qu'une synthèse des quelques travaux consacrés à ces matériaux.

Les chapitres trois et quatre abordent successivement les aspects expérimentaux de la caractérisation mécanique et morphologique, en relation avec la structure des mélanges et leurs conditions de transformation.

Le dernier chapitre rassemble les informations obtenues par la combinaison de ces deux approches, et propose, sur la base d'études complémentaires incluant le comportement à la rupture, une trame cohérente de description des effets de variation de microstructure sur la réponse mécanique, cette évolution structurale étant soit maîtrisée au stade de l'élaboration, soit induite par les paramètres de mise en oeuvre.

Une conclusion finale identifie les paramètres déterminants de la réponse mécanique de ces matériaux et précise les orientations nécessaires à l'approfondissement de leur compréhension.

I) LES MELANGES DE POLYMERES

Dans la recherche de caractéristiques spécifiques pour un domaine d'applications donné, il est souvent impossible d'apporter une réponse satisfaisante par le choix d'un seul polymère thermoplastique. Une solution peut néanmoins être trouvée dans l'association de différents polymères, et cette voie a été largement développée au cours de la dernière décennie.

Nous examinons brièvement dans ce qui suit les paramètres principaux qui régissent la constitution de tels mélanges.

I.1) Notion de miscibilité

L'approche thermodynamique des mélanges est fondée, dans sa version la plus simple, sur la théorie de Flory-Huggins. Le calcul de l'énergie libre de mélange ΔG_m dans ce modèle établit que l'entropie de mélange est très faible pour des polymères de masses moléculaires élevées. De plus, en l'absence d'interactions spécifiques, la chaleur de mélange est positive.

Les conditions nécessaires et suffisantes pour que deux polymères soient miscibles s'écrivent:

$$\Delta G_m < 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} > 0 \quad \text{où } \phi \text{ représente la fraction volumique de l'un}$$

des constituants du mélange.

Ces conditions sont rarement satisfaites, et la majorité des mélanges sont immiscibles et présentent une morphologie biphasée⁽¹⁾. Par conséquent, leurs propriétés physiques et mécaniques peuvent bénéficier de la combinaison des caractéristiques de chaque composant, dès lors que la microstructure du matériau final est bien maîtrisée.

Lors de l'élaboration du mélange, les propriétés viscoélastiques des constituants et la tension interfaciale, sont des paramètres importants intervenant dans le contrôle de la taille et de la morphologie de la phase dispersée, et de sa stabilité vis à vis des phénomènes de coalescence⁽²⁾.

Les propriétés mécaniques d'un tel système sont étroitement liées à la dispersion de la seconde phase et à la tenue de l'interface. L'ajout d'un agent compatibilisant remplit les rôles d'agent émulsifiant d'une part, et de promoteur d'adhésion interfaciale d'autre part.

I.2) La compatibilisation

Les mélanges immiscibles peuvent être compatibilisés par l'addition d'un troisième composant ou par le mélange de polymères préalablement fonctionnalisés. La majorité des systèmes sont compatibilisés par l'intermédiaire d'un copolymère (bloc ou greffé) qui tend à migrer vers l'interface et agit comme un émulsifiant. L'adhésion est améliorée par interpénétration et enchevêtrement des chaînes à l'interface. Les copolymères sont soit introduits séparément, soit formés in situ au cours du mélange.

La tension interfaciale entre les deux phases est minimale lorsque les polarités de chaque phase sont équivalentes ⁽³⁾. Elle est reliée à l'épaisseur de la couche interfaciale L par la relation:

$$\gamma_{12} = kL^{-0,86}$$

où k est une constante.

II) MISE EN ŒUVRE

II.1) Elaboration du mélange

Lors de l'élaboration en malaxeur ou en extrudeuse, le matériau est soumis à des champs de cisaillement et d'élongation complexes, ainsi qu'à des gradients de température locaux.

L'extension du critère de Taylor à des fluides viscoélastiques extrudés a permis à Wu de proposer des équations empiriques ⁽⁴⁾ décrivant les influences respectives de la viscosité relative et de la tension interfaciale sur la fragmentation de la phase dispersée. Il établit ainsi que:

$$\frac{G\eta_m a}{\gamma_{12}} = 4\left(\frac{\eta_d}{\eta_m}\right)^{0,84} \quad \text{pour } \frac{\eta_d}{\eta_m} > 1$$

$$\frac{G\eta_m a}{\gamma_{12}} = 4\left(\frac{\eta_d}{\eta_m}\right)^{-0,84} \quad \text{pour } \frac{\eta_d}{\eta_m} < 1$$

où G est le taux de cisaillement effectif, a le diamètre moyen des particules, γ_{12} la tension interfaciale, et η_m, η_d , les viscosités respectives de la matrice et de la phase

dispersée. Ces équations ne rendent pas compte des aspects cinétiques de la coalescence de la phase dispersée.

La dispersion des particules est la plus fine pour un rapport de viscosités proche de 1 (fig.1).

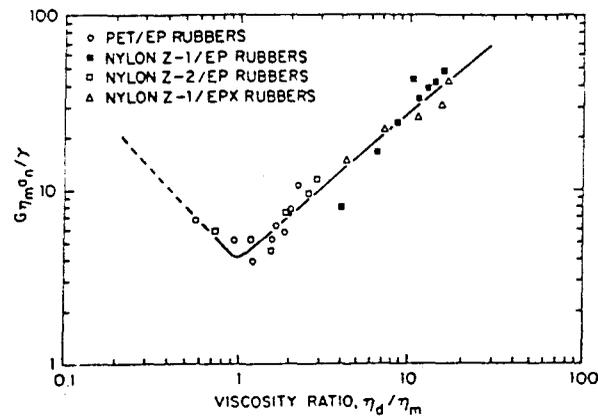


Fig.1: nombre de Weber en fonction du rapport des viscosités pour différents mélanges élastomère-polyamide

Ainsi, en combinant l'ajustement du rapport de viscosités et l'incorporation d'un copolymère compatibilisant, il est ainsi possible de maîtriser la taille de la dispersion et de stabiliser la morphologie résultante grâce au copolymère. Ce dernier peut être obtenu in-situ par l'introduction des fonctions réactives appropriées (voir par exemple (5,6)).

II.2) Le moulage par injection

Ce procédé de mise en oeuvre permet de réaliser, pour une large gamme de thermoplastiques, des objets pouvant présenter une grande diversité en termes de géométrie, taille et complexité.

Le matériau polymère est d'abord fondu (polymères semi-cristallins) ou plastifié (polymères amorphes) par conduction thermique et par dissipation visqueuse. Le mélange visqueux est injecté dans un moule, puis refroidi jusqu'à l'obtention de la pièce finale dont les propriétés dépendent non seulement des composants initiaux, mais aussi des paramètres thermo-mécaniques intervenant dans le procédé de transformation (7-12). Leur optimisation fait l'objet de nombreuses études (13,14).

Considérons les différentes étapes de la transformation (15):

- **la phase de plastification**

Les granulés sont introduits dans l'ensemble vis-fourreau par l'intermédiaire d'une trémie. La fusion est obtenue par l'action combinée d'un apport thermique externe par des résistances chauffantes, et par la dissipation de chaleur induite par les cisaillements importants subis par le matériau visqueux. Le contrôle de la température du mélange à l'état fondu est essentiel au cours de cette phase. Un compromis est nécessaire entre l'obtention d'une viscosité minimale et la non dégradation thermique des composants.

- **la phase d'injection**

Le volume de polymère fondu dosé en tête de vis est injecté dans le moule à une vitesse donnée. Les paramètres sont interdépendants, et la pression d'injection est essentiellement fixée par la vitesse de remplissage et par la viscosité du mélange. Celle-ci dépend du gradient de cisaillement introduit et peut s'exprimer en général par une loi puissance (pour un fluide non newtonien):

$$\eta = k \dot{\gamma}^{(n-1)}$$

où $\dot{\gamma}$ est le gradient de cisaillement, k et n des constantes.

En réalité, cette représentation ne satisfait pas les conditions aux limites, et la loi de Cross-Carreau est dans ce cas plus adaptée (16):

$$\eta = \frac{\eta_0(T)}{1 + \left(\frac{\eta_0(T) \cdot \dot{\gamma}}{\tau} \right)^{(1-n)}}$$

où $\eta_0(T)$ est la viscosité pour $\dot{\gamma} = 0$.

Toute variation de viscosité du mélange entraîne une variation de pression pendant le remplissage du moule qui peut s'évaluer par l'expression suivante (17):

$$\eta = \frac{P_{\text{buse d' injection}}}{Vitesse d' injection}$$

La pression dans la cavité est peu élevée lors du remplissage et atteint une valeur maximale pendant la phase de compactage, c'est-à-dire lorsque la cavité est remplie (fig.2).

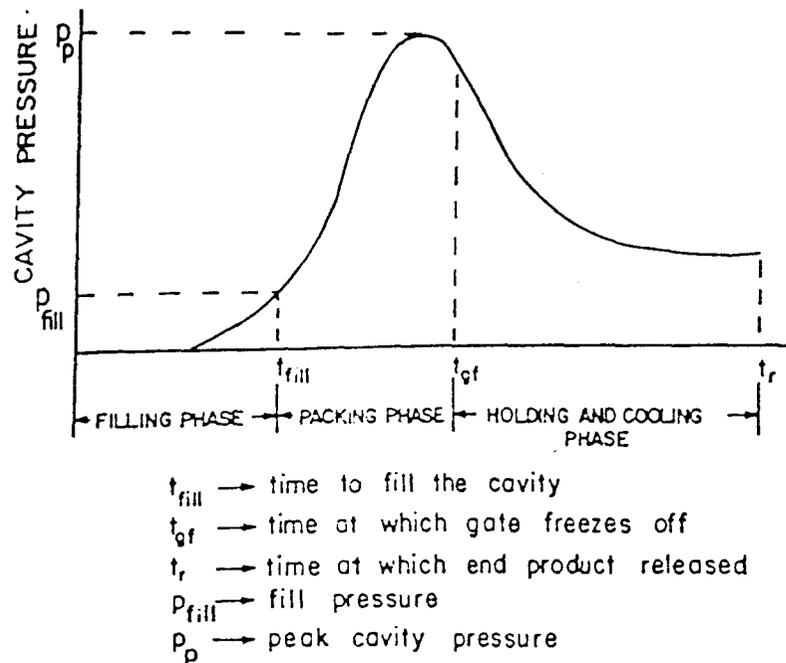


Fig.2: variations de pression dans la cavité

- **La phase de refroidissement**

La mauvaise conductibilité thermique des polymères conduit à une durée de refroidissement élevée, conditionnant la durée totale du cycle de mise en oeuvre. La variation de volume spécifique du matériau, particulièrement importante pour les polymères semi-cristallins, est compensée par l'application d'une pression constante, la pression de maintien. La représentation sous la forme d'un diagramme (P,v,T)⁽¹⁷⁾ des paramètres pression de maintien, volume spécifique et température du mélange est utilisée pour optimiser le contrôle de cette phase.

Les gradients thermiques et les cisaillements subis par le matériau contribuent à l'existence de contraintes résiduelles complexes et inhomogènes au sein de la pièce finale.

II.3) Histoire thermomécanique

Le terme de contraintes résiduelles englobe plusieurs phénomènes tels que orientation moléculaire, forces de tension/compression et déformations élongationnelles.

II.3.a) *Orientation moléculaire des zones amorphes*

Ce mécanisme est principalement déterminé par les états fluide et caoutchoutique du matériau. Les contraintes d'écoulement sont des contraintes de tension. Elles présentent un maximum au niveau des surfaces de la pièce injectée. L'orientation est moindre pour une viscosité plus faible (15).

II.3.b) *Cisaillement-anisotropie*

Le front de matière est soumis à une déformation élongationnelle pendant l'avancée dans la cavité (1). Il se solidifie au contact des parois. Au coeur, les contraintes d'écoulement sont moindres et les temps de relaxation plus élevés: dans le cas d'un mélange biphasé incorporant une seconde phase élastomère, les particules sont par conséquent relativement sphériques (fig.3).

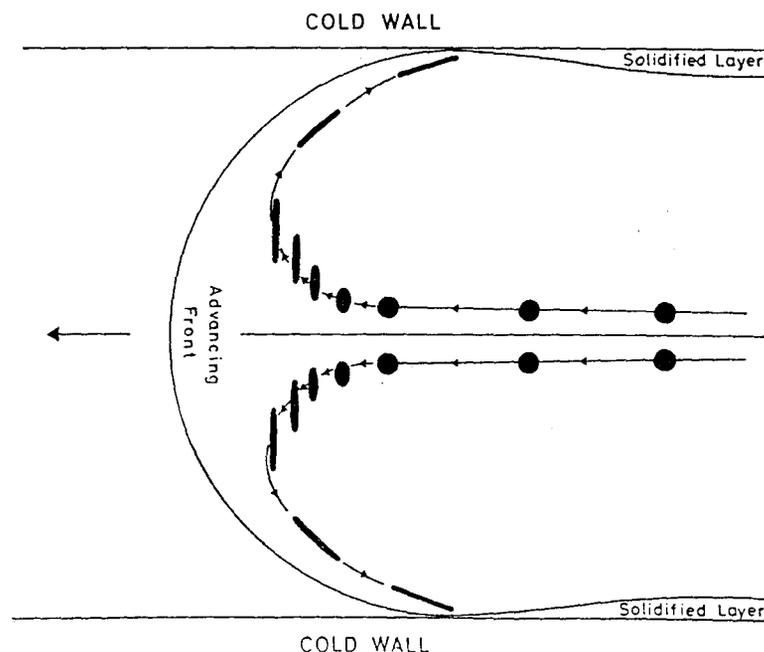


Fig.3: Modélisation de l'avancée du front de matière dans la cavité

La pression d'injection et la vitesse d'injection peuvent influencer l'anisotropie.

II3.c) Contraintes thermiques

Outre l'influence des gradients de température sur le gel des contraintes d'écoulement, il existe des contraintes d'origine purement thermique, déterminées par les variations de densité et le comportement viscoélastique des polymères franchissant la transition vitreuse lors du refroidissement.

Le profil de contrainte d'origine thermique est parabolique dans l'épaisseur de la pièce, avec une composante de tension au coeur et de compression en peau.

La solidification de la matrice entraîne l'apparition de contraintes de tension au niveau des particules. La température du moule influe sur les contraintes de compression en surface.

Les mécanismes évoqués précédemment peuvent induire des phénomènes ennuyeux de retrait et de gauchissement de la pièce finale ⁽¹⁸⁾.

Ce bref résumé concernant la transformation souligne les étapes importantes dans l'établissement de la morphologie d'un mélange, et indique la complexité des interactions entre paramètres de mise en oeuvre et évolution microstructurale lors de l'injection.

III) LE MELANGE PA-PPO

III.1) Présentation

Le matériau, fourni par General Electric Plastics, est un alliage constitué d'une matrice polyamide 6-6 (PA6-6), dans laquelle on a incorporé une seconde phase de polyoxyde de phénylène (PPO), en proportion approximative 50/50. L'ajout d'un agent compatibilisant en homogénéise la dispersion et crée une morphologie fine avec des particules de 1 à 2 μm de diamètre (fig.4).

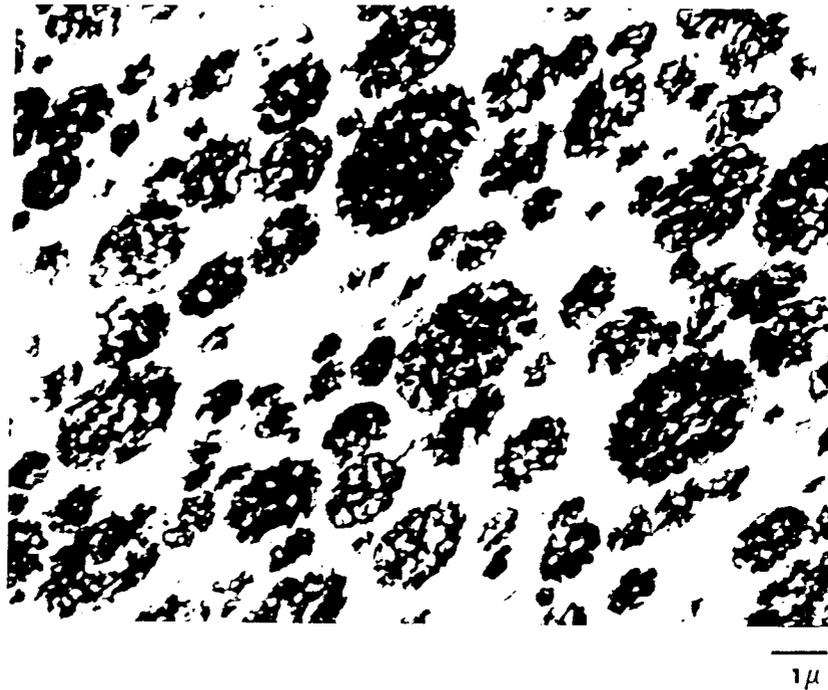


Fig.4: Structure du mélange biphase (microscopie électronique en transmission)

La compatibilisation est réalisée par extrusion réactive. Elle est obtenue par le biais de la formation in situ d'un copolymère entre le PA et le PPO. L'objectif est de garantir la stabilité ultérieure de la morphologie, et d'assurer un bon niveau d'adhésion entre les phases.

Les propriétés mécaniques d'un tel alliage sont optimisées grâce à l'incorporation d'un élastomère au sein de la phase dispersée. La microstructure interne des particules est complexe (fig.5), la phase élastomère apparaissant sous forme de segments tortueux enchevêtrés dans le PPO. Ce type de morphologie est caractéristique de l'organisation de copolymères séquencés où, en raison de l'incompatibilité thermodynamique, les séquences élastomères qui constituent la composante minoritaire de la particule de renfort sont ségréguées.



Fig.5: Microstructure interne des particules (microscopie électronique en transmission)

III.1.a) La matrice polyamide

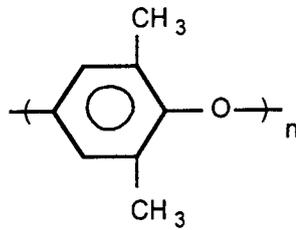
Il s'agit du Polyamide 6-6, de formule ci-dessous:



Le PA6-6 est un matériau thermoplastique semi-cristallin dont la température de transition vitreuse est de 72°C à l'état sec. Il cristallise facilement et développe des interactions fortes entre les groupements NH et CO de chaînes adjacentes. Sa masse moléculaire relativement faible en fait un matériau facile à mettre en oeuvre, de part sa faible viscosité. C'est un matériau hydrophile, qui nécessite donc un séchage préalable.

Du point de vue de la mécanique de la rupture, les polyamides présentent une bonne résistance en terme d'amorçage de fissures, mais possèdent une résistance médiocre à leur propagation⁽¹⁹⁾. L'incorporation d'une seconde phase répond donc à la nécessité de pallier à ce défaut.

III.1b) Le polyoxyde de phénylène



De formule:

le PPO est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse, T_g , mesurée par Analyse Enthalpique Différentielle (A.E.D.) en balayage à la vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{mn}$, est de 215°C . Cette particularité permet de conserver au mélange PA/PPO une bonne rigidité dans une gamme de températures étendue. L'association du PPO à une matrice Polyamide limite en outre la reprise d'humidité du mélange.

La nécessité d'une mise en oeuvre à température élevée a longtemps constitué un obstacle à une large diffusion, sa percée étant initialement intervenue sous la forme d'un mélange miscible PS/PPO, le Noryl.

Le PPO présente de bonnes propriétés mécaniques, ainsi qu'une stabilité dimensionnelle excellente du fait de sa structure non cristalline.

III.1c) La phase élastomère

Comme évoqué précédemment, il s'agit de copolymères séquencés où la séquence élastomère est majoritaire. La cohésion au sein de la particule est assurée par des blocs styréniques miscibles avec le PPO. Selon les formulations, il s'agit soit d'un élastomère insaturé aisément identifiable par marquage au Tétroxyde d'Osmium, soit d'un élastomère saturé.

III.2) Matériaux étudiés

La phase préliminaire de l'étude⁽²⁰⁾ a été menée sur le Noryl GTX914. Des modifications ont été apportées par G.E.P., quant à la nature de l'élastomère et/ou à la compatibilisation du mélange. Cette évolution des matériaux justifie que les travaux réalisés concernent également le Noryl GTX944, puis de façon plus complète, le Noryl GTX964, dont la différence essentielle avec le 944 réside dans le choix d'une matrice polyamide 6-6 de plus faible masse moléculaire. Ces différentes évolutions

visent essentiellement à améliorer la processabilité du matériau ainsi qu'à optimiser le comportement thermomécanique.

Les caractéristiques principales de ces matériaux sont rassemblées dans le tableau de la Figure 6.

	GTX914	GTX944	GTX964
Compatibilisation	Génération "I"	Génération "II"	Génération "II"
Modificateur d'impact	Insaturé	Saturé	Saturé
Stabilisation	Antioxydants	Antioxydants	Antioxydants
Polyamide	Standard	Standard	Fluidité améliorée

Fig.6

III.3) Les conditions de mise en oeuvre

Ces conditions ont été choisies afin de simuler autant que possible les conditions d'injection de pièces réelles de carrosserie de faible épaisseur. La vitesse d'injection est maintenue constante, ainsi que la température du moule. Les échantillons sont obtenus sous forme de plaques de 175x175 mm², et d'épaisseur 2 mm.

L'étude porte sur l'influence des paramètres suivants:

- T_m: la température matière à l'état fondu
- P_m: la pression de maintien lors du compactage
- t_s: le temps de séjour dans la vis
- P_{inj}: la pression d'injection

Il est important de préciser que la pression d'injection est une variable résultante de certains paramètres de mise en oeuvre. Elle est mesurée et non fixée par l'utilisateur comme dans le cas des variables T_m, P_m, et t_s.

Les conditions de mise en oeuvre étudiées sont résumées dans les tableaux suivants (fig.7) pour les Noryl GTX914, 944 et 964. Le mélange réalisé avec les paramètres de la condition C4 n'a pas été séché au préalable.

condition	Tm (°C)	Pm (bar)	ts (min)
C1	297	50	3
C2	297	85	3
C3	312	55	8
C4	295	50	3

Fig.7a: paramètres Noryl GTX914

condition	Tm (°C)	Pm (bar)	ts (min)
C1	294	50	3
C2	294	85	3
C3	312	55	8
C4	294	50	3

Fig.7b: paramètres Noryl GTX944

condition	Tm (°C)	Pm (bar)	ts (min)	Pinj (bar)
C1	296	50	3	95
C2	296	85	3	98
C3	313	50	8	76
C4	313	55	3	78
C5	323	55	3	67
C6	323	20	3	66
C7	323	55	8	57
C8	323	20	8	55

Fig.7c: paramètres Noryl GTX964

Les conditions Cx seront désignées ultérieurement de la façon suivante: Cx=C(Tm=a, Pm=b, ts=c). La condition C1 peut être appelée condition standard.

Sur la base de la description succincte du processus d'injection présentée au début de ce chapitre, il est possible de faire quelques commentaires sur l'influence potentielle de ces paramètres sur la microstructure finale du matériau.

- La pression de maintien est susceptible de contrôler les phénomènes de cristallisation de la matrice, ainsi que la relaxation de l'anisotropie et des tensions internes.
- L'effet de la température peut se manifester, d'une part au travers de la viscosité dans les effets de cisaillement du mélange, mais également en termes de dégradation thermique, auquel cas cette variable sera couplée au temps de séjour.

III.4) Caractérisation physico-chimique

La caractérisation a porté principalement sur la détermination du taux de cristallinité de la matrice par Analyse Enthalpique Différentielle, et sur l'identification des mobilités moléculaires présentes dans les mélanges par Spectroscopie Mécanique Dynamique.

III.4.a) *Evaluation de la cristallinité*

La germination et la taille des domaines cristallins de la matrice polyamide 6-6 sont deux facteurs pouvant être affectés par une variation de la température à l'état fondu et/ou de la pression de maintien ⁽²¹⁾.

Le taux de cristallinité est déterminé par A.E.D. lors de la première fusion obtenue à une vitesse de balayage en température de 20°C/mn.

Il est calculé selon la relation suivante:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}}$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion mesurée, rapportée à la masse de PA 6-6, et ΔH_{f0} l'enthalpie de fusion pour un PA 6-6 parfaitement cristallin. La température au maximum du pic de fusion est de l'ordre de 265°C.

Les taux de cristallinité sont représentés en fonction de chaque paramètre de mise en oeuvre (Fig.8) pour les Noryl GTX944 et 964.

L'augmentation de quelques pourcents du taux de cristallinité dans le cas du Noryl GTX 964 pourrait être attribuable au fait que le PA6-6 soit de masse moléculaire plus faible.

Augmenter la température à l'état fondu implique une cinétique plus longue de refroidissement, ce qui contribue ainsi à la recristallisation. L'effet contraire est observé si on augmente la pression de maintien (mobilités réduites).

Toutefois, en raison des faibles écarts observés sur les taux de cristallinité, il paraît difficile d'envisager qu'ils aient une influence notable sur les propriétés mécaniques résultantes du matériau.

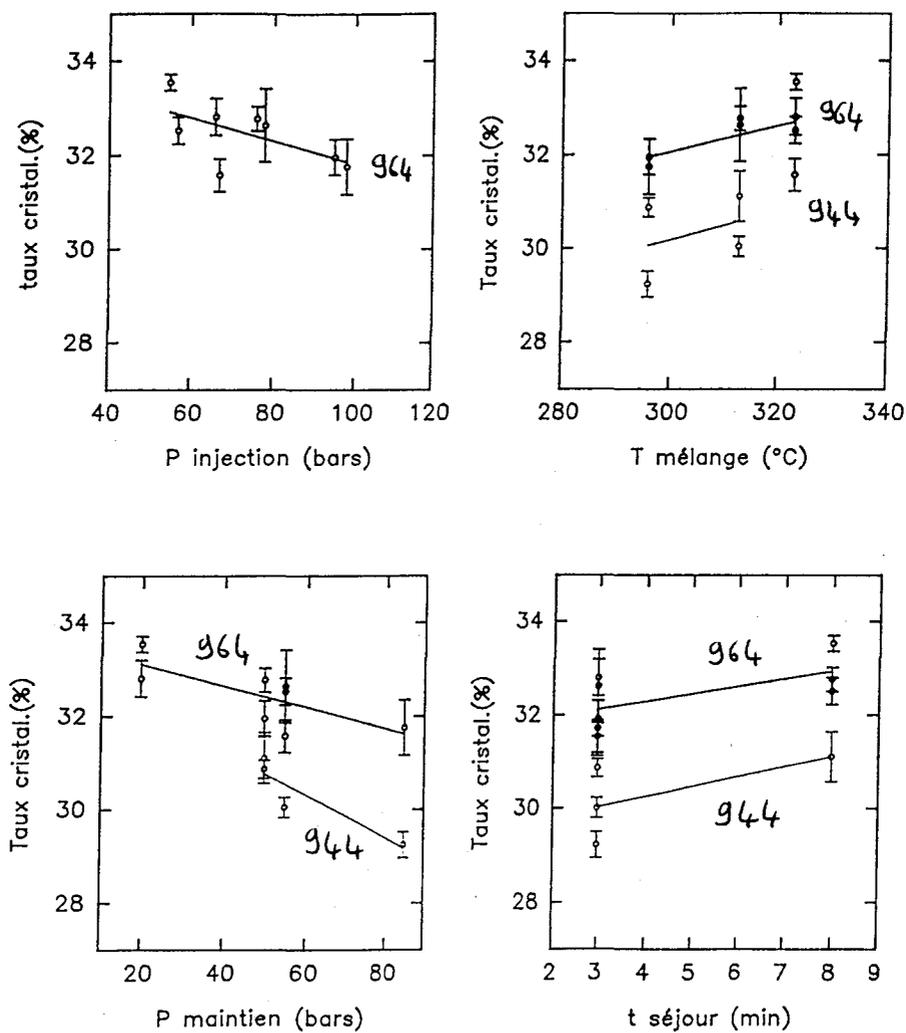


Fig.8: Influence de la masse moléculaire du PA 6-6 et des paramètres de mise en œuvre sur le taux de cristallinité

III.4.b) Comportement viscoélastique

Les mobilités moléculaires à l'état solide sont évaluées par analyse viscoélastique dynamique. Les grandeurs caractéristiques de l'essai dynamique, E' module de conservation, E'' module de perte, ainsi que la tangente de l'angle de perte, $\tan\delta = E''/E'$, sont déterminés lors d'essais à fréquence fixée sur une large plage de températures: $-100^\circ\text{C} < T < 240^\circ\text{C}$. Les essais sont réalisés en flexion trois points sur un appareil Rheometrics RSA II.

Le spectre mécanique dynamique obtenu à la fréquence de 1Hz (fig.9) sur le Noryl GTX 964 met en évidence les maxima de $\tan\delta$ associés aux transitions α de l'élastomère, du PA et du PPO à -62°C , $+70^\circ\text{C}$ et $+212^\circ\text{C}$ respectivement. Ces transitions correspondent à l'activation des mouvements moléculaires coopératifs caractéristiques du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

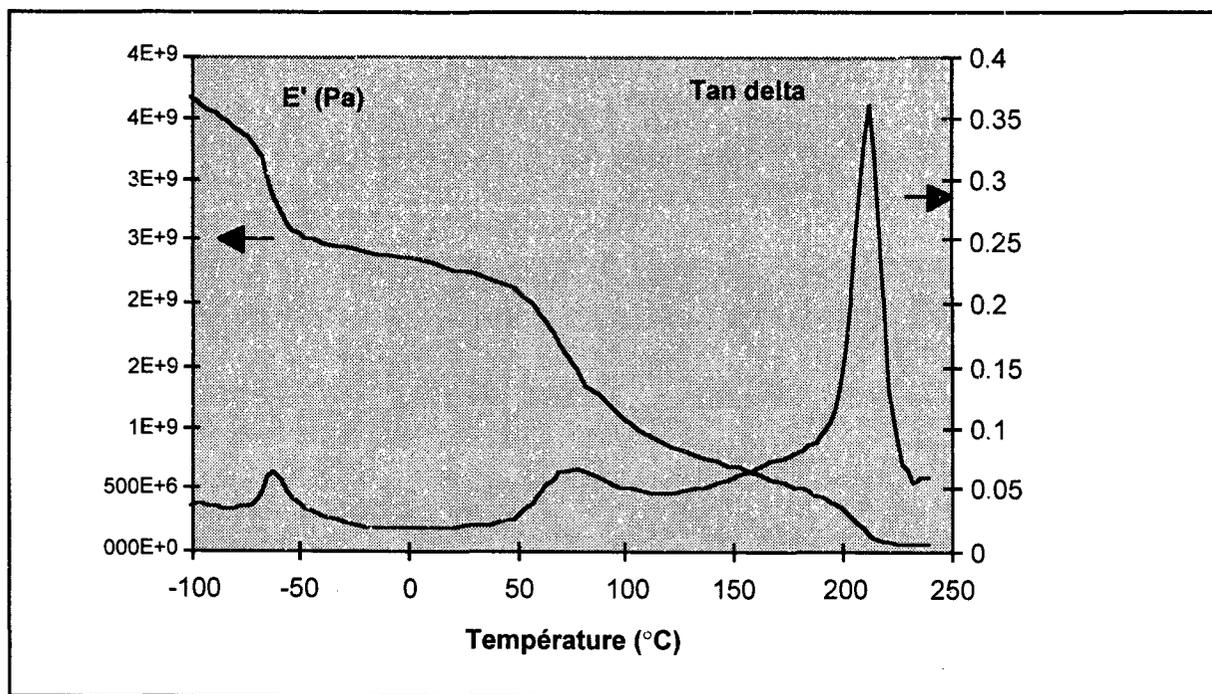


Fig.9: Spectre viscoélastique du mélanges PA/PPO/élastomère GTX 964

Ces transitions viscoélastiques ne sont manifestement pas sensibles aux paramètres de mise en oeuvre. Des essais effectués pour différentes fréquences de sollicitation permettent d'accéder à leurs énergies d'activation; elles se sont révélées semblables pour deux conditions extrêmes de mise en oeuvre, $C(T_m=296, P_m=50, t_s=3)$ et $C(T_m=323, P_m=20, t_s=8)$.

Les spectres associés aux mélanges GTX 944 ne présentent pas de variation notable par rapport au spectre de la figure 9.

Au contraire, la présence de l'élastomère insaturé dans le Noryl GTX 914 se manifeste à des températures inférieures à celles observées pour les deux systèmes précédents. Ainsi, à la fréquence de 1Hz, le maximum de la transition α de l'élastomère se situe à -70°C .

L'évolution de $\tan \delta$ avec la température pour ces deux systèmes est comparée sur la figure 10.

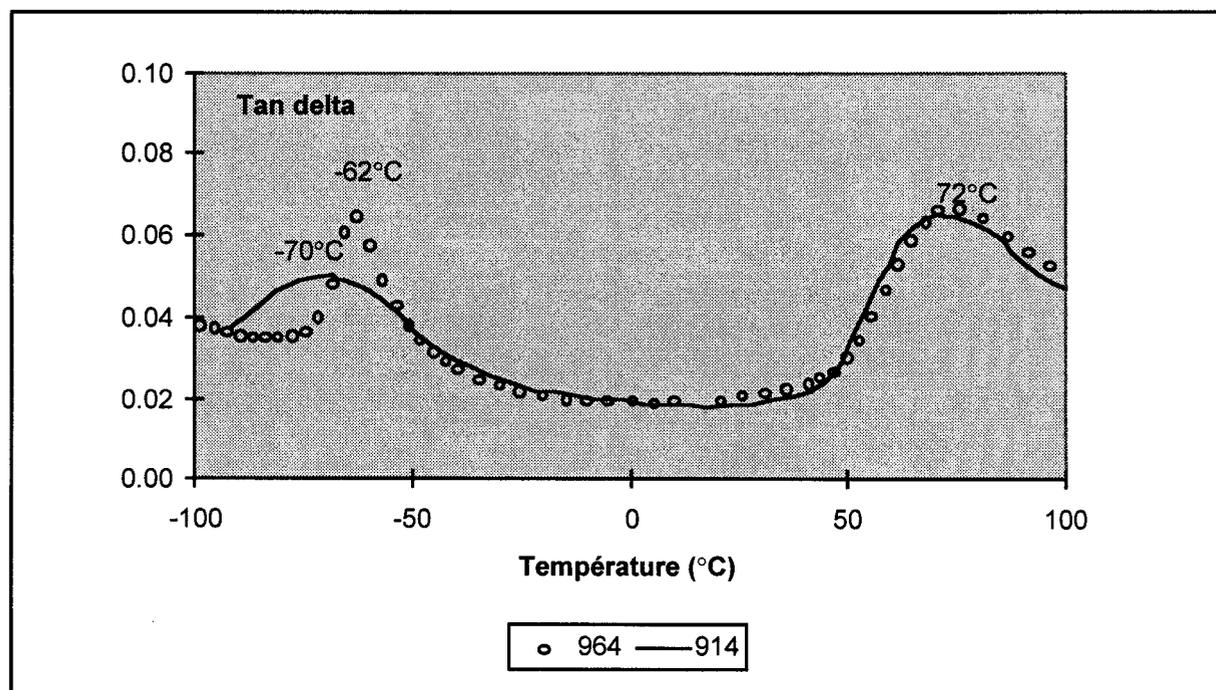


Fig.10: Spectre viscoélastique des mélanges 964 et 914

Ces données microstructurales préliminaires soulignent le caractère original des mélanges dont nous allons examiner le comportement mécanique dans ce qui suit. L'originalité provient essentiellement d'une combinaison biphasée rigide-rigide, où l'association classique thermoplastique-élastomère est réalisée à l'intérieur de la particule de seconde phase.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. C.B.Bucknall, *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers, London (1978)
2. M.Xanthos and S.S.Dagli, *Polym.Eng.Sci.*, **31**, 929 (1991)
3. S.Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York (1982)
4. S.Wu, *Polym.Eng.Sci.*, **27**, 335 (1987)
5. M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1392 (1988)
6. N.C. Liu, W.E. Baker, *Adv. Polym. Techn.*, **11**, 249 (1992)
7. A.Siegmann, A.Buchman and S.Kenig, *Polym.Eng.Sci.*, **21**, 997 (1981)
8. G.Menges, *Makromol.Chem.Macromol.Symp.*, **23**, 13 (1989)
9. A.J.Oostenbrink, L.J.Molenaar and R.J.Gaymans, *3rd Eur.Symp.on Polym.Blends*, Cambridge, July 1991
10. B.Majumdar, H.Keskkula and D.R.Paul, *J.Appl.Polym.Sci.*, **54**, 339 (1994)
11. W.C.Bushko and V.K.Stokes, *Polym.Eng.Sci.*, **35**, 365 (1995)
12. J.R.Campbell, S.Y.Hobbs, T.J.Shea and V.H.Watkins, *Polym.Eng.Sci.*, **30**, 1056 (1990)
13. J.F.Agassant, B.Vergnes and M.Vincent, *Makromol.Chem.Macromol.Symp.*, **68**, 153 (1993)
14. M.M.Cross, *Rheol.Acta*, **18**, 909 (1979)
15. P.Delbarre, *Thèse de Doctorat de l'Université de Lille* (1991)
16. S.E.Kadijk and B.H.A.A.Van Der Brule, *Polym.Eng.Sci.*, **34**, 1535 (1994)
17. A.R.Agrawal, I.O.Pandelidis and M.Pecht, *Polym.Eng.Sci.*, **27**, 1345 (1987)
18. R.Hammel, W.J.MacKnight and F.E.Karasz, *J.Appl.Phys.*, **46**, 4194 (1975)
19. O.K.Muratoglu, A.S.Argon, R.E.Cohen, and M.Weinberg, *Polym.*, **36**, 921 (1995)
20. R.Delforges, *Rapport de D.E.A.en Sciences des Matériaux*, USTL (1992)
21. D.P.Russel and P.W.R.Beaumont, *J.Mater.Sci.*, **15**, 197 (1980)

I) MECANISMES ELEMENTAIRES DE LA DEFORMATION PLASTIQUE

La déformation plastique implique différents micromécanismes responsables de la dissipation d'énergie, selon les polymères et le mode de sollicitation employés. La formation de bandes de cisaillement et la création de craquelures, ou crazes, sont les plus importants.

I.1) Le cisaillement

La déformation plastique par cisaillement se manifeste par l'activation thermique de glissements moléculaires localisés qui conduisent à la formation de bandes de cisaillement. Ces bandes n'entraînent pas de décohésion intermoléculaire, et par conséquent pas de variation de volume du matériau. Wu et Li⁽¹⁻³⁾ ont mis en évidence dans les polymères amorphes deux processus distincts de déformation par cisaillement (fig.1):

- le cisaillement localisé: les bandes sont nettes, plus épaisses et atteignent des déformations assez élevées. Elles se propagent selon un angle de 40° par rapport à la direction de sollicitation et donnent lieu à une rupture plus fragile.
- le cisaillement diffus: les bandes sont fines, courtes et les molécules y subissent des taux de déformation réduits. Elles s'organisent en réseaux perpendiculaires et se propagent selon un angle de 45° , pour lequel la contrainte de cisaillement est maximale. Elles sont associées à une rupture ductile.

Les bandes de cisaillement s'amorcent sur des sites de concentration de contrainte. Elles sont déviées par la rencontre d'un obstacle, par exemple une particule de seconde phase, et/ou transformées en zones diffuses.

Les bandes de cisaillement constituent l'analogie des plans de glissement de la plasticité cristalline. Dans le cas des thermoplastiques semi-cristallins, les mécanismes de cisaillement et de déstructuration des lamelles cristallines se combinent à la déformation de la phase amorphe interlamellaire. Leurs influences respectives varient sensiblement suivant que l'on se situe au-dessus ou en dessous de T_g .

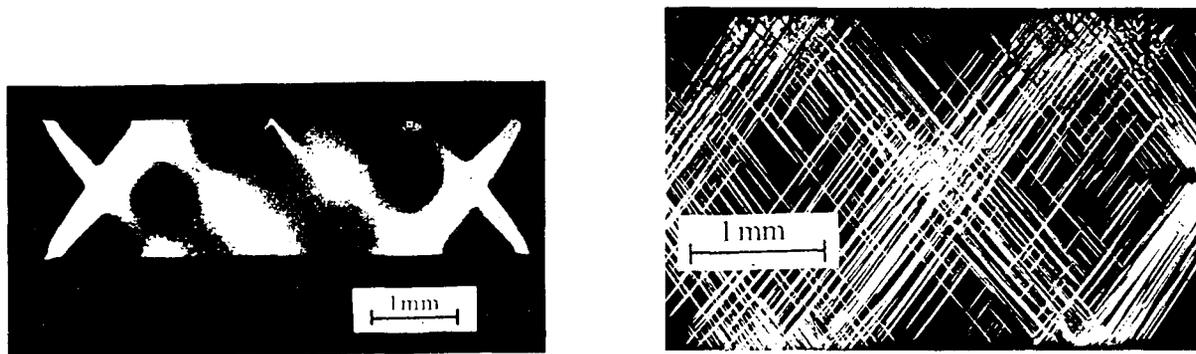


Fig.1: cisaillement diffus (PMMA), cisaillement localisé (PS)

Des critères de plasticité par cisaillement ont été proposés pour les polymères. Le point marquant est que la contrainte critique d'écoulement plastique, définie selon un critère de Tresca ou de von Mises, présente une influence notable de la pression hydrostatique⁽⁴⁾. De ce fait, la contrainte au seuil d'écoulement est plus élevée en traction qu'en compression.

L'analyse détaillée des théories de la plasticité dans les polymères est en dehors des objectifs de ce travail.

I.2) Le crazing

La craquelure, ou craze, constitue un état intermédiaire entre une fissure et le matériau massif. Il est formé d'une alternance de fibrilles séparées par des microcavités. Lorsque l'on applique une contrainte de traction, des crazes peuvent se développer au sein du matériau (fig.2). Ils se propagent perpendiculairement à l'axe de sollicitation. Lors de la croissance d'un craze, l'allongement des fibrilles, à diamètre sensiblement constant, s'effectue par extraction de matière à l'interface entre celles-ci et le matériau non déformé. Les taux d'étirement locaux sont très importants, ce qui conduit finalement à la rupture de fibrilles, puis à la propagation de fissures dans les crazes.

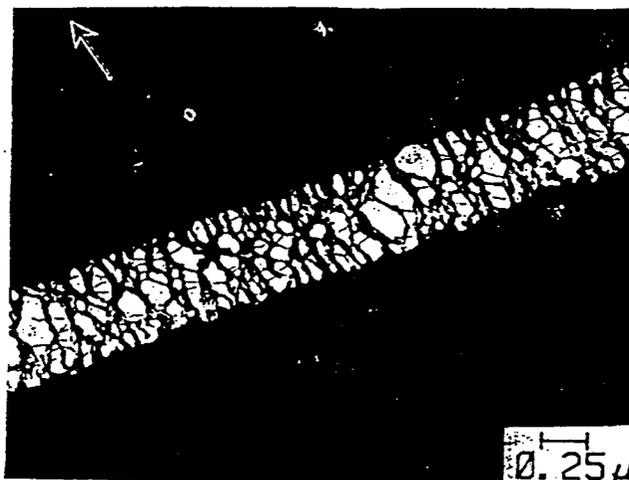


Fig.2: craze observé dans le Polystyrène

Kambour⁽⁵⁾, Donald et Kramer⁽⁶⁾, ont largement étudié la structure des crazes, ainsi que leur amorçage et leur croissance dans les polymères amorphes.

Comme pour le cisaillement, les crazes s'amorcent sur des sites de concentration de contrainte et peuvent être stoppés par la présence d'un obstacle. Le fait que la cavitation du matériau soit une étape nécessaire à la naissance du craze implique que ce mécanisme est facilité par l'existence d'une contrainte hydrostatique dilatationnelle.

La densité d'enchevêtrements des chaînes est un paramètre déterminant pour l'apparition de l'un ou de l'autre mode de déformation (cisaillement ou crazing)⁽⁷⁾, ce dernier mécanisme étant favorisé dans les polymères peu enchevêtrés comme le Polystyrène. Néanmoins sous certaines conditions (en fonction de l'état local de contraintes par exemple), les deux mécanismes peuvent coexister et interagir de plusieurs façons:

- par arrêt d'un craze sur une bande de cisaillement
- par création d'une bande de cisaillement à l'extrémité d'un craze
- par croissance d'une bande entre deux crazes

Dans les mélanges, les particules de seconde phase peuvent amorcer ou stopper la croissance des défauts inhérents au mécanisme de plasticité. Cependant,

la phase élastomère ne contribue pas directement à la déformation. Elle joue d'abord le rôle de catalyseur, en altérant la distribution de contraintes dans la matrice.

Un craze peut s'amorcer par l'intermédiaire d'un mécanisme de cavitation interne à la particule d'élastomère. Argon et Cohen⁽⁸⁾ ont étudié les mécanismes d'apparition de crazes dans des copolymères blocs de type styrène-butadiène, pour des morphologies cylindrique et sphérique. La cavitation de la phase élastomère provoque un phénomène de striction dans la matrice environnante (ici du polystyrène). La qualité de l'interface PS-PB, l'orientation, le degré de réticulation et le poids moléculaire du caoutchouc sont des facteurs déterminants sur la capacité de la particule à caviter.

II) INFLUENCE DES PARTICULES DE RENFORT

II.1) Champ de contraintes autour d'une inclusion

La nature des mécanismes mis en jeu lors de la déformation dépend non seulement des propriétés et de la morphologie de l'élastomère, mais aussi de l'état de contrainte imposé. La distribution et la nature hydrostatique ou déviatorique des contraintes diffèrent selon que l'on applique une contrainte macroscopique uniaxiale, par exemple lors d'un test de traction, ou que l'on considère les contraintes triaxiales importantes qui existent en fond de fissure d'un échantillon préalablement entaillé.

Goodier⁽⁹⁾ a modélisé en régime élastique le champ de contraintes existant autour d'une particule, sphérique ou bien cylindrique, incluse dans une matrice. Le système est soumis à une contrainte de traction uniaxiale appliquée très loin de l'inclusion. Les champs de contrainte résultants, en dedans et en dehors de l'inclusion, dépendent des paramètres suivants:

- G_1 et G_2 les modules de cisaillement de chaque phase
- ν_1 et ν_2 les coefficients de Poisson de chaque phase
- la géométrie de l'inclusion

Lorsque les propriétés élastiques sont suffisamment différentes, il en résulte un phénomène de concentration de contrainte, maximum à l'interface et indépendant

du diamètre. La portée des concentrations de contraintes dépend, elle, du diamètre.

De nombreux travaux ont été entrepris sur cette base pour modéliser l'état des contraintes dans les mélanges biphasés polymère-élastomère soumis à divers modes de sollicitation. En raison des possibilités limitées d'obtenir des solutions analytiques, le recours aux éléments finis est souvent adopté.

Dijkstra⁽¹⁰⁾ montre analytiquement que si la contrainte hydrostatique prédomine à l'intérieur de l'inclusion, en revanche, autour de l'inclusion la contrainte hydrostatique et la contrainte de Von Mises sont équivalentes et présentent un maximum à l'interface. L'état de contrainte après cavitation de la particule reste sensiblement le même, avec cependant une légère augmentation de la contrainte de Von Mises (Fig.3).

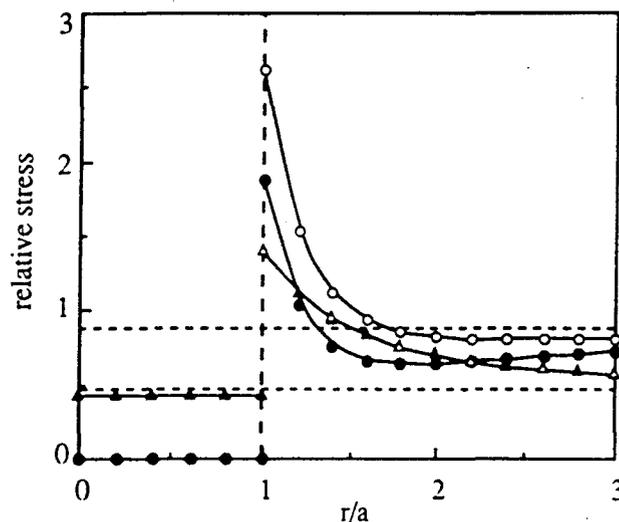


Fig.3: Contraintes dans le plan équatorial, rapportées à σ_y : cas uniaxial

contrainte de Von Mises (●) avant cavitation et (○) après cavitation

contrainte hydrostatique (▲) avant cavitation et (Δ) après cavitation

En remplaçant la contrainte uniaxiale par une contrainte biaxiale, on se rapproche d'un état de contrainte de fond de fissure. Dans ce cas, après cavitation de la particule, on observe une forte augmentation de la contrainte de Von Mises (Fig.4). Ce phénomène traduit l'importance de la cavitation de l'élastomère pour promouvoir le cisaillement. Ce point sera encore plus critique en fond de fissure où prédomine un état triaxial, si l'on veut dissiper l'énergie emmagasinée sous

forme d'une zone plastique étendue, ce qui renforce la résistance du matériau à l'avancée de la fissure.

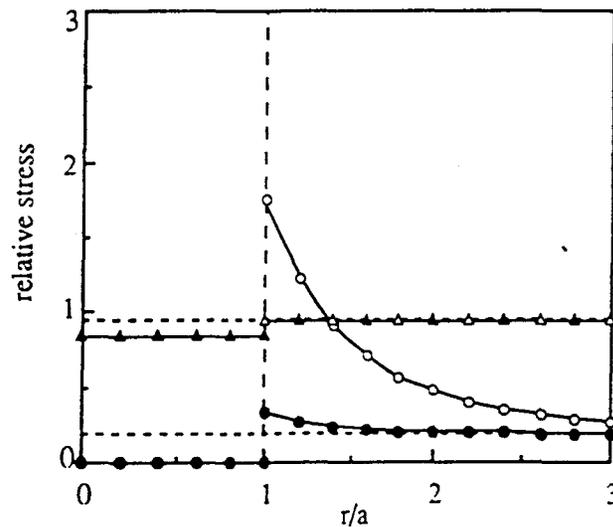


Fig.4 : Contraintes dans le plan équatorial, ramenées à σ_y : cas biaxial

contrainte de Von Mises (●) avant cavitation et (○) après cavitation
 contrainte hydrostatique (▲) avant cavitation et (Δ) après cavitation

La validité de ce calcul reste toutefois limitée au cas d'une inclusion isolée. Si on considère un mélange biphasé avec une concentration non négligeable de seconde phase, les interactions entre particules ne peuvent plus être négligées.

Guild et Young^(11,12) ont proposé une méthode d'analyse par éléments finis qui rend compte des propriétés du caoutchouc sur le facteur de concentration de contrainte pour des matrices epoxy et PMMA renforcées élastomère. Ils prédisent, pour un modèle de déformation plane, une augmentation de la contrainte de Von Mises dans la matrice après cavitation de la particule. De plus, la contrainte hydrostatique des particules voisines tend à diminuer, excepté pour les particules dans ou proches du plan perpendiculaire aux contraintes principales, où la contrainte hydrostatique augmente légèrement.

II.2) Influence de la distance interparticulaire

Le mécanisme de recouvrement des champs de contrainte dépend de la distance interparticulaire, i.e. de la longueur du ligament de matrice compris entre deux particules (fig.5).

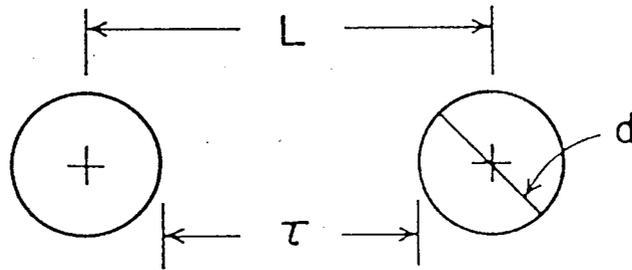


Fig.5: distance interparticulaire surface à surface

Wu⁽¹³⁾ a mis en évidence, sur un mélange PA/élastomère, l'apparition d'une transition fragile-ductile pour une distance interparticulaire critique. Il modélise cette valeur critique par la relation suivante:

$$\tau_c = d_c \left[k \left(\frac{\pi}{6\phi_r} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

où d_c est le diamètre critique d'une particule, ϕ_r la fraction volumique de renfort et k une constante géométrique qui dépend du type de symétrie envisagé dans l'arrangement des particules de seconde phase. Le mécanisme de renfort ne dépendrait pas directement de d_c et de ϕ_r , mais des caractéristiques de la matrice.

Wu⁽¹⁴⁾ suggère aussi que le recouvrement des champs de contraintes n'est pas le mécanisme qui gouverne la transition fragile-ductile, bien qu'il participe à la génération de cisaillement dans la matrice. La cavitation des particules entraîne la déformation par cisaillement des ligaments de matrice les plus fins, en état de contrainte plane. La ductilité est atteinte lorsqu'il y a interconnection des domaines cisailés. Cette interprétation a été modélisée par un phénomène de percolation⁽¹⁵⁾. Gloaguen et al.^(16,17) établissent une corrélation entre amorçage de la plasticité et ténacité de mélanges PMMA-latex core-shell selon une approche identique.

L'analyse des champs de contraintes et des modes de déformation induits montre le rôle important joué par les mécanismes de cavitation de la particule. Il

est donc primordial d'examiner l'étape de création d'un microvide au sein d'une particule.

II.3) Influence des propriétés de l'élastomère

La distance interparticulaire n'est pas le seul facteur qui détermine le comportement à l'impact des mélanges biphasés. Borgreeve⁽¹⁸⁾ a montré qu'un mélange PA6/EPR présentait une résistance à l'impact optimale avec la température tandis que la résistance d'un mélange PA6/EPDM augmentait de façon monotone avec la température. Les propriétés à l'impact sont meilleures pour un élastomère de plus faible module d'Young.

L'efficacité du renfort pour promouvoir la dissipation d'énergie par plasticité en tête de fissure dépend de sa capacité à nucléer une cavitation. Le problème est de trouver quelles sont les propriétés mécaniques de l'élastomère qui déterminent sa capacité à caviter. D'après Gent⁽¹⁹⁾, l'origine du mécanisme de cavitation d'un caoutchouc en tension uniaxiale se situe dans l'instabilité élastique de microcavités préexistantes. Le module élastique serait le seul facteur déterminant.

Toutefois, l'influence du coefficient de Poisson ne peut être exclue, en particulier dans le cas d'élastomères thermoplastiques où ν est légèrement inférieur à celui d'un caoutchouc. En réduisant l'écart entre le coefficient de Poisson de l'élastomère et celui de la matrice⁽¹⁸⁾, on réduit la contrainte appliquée à la particule et par conséquent on retarde l'amorçage d'une cavitation.

II.4) Contrainte critique de cavitation

Le modèle proposé par Gent⁽²⁰⁾ traduit l'influence des propriétés mécaniques du caoutchouc sur l'amorçage d'une cavitation. En admettant l'existence préalable d'un microvide et en négligeant les termes d'énergie de surface, il évalue la contrainte critique pour accroître la cavité par la relation suivante:

$$\sigma_{\text{cav}} = \frac{5}{2} G$$

où G est le module de cisaillement du caoutchouc (matériau neo-Hookéen).

Toutefois, la présence de précavités de taille relativement importante (supérieure à 0.5 μm) reste peu probable dans la majeure partie des élastomères étudiés. Une telle hypothèse limite donc l'intérêt du modèle.

L'étude des premiers stades de cavitation dans un mélange thermoplastique/élastomère reste délicate à évaluer expérimentalement. La relation entre la contrainte appliquée et la contrainte réelle de cavitation d'une particule est rendue complexe par le recouvrement des champs de contrainte de chaque inclusion, et par les contraintes thermiques induites lors de la mise en œuvre, à cause de la différence de coefficient de dilatation thermique entre les deux phases. Celui-ci est généralement plus élevé pour un élastomère que pour un thermoplastique. Par conséquent, à la température ambiante, les particules de renfort seront déjà soumises à une tension hydrostatique avant l'application d'une contrainte extérieure. Pour un refroidissement rapide et une matrice supposée infiniment rigide, les contraintes thermiques sont données par⁽¹⁰⁾:

$$\sigma_{\text{th}} = 3K_2 \cdot \Delta T \cdot (\alpha_2 - \alpha_1)$$

où K_2 est le module de compressibilité de l'élastomère, ΔT la différence de température entre la T_g du thermoplastique et la température ambiante, α_2 et α_1 les coefficients de dilatation thermique de l'élastomère et de la matrice respectivement.

Une fois la contribution thermique estimée, il est possible de quantifier la contrainte réelle de cavitation de la particule par la relation suivante:

$$\sigma_{\text{cav}} = \phi \cdot \sigma_{\text{cav},m} + \sigma_{\text{th}}$$

où $\sigma_{\text{cav},m}$ est la contrainte macroscopique d'apparition de la cavitation au sein du matériau et ϕ le rapport entre la contrainte hydrostatique dans l'élastomère et la contrainte macroscopique appliquée.

En comparant les résultats obtenus par cette relation avec ceux prévus par la théorie de Gent, et pour différents mélanges PA6/élastomère, Dijkstra⁽¹⁰⁾ conclut que la corrélation est meilleure en considérant le module de compressibilité, plutôt que le module de cisaillement G introduit dans la théorie de Gent.

II.5) Théorie de Bucknall

L'observation en microscopie des mécanismes de cavitation à l'état post déformé ne met pas forcément en évidence une distribution spatiale spécifique des particules cavitées. Cependant, Yee et Pearson⁽²¹⁾ ont découvert, par une étude en lumière polarisée, la présence de bandes de cisaillement connectées entre les particules cavitées. Ce même phénomène a été observé par diffusion aux petits angles par Breuer et al.⁽²²⁾: les cavités observées sont alignées en bandes orientées selon un angle de 55° par rapport à l'axe de sollicitation, contre 38-40° pour une bande de cisaillement à volume constant. Cette déviation augmente avec la taille de particule. Les "bandes dilatationnelles" s'amorcent plus facilement dans des plans contenant des particules de taille importante et relativement proches l'une de l'autre.

II.5.a) Critère de cavitation

Bucknall^(23,24) a proposé une théorie qui rend compte de l'amorçage d'une cavitation à l'intérieur d'un renfort élastomère et de la propagation de ce phénomène de cavitation selon une direction spécifique. Ce modèle est fondé sur la théorie des milieux poreux avancée par Berg sur les métaux et développée par Gurson. Il prend en compte un terme supplémentaire qui englobe les effets de contrainte hydrostatique dans les polymères. Deux hypothèses sont avancées:

- ⇒ les défauts les plus importants existant à l'intérieur de la particule sont des microvides de quelques nanomètres de diamètre
- ⇒ ces microvides vont se développer si la relaxation d'énergie de déformation volumique stockée est suffisante, d'une part pour créer de nouvelles surfaces et d'autre part pour étirer le caoutchouc

Le modèle est développé sur des considérations énergétiques. L'énergie de déformation de la particule avant cavitation est donnée par l'expression suivante:

$$U_0 = \frac{2}{3} \pi K R^3 (\Delta v_0)^2$$

où K est le module de compressibilité de l'élastomère, R le rayon de la particule et Δv_0 la variation de volume.

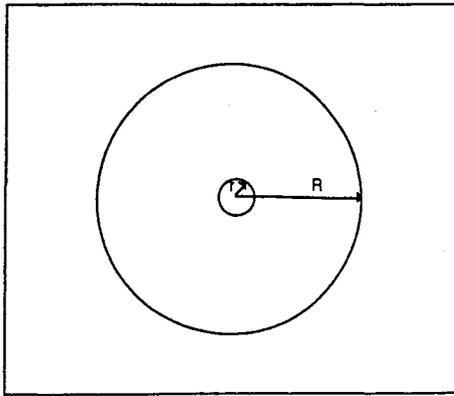


Fig.6: modèle de cavité de la théorie de Bucknall

L'énergie de la particule après formation d'une cavité de rayon r (fig.6) est la suivante:

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

où Γ est la tension surfacique de l'élastomère, G son module de cisaillement, ρ le rapport de densité de l'élastomère avant et après cavitation et $F(\lambda_f)$ une fonction de son étirement à la rupture. Le second terme traduit la création de nouvelles surfaces et le dernier terme représente l'énergie nécessaire pour étirer le caoutchouc et permettre à la cavité de s'accroître.

Le rapport U/U_0 passe par un minimum en fonction de r/R , d'autant plus marqué que R est grand, et la formation d'une cavité n'aura lieu que pour un rapport U/U_0 inférieur à un.

Les particules de taille supérieure sont donc énergétiquement plus favorables au mécanisme de cavitation que les petites particules. Ce type de conclusion est également établi séparément par Groeninckx et al.^(25,26) sur la base d'un modèle énergétique comparable. Ces auteurs démontrent en outre dans le cas du PVC renforcé élastomère que cavitation interne à l'élastomère ou décohésion à l'interface ont le même effet sur la relaxation des contraintes triaxiales en tête de fissure.

II.5.b) Propagation de bandes "dilatationnelles"

Selon le modèle proposé, le mécanisme de déformation débute par la cavitation de particules d'élastomère, et se propage à travers la croissance de bandes dilatationnelles combinant cisaillement et cavitation dans le même plan. La présence de particules cavitées concentrées localement sur un plan est propice à la propagation d'une telle bande (fig.7). Celle-ci peut être assimilée à une dislocation, au sens où elle génère des champs de contrainte et de déformation en ses extrémités, propageant ainsi l'amorçage de cavitation aux particules avoisinantes.



Fig.7: Observation d'une "bande dilatationnelle" dans un PA6 renforcé⁽²⁷⁾

La propagation peut être stoppée sur une particule de taille trop faible pour pouvoir caviter. Les bandes observées se propagent suivant le principe représenté fig.8, et selon un angle ψ par rapport à l'axe principal de sollicitation, défini par:

$$\tan 2\psi = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\epsilon}}$$

où $\dot{\gamma}$ est la vitesse de déformation par cisaillement et $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation selon l'axe principal.

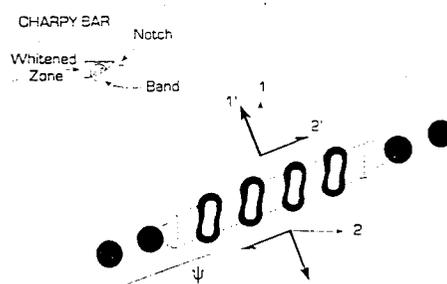


Fig.8: Développement d'une "bande dilatationnelle"⁽²⁷⁾

L'angle ψ diminue avec la fraction volumique de vides. Les conditions limites sont les suivantes:

- si $\dot{\gamma}=0$, alors $\psi=0$: on peut considérer une déformation par crazing
- si $\dot{\epsilon}=0$, alors $\psi=45^\circ$: nous sommes en présence d'un mécanisme de déformation par cisaillement pur

Finalement, le modèle propose une approche quantitative de la plasticité à l'écoulement pour un mélange renforcé sujet à un mécanisme de cavitation intraparticulaire. Il introduit une déformation critique de cavitation en tenant compte des propriétés de l'inclusion élastomère, telles que la taille, le module de cisaillement et l'étirement à la rupture.

Lorsque la distribution de taille des particules est homogène, la propagation d'une bande dilatationnelle est favorable, du fait qu'elle rencontre des particules soumises à une condition critique de cavitation équivalente.

Dans le cas d'une distribution plus étendue de taille de particules, on peut observer un mécanisme de cavitation plus diffus et concernant de préférence les plus grosses particules.

D'autre part, selon les conditions de sollicitation, un matériau peut caviter avant de cisailer, cisailer avant de caviter, ou ne pas caviter du tout. Ces mécanismes dépendent des niveaux relatifs de la contrainte locale de cisaillement et de la contrainte critique de cavitation de l'élastomère.

Dans la suite de ce travail, nous prêterons une attention particulière aux mécanismes de déformation plastique intervenant dans les mélanges PA/PPO renforcés élastomère. Le fait que la microstructure soit plus complexe signifie que les éléments bibliographiques évoqués précédemment ne peuvent être transposés directement; ils constituent cependant une trame qualitative correcte pour examiner la réponse mécanique des Noryl GTX.

III) ETUDE DES MECANISMES DE RENFORT DES ALLIAGES PA/PPO

Les alliages biphasés PA/PPO appartiennent à une génération plus récente de mélanges polymères, et bénéficient d'une combinaison optimale des propriétés physiques et mécaniques de chaque polymère rigide.

Outre la nécessité d'une tenue interfaciale correcte entre les deux phases, l'ajout d'un élastomère au sein des particules de seconde phase améliore de façon notable les propriétés à l'impact de l'alliage. La matrice polyamide, tout comme le PPO, se déforme principalement par cisaillement. Dans ce cas, le rôle des particules de renfort sera déterminant dans la possibilité de relaxation des contraintes triaxiales d'une part, et dans la génération de concentration de contraintes locales d'autre part⁽²⁸⁾. En fait, compte-tenu des éléments de mécanique des mélanges discutés précédemment, on peut s'attendre à ce que le stade initial de la déformation plastique soit localisé au sein de la particule de PPO puisque l'interface PPO-élastomère présente la discontinuité de propriétés élastiques favorable à une amplification locale des contraintes. En outre, selon le mode de sollicitation et la géométrie des éprouvettes, la part relative des mécanismes cavitationnels sera susceptible de varier.

Le nombre de travaux publiés sur ce type de mélange est relativement réduit. Les principaux éléments sont discutés dans ce qui suit.

III.1) Résistance à la propagation de fissure

L'application d'une contrainte de traction sur un échantillon préalablement entaillé génère un état de contraintes triaxiales au niveau de l'extrémité de fissure. La contrainte à l'écoulement d'un polymère est sensible à la pression, mais même si la contrainte hydrostatique (dilatationnelle dans ce cas) la réduit, l'effet n'est pas assez important pour provoquer un cisaillement conséquent. Si les tensions triaxiales ne sont pas relaxées, la contrainte pourra éventuellement atteindre le seuil critique de formation de crazes et conduire à une rupture fragile. Par contre, la dissipation des contraintes triaxiales par des mécanismes de cavitation va promouvoir le cisaillement et renforcer le matériau en créant une zone plastique qui émousse le fond de fissure. Sue et Yee⁽²⁹⁾ ont étudié ces mécanismes de renfort par l'intermédiaire d'un test de flexion quatre points à double entaille (DN-4PB test). Le matériau concerné est un mélange de la génération antérieure au GTX 914. Au stade initial de l'essai, les deux fonds d'entaille sont dans un état similaire. Ensuite, la propagation d'une fissure est stoppée au moment où la seconde se

propage de façon instable et conduit à la rupture. L'examen des zones en fond de fissure par microscopie électronique en transmission met en évidence une enveloppe étendue de micro-crazes, ainsi qu'un domaine cisailé localisé autour de l'extrémité de fissure. La séquence d'apparition de ces mécanismes est représentée fig.9.

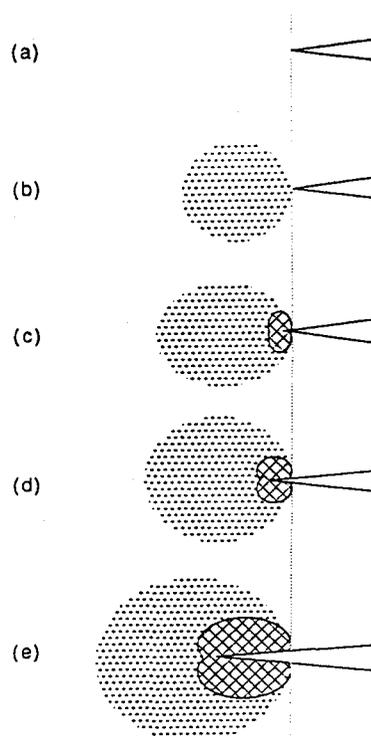


Fig.9: (a) fond d'entaille initial; (b) formation d'une zone de crazing à partir de l'extrémité de l'entaille; (c) formation d'une zone de cisaillement sur l'extrémité de fissure, grâce à la relaxation des contraintes hydrostatiques par les crazes; (d) l'énergie de déformation par cisaillement stockée entraîne la croissance d'une zone plastique, puis une propagation stable de fissure.

Les crazes semblent avoir été amorcés à partir de la phase élastomère, puis propagés dans le matériau au delà de l'extrémité de fissure. Ensuite, le matériau subit une déformation plastique massive par cisaillement, localisée en fond de fissure. Les mécanismes de cavitation précèdent la déformation par cisaillement. Le crazing, qui reste stable, est apparemment suffisant pour relaxer les contraintes triaxiales et activer le cisaillement. Les deux mécanismes contribuent à l'émoussement de fissure.

Les séquences de déformation décrites précédemment n'ont cependant pas un caractère de généralité et comme il a déjà été mentionné, les mécanismes de renforcement d'un même matériau dépendent fortement des conditions de sollicitation. Le comportement peut devenir de type fragile, par exemple, en variant des paramètres extrinsèques comme la température, la géométrie ou la vitesse de sollicitation.

III.2) Influence des conditions de sollicitation sur la transition fragile-ductile du matériau

Sue et Yee^(30,31) ont étudié les mécanismes de déformation mis en jeu dans le même mélange PA/PPO pour des vitesses de déformation faible et élevée (type impact), et pour des conditions de basse température. De plus, selon le type de géométrie utilisé, la zone déformée peut être soumise à des conditions de contrainte plane ou à des conditions de déformation plane. De tels paramètres influent sur le type de mécanisme mis en jeu dans la résistance à la propagation d'une fissure.

III.2.a) Mécanisme de propagation instable

L'examen en microscopie électronique des faciès de rupture obtenus a mis en évidence une élongation des particules, dans le sens perpendiculaire à la propagation de fissure. Au delà de l'extrémité de fissure, les particules sont relativement sphériques et les auteurs ont observé la présence de quelques crazes.

L'absence d'élongation de particules, hormis sur le faciès de rupture, sous entend que nous ne sommes pas en présence d'un mécanisme de plasticité par cisaillement en fond de fissure. Le mécanisme majeur de dissipation d'énergie réside dans le phénomène de "crack bridging" (fig.10), et de façon plus limitée dans la formation de crazes.

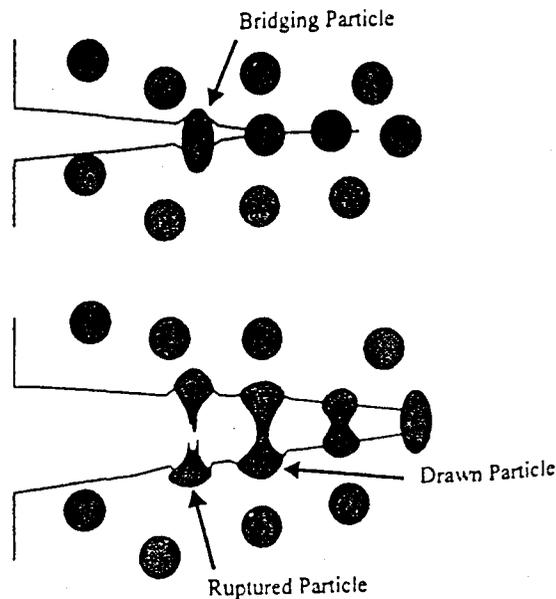


Fig.10: Mécanisme de "crack bridging"

Selon la tenue interfaciale entre particule et matrice, la fissure se propagera soit en cassant les particules préalablement étirées, si l'interface est solide, soit en contournant la particule par rupture interfaciale.

Les tests effectués à vitesse élevée de sollicitation mettent en évidence le même type de mécanisme, avec toutefois moins d'élongation de particules. La vitesse a pour effet d'augmenter la contrainte au seuil du PPO, et les particules sont cassées avant de pouvoir être étirées. La qualité de l'interface PA/PPO est donc un paramètre clé quand on augmente la vitesse de sollicitation.

III.2.b) Influence de la température

Pour un matériau testé à une température T inférieure à la température de transition vitreuse de l'élastomère, la fissure se propage indifféremment à travers les particules. A cette température, les constantes élastiques de chaque constituant, PA, PPO et élastomère, sont similaires. Ceci a pour effet de réduire au minimum le processus de concentration de contraintes. Dans le cas où une interface PA/PPO cède, la fissure se propage le long de cette interface.

En annihilant ainsi le rôle des renforts, le mécanisme de dissipation d'énergie est limité à la création de nouvelles surfaces.

III.2.c) Influence de la géométrie

Le fond d'entaille, au coeur de l'échantillon, présente un état de déformation plane. Nous avons noté (voir III.1) la présence d'un domaine étendu de crazing autour du fond de fissure, et d'une zone de déformation plastique de taille plus faible, localisée à l'extrémité de fissure.

L'examen du fond de fissure en peau de l'échantillon, où l'on se trouve dans un état de contraintes planes, montre l'existence d'une zone de déformation plastique de taille légèrement inférieure. Par contre, le mécanisme de cavitation est réduit à la présence limitée de quelques crazes isolés.

Ces observations ont conduit les auteurs à conclure que la formation d'une zone plastique en fond de fissure n'est pas due, selon les cas, au seul effet de concentration de contraintes, comme le prédisaient Guild et Young^(11,12). En effet, le fond de fissure en condition de déformation plane est soumis à des contraintes triaxiales importantes, qui sont d'abord relaxées par les mécanismes de cavitation. Cavitation de l'élastomère et/ou crazing interviennent dans l'activation du processus de cisaillement.

En contraintes planes, la cavitation n'est pas une étape nécessaire pour induire la zone de déformation plastique par cisaillement. Cette hypothèse est corroborée par l'observation de Pearson et Yee^(28,29) sur un mélange époxy/PPO sans élastomère, d'un mécanisme de cisaillement actif dans cet état de contraintes.

III.3) Etude en traction uniaxiale

L'intérêt de cet essai réside dans la possibilité de quantifier les contributions à caractère cavitationnel. Hobbs et Dekkers⁽³²⁾ ont mesuré la variation de volume en cours de traction de mélanges PA/PPO en fonction du taux de copolymère, et ce pour différentes vitesses de déformation. Les matériaux sont ductiles pour des taux de copolymère supérieurs à 18%. La déformation cavitationnelle contribue pour environ 20 à 25% de la déformation totale, et ce taux augmente légèrement avec la vitesse de déformation. L'étude en microscopie met en évidence un mécanisme de cavitation confiné à l'intérieur des particules de seconde phase. De plus, il est orienté selon une bande de cisaillement macroscopique pour des déformations supérieures à 14%.

Pour des taux de copolymère inférieurs à 7%, le comportement observé devient fragile et la variation de volume négligeable. Les effets conjugués de l'augmentation de taille de particule et de fragilisation de l'interface peuvent

contribuer dans ce cas à la formation d'un craze dans la matrice et entraîner une rupture catastrophique dans le matériau.

Hobbs conclut que l'étape de cavitation est nécessaire pour relaxer les contraintes en condition de déformation plane, mais doit rester interne aux particules pour laisser le cisaillement s'établir de façon efficace dans la matrice. Le cisaillement est activé par l'effet de concentration de contraintes autour des inclusions.

Sue et Yee⁽³⁰⁾ ont observé eux, une élongation des particules parallèle à la direction de traction. De plus, la variation de volume mesurée présente une légère augmentation de pente au delà de 8.5% de déformation (fig.11a). Des observations morphologiques en microscopie ont mis en évidence la présence de crazes dans les ligaments de matrice. Ces crazes ne sont pas observés pour des déformations inférieures à 8-9%. Le processus de déformation est cependant complexe, de part la dispersion non homogène de l'élastomère dans le PPO, et les particules peuvent se déformer de façon différente en étant soumises à un état de contraintes identique.

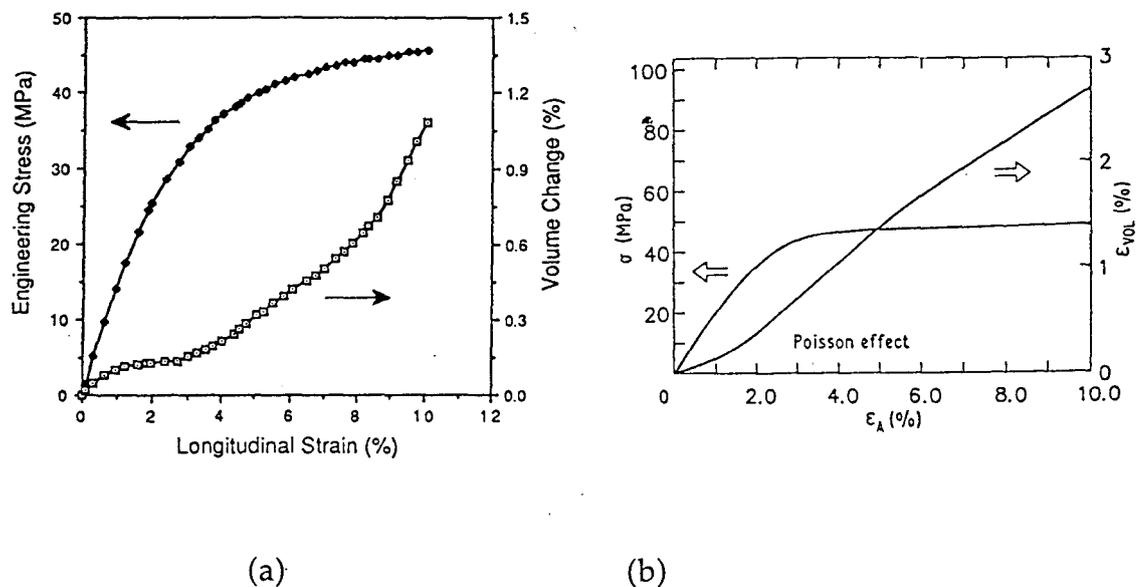


Fig.11: Courbes contrainte-déformation et variation de volume-déformation

(a) Sue et Yee (b) Hobbs et Dekkers

Hobbs et Dekkers⁽³²⁾ n'ont pas mis en évidence de crazing dans la matrice polyamide. De plus, l'évolution de la pente de la variation de volume avec la déformation totale diminue légèrement au delà de 7% environ de déformation.

Les chapitres suivants seront consacrés à l'étude des mécanismes de plasticité des mélanges PA/PPO/élastomère décrits au Chapitre I, en relation avec les conditions de mise en oeuvre. Nous porterons une attention particulière aux mécanismes cavitationnels mis en jeu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J.C.M.Li and J.B.C.Wu, *J.Mat.Sci.*, **11**, 445 (1976)
2. J.B.C.Wu and J.C.M.Li, *J.Mat.Sci.*, **11**, 434 (1976)
3. J.C.M.Li, *Polym.Eng.Sci.*, **24**, 750 (1984)
4. I.M.Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2nd Ed., Wiley (1983)
5. R.P.Kambour, *Polym.*, **3**, 143 (1964)
6. E.J.Kramer, *Polym.Eng.Sci.*, **24**, 761 (1984)
7. E.J.Kramer, *Adv. in Polym. Sci.*, 91/92
8. A.S.Argon and R.E.Cohen, *Adv. in Polym. Sci.*, 91/92
9. J.N.Goodier, *ASME Appl. Mech. Trans.*, **55**, 39 (1933)
10. K.Dijkstra, thèse de doctorat de l'Université de Twente (1993)
11. F.J.Guild and R.J.Young, *J.Mat.Sci.*, **24**, 298 (1989)
12. F.J.Guild and R.J.Young, *J.Mat.Sci.*, **24**, 2464 (1989)
13. S.Wu, *Polym.*, **26**, 1855 (1985)
14. S.Wu, *J.Appl.Polym.Sci.*, **35**, 549 (1988)
15. A.Margolina and S.Wu, *Polym.*, **29**, 2170 (1988)
16. J.M.Gloaguen, P.Heim, P.Gaillard and J.M.Lefebvre, *Polym.*, **33**, 4741 (1992)
17. J.M.Gloaguen, C.Wrotecki and J.M.Lefebvre, *Polym.*, **34**, 443 (1993)
18. R.J.M.Borggreve, R.J.Gaymans and J.Schuijjer, *Polym.*, **30**, 71 (1989)
19. K.Cho and A.N.Gent, *J.Mat.Sci.*, **23**, 141 (1988)
20. A.N.Gent and D.A.Tompkins, *J.Polym.Sci.A-2*, **7**, 1483 (1969)
21. A.F.Yee and R.A.Pearson, "Fractography and Failure Mechanisms in Polymers and Composites", Ed.A.C.Roulin-Moloney (Elsevier, London, 1989)
22. H.Breuer, F.Haaf and J.Stabenow, *J.Macromol.Sci.-Phys.B14*, 387 (1977)
23. A.Lazzeri and C.B.Bucknall, *J.Mat.Sci.*, **28**, 6799 (1993)
24. C.B.Bucknall, A.Karpodinis and X.C.Zhang, *J.Mat.Sci.*, **29**, 3377 (1994)
25. D.Dompas and G.Groeninckx, *Polym.*, **35**, 4743 (1994)
26. D.Dompas, G.Groeninckx, M.Isogawa, T.Hasegawa and M.Kadokura, *Polym.*, **35**, 4743 (1994)
27. A.Lazzeri and C.B.Bucknall, *Polym.*, **36**, 2895 (1995)
28. A.F.Yee and R.A.Pearson, *J.Mat.Sci.*, **21**, 2462 (1986)
29. R.A.Pearson and A.F.Yee, *J.Mat.Sci.*, **21**, 2475 (1986)
30. H.J.Sue and A.F.Yee, *J.Mat.Sci.*, **24**, 1447 (1989)
31. H.J.Sue and A.F.Yee, *J.Mat.Sci.*, **26**, 3449 (1991)
32. S.Y.Hobbs and M.E.J.Dekkers, *J.Mat.Sci.*, **24**, 1316 (1989)

I) PROCEDURE EXPERIMENTALE

Le comportement mécanique des mélanges PA/PPO en traction uniaxiale est examiné à l'aide d'une technique d'extensométrie optique. Le blanchiment de l'éprouvette en cours de déformation suggère la présence d'un mécanisme à caractère cavitationnel, et nous nous attacherons à caractériser la variation de volume du matériau.

I.1) L'extensométrie optique

I.1.a) *Objectif*

Sachant que la formation d'une bande de cisaillement ne s'accompagne pas de décohésion ni de variation de densité, la variation de volume de l'éprouvette caractérise l'apparition de microcraquelures ou de cavités au sein du matériau. La méthode de quantification de variation de volume s'inspire des travaux de Bucknall en fluage⁽¹⁾.

La variation de volume, dans le cas d'un matériau isotrope, est donnée par la relation suivante:

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

où ε_1 , ε_2 et ε_3 sont les déformations dans les trois directions de l'espace, i.e. longitudinale et transverses.

L'hypothèse du matériau isotrope impose que les déformations transverses ε_2 et ε_3 soient égales. La relation devient alors:

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

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

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

La déformation longitudinale est donc la somme de deux termes qui correspondent, en fluage, l'un aux mécanismes cavitationnels ($\frac{\Delta V}{V}$), l'autre à la plasticité par cisaillement ($-2\varepsilon_1$).

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

En traçant la variation de volume relative en fonction de la déformation longitudinale, la pente nous permet de quantifier la contribution des modes de déformation cavitationnels par rapport à la déformation totale. Ceci sous entend l'hypothèse d'un mode de cavitation orienté selon la direction longitudinale. Dans ce cas, une pente nulle signifie que le mécanisme de déformation est un écoulement par cisaillement et une pente égale à 1 signifie que le mécanisme de déformation se fait uniquement par crazing.

1.1.b) Principe

- Géométrie des éprouvettes

Le système de videométrie utilisé⁽²⁾ nécessite une géométrie d'éprouvette particulière. Conçu pour une mesure de déformation locale, il impose en effet de connaître l'emplacement de l'amorçage de la déformation. Pour cela, les éprouvettes présentent en leur partie centrale un étranglement, avec un rayon de courbure suffisamment grand pour éviter tout problème d'hétérogénéité de contrainte (fig.1). Ainsi, lors de la mise en charge, la contrainte est maximale dans la zone centrale de l'échantillon et la déformation s'amorce à cet endroit.

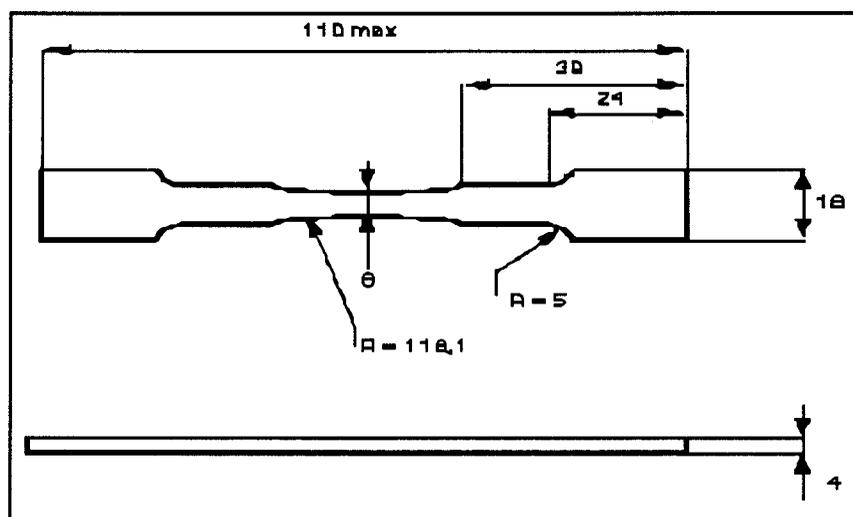


Fig.1: Dimensions de l'éprouvette

Les variations de dimension de l'éprouvette sont mesurées à partir d'une image digitalisée de la zone centrale de l'éprouvette. Pour ce faire, il est donc nécessaire de tracer une cible sur la face antérieure de l'échantillon (fig.2), constituée de deux traits verticaux alignés. On utilise pour cela une peinture capable de suivre la déformation sans se rompre.

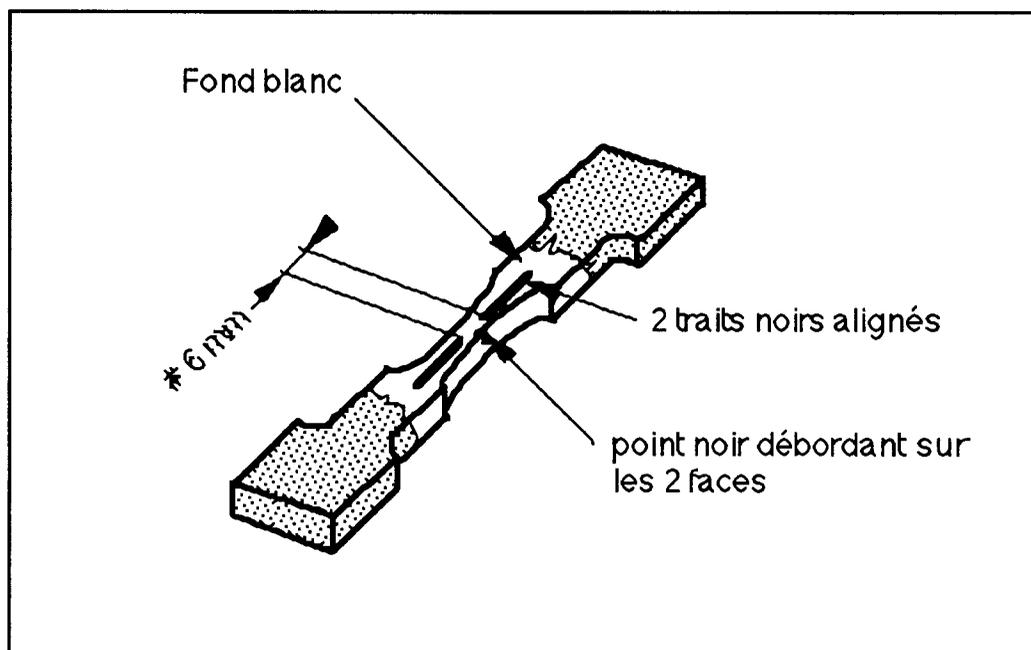


Fig.2: Cible tracée au centre de l'échantillon

- Principe de fonctionnement

Les essais sont réalisés sur une machine de type Instron (modèle à vis), munie d'une interface IEEE, sur laquelle est adapté le système optique et informatique qui permet de suivre et de stocker les paramètres de l'expérience en temps réel.

La technique d'extensométrie optique utilisée est dérivée du système mis au point par l'équipe de C.G'Sell de l'école des Mines de Nancy⁽³⁾. Elle comprend les organes suivants (fig.3):

- ◇ deux caméras CCD équipées d'un zoom et focalisées sur la cible de l'éprouvette
- ◇ un micro-ordinateur de traitement
- ◇ une carte d'acquisition et de numérisation
- ◇ trois écrans de contrôle, pour les images analogiques et traitées

L'une des caméras est pointée sur la face avant de l'éprouvette et permet de mesurer ϵ_2 et ϵ_3 . L'autre, pointée en regard de la face latérale permet de mesurer ϵ_1 dans l'épaisseur.

Chaque image est numérisée, puis seuillée en pixels noirs et blancs (fig.4). Le programme de mesure détermine le nombre minimum de pixels blancs de la cible, et permet ainsi d'accéder aux déformations à chaque instant t du test.

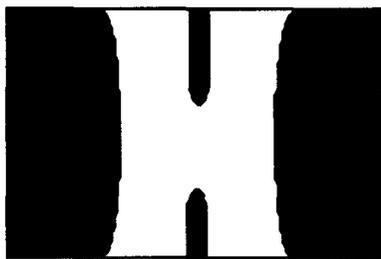


Image caméra 1

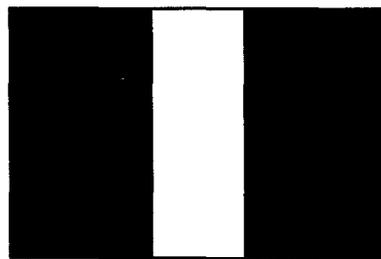


Image caméra 2

Fig.4: Images seuillées

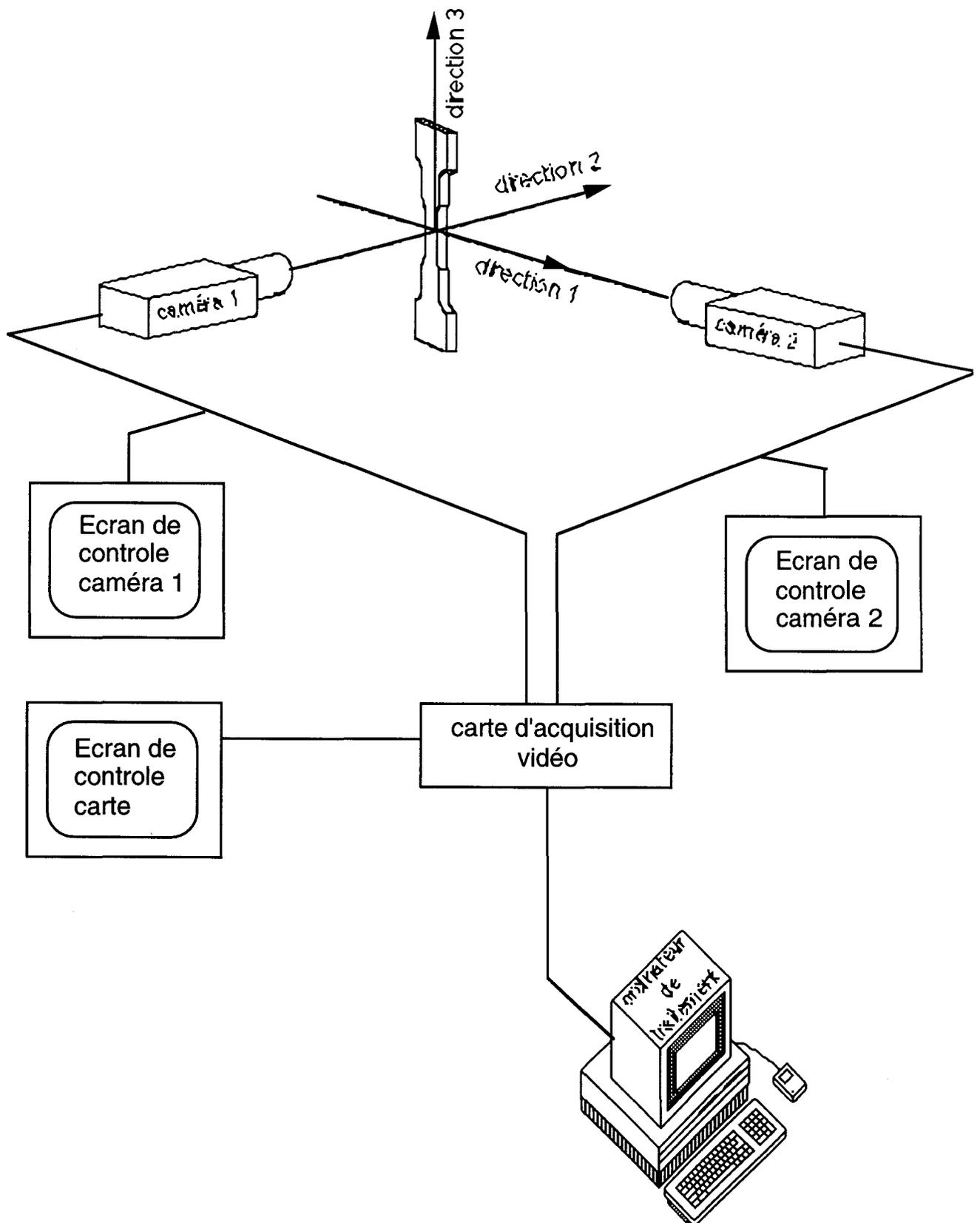


Fig.3: Principe du système d'extensométrie optique

La force est enregistrée en parallèle, et la contrainte vraie appliquée à l'échantillon est donnée par:

$$\sigma_v = \frac{F}{S_0 (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)}$$

où S_0 est la section initiale au centre de l'éprouvette, et F la force mesurée.

1.1.c) Précision des mesures

Les images numérisées couvrent une zone d'environ $8 \times 8 \text{ mm}^2$ équivalente à 512×512 pixels. En tenant compte d'une variation de 1 à 2 pixels, due aux conditions d'éclairage, la résolution des mesures optiques est de l'ordre de $30 \mu\text{m}$.

La précision atteinte sur les déformations, compte tenu des dimensions de la cible est:

$$\delta\varepsilon_1 = 6.10^{-3}$$

$$\delta\varepsilon_2 = 4.10^{-3}$$

$$\delta\varepsilon_3 = 1.1.10^{-2}$$

Les mesures sont améliorées à posteriori par un lissage numérique des courbes.

1.1.d) Avantages de la technique

L'atout majeur de l'extensométrie optique réside dans l'absence de tout contact avec l'échantillon. Ainsi, aucun phénomène parasite ne vient perturber la détermination des déformations transverses, comme cela peut être le cas des extensomètres bidimensionnels inductifs qui, par leur contact favorisent souvent l'amorce d'une striction.

De plus, la technique permet d'explorer le domaine des déformations élevées, et de mesurer des variations de volume importantes.

Toutefois, la précision relative du système ne permet pas une exploration fine des zones élastique et préplastique, où les variations de volume sont faibles.

I.2) Conditions d'essais

Comme indiqué au Chapitre I, le matériau se présente sous forme de plaques injectées, de dimensions 175x175x2 mm; les éprouvettes sont prélevées à l'aide d'un emporte-pièce, parallèlement à la direction du flux d'injection.

Compte tenu du caractère hydrophile du polyamide (fig.5), les éprouvettes sont soumises à un conditionnement en étuve à 80°C, sous vide et pendant 48 heures avant essai.

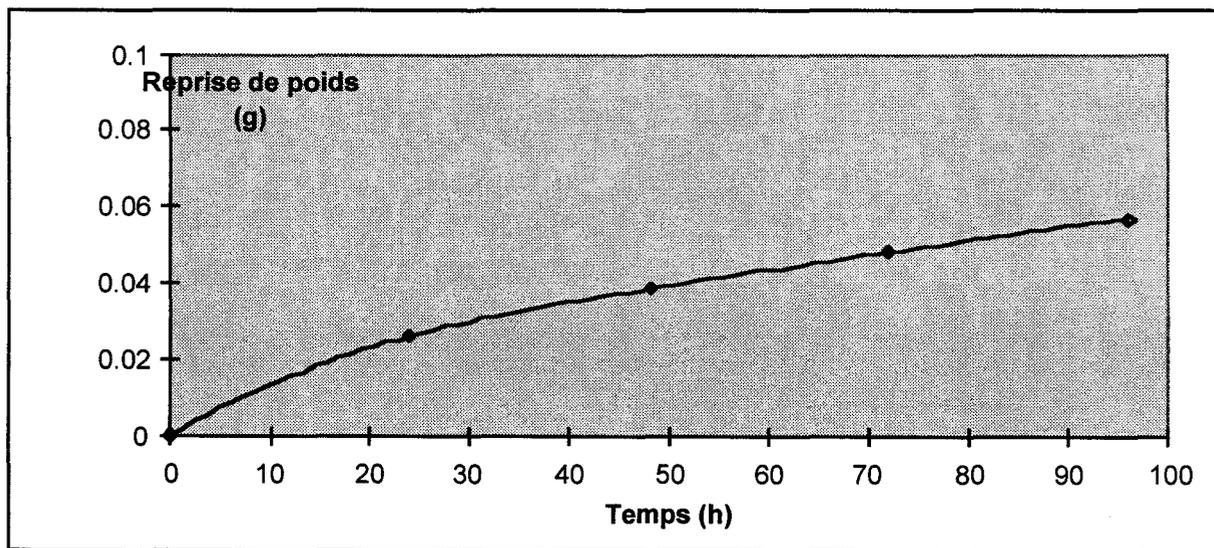


Fig.5: Reprise d'humidité du mélange PA/PPO

Les essais sont réalisés en traction uniaxiale, avec une vitesse de traverse imposée de 1 mm/min. Ce choix correspond à un compromis qui permet à la fois d'activer des mécanismes de déformation significatifs des vitesses moyennes de sollicitation, tout en respectant les limites imposées par l'acquisition.

II) RESULTATS

II.1) Généralités

Les paramètres sont enregistrés en fonction du temps. L'allure type des contraintes et déformations est représentée fig.6. La première partie, linéaire, correspond au domaine quasi-élastique. L'écart à la linéarité concerne le domaine d'amorçage de la plasticité. Enfin, la troisième zone est associée à l'écoulement plastique.

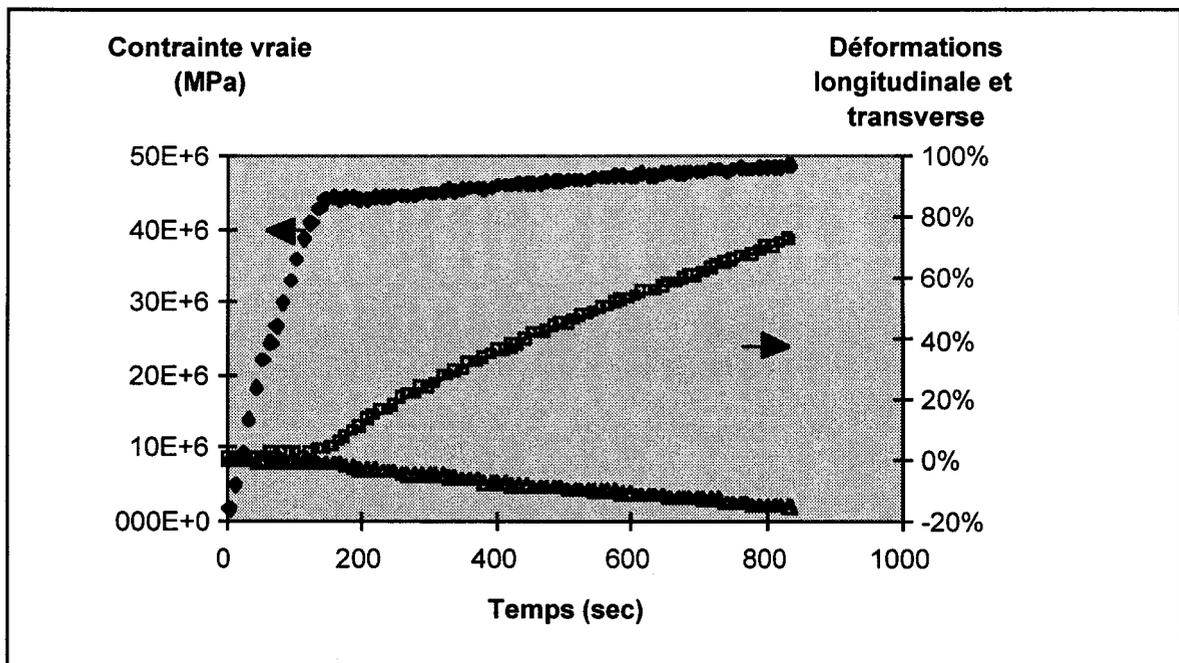


Fig.6: $\sigma=f(t)$ et $\varepsilon=f(t)$ pour le Noryl GTX 964, condition standard

Les mesures de déformation peuvent être lissées par un polynôme de degré 3 dans le sens longitudinal, et par un polynôme de degré 2 dans le sens transverse. Cette opération n'est effectuée que pour des déformations longitudinales supérieures ou égales à 4%. Outre l'intérêt de rendre les courbes plus lisibles, le lissage nous permet de calculer la pente par exemple de la variation de volume en fonction de la déformation globale.

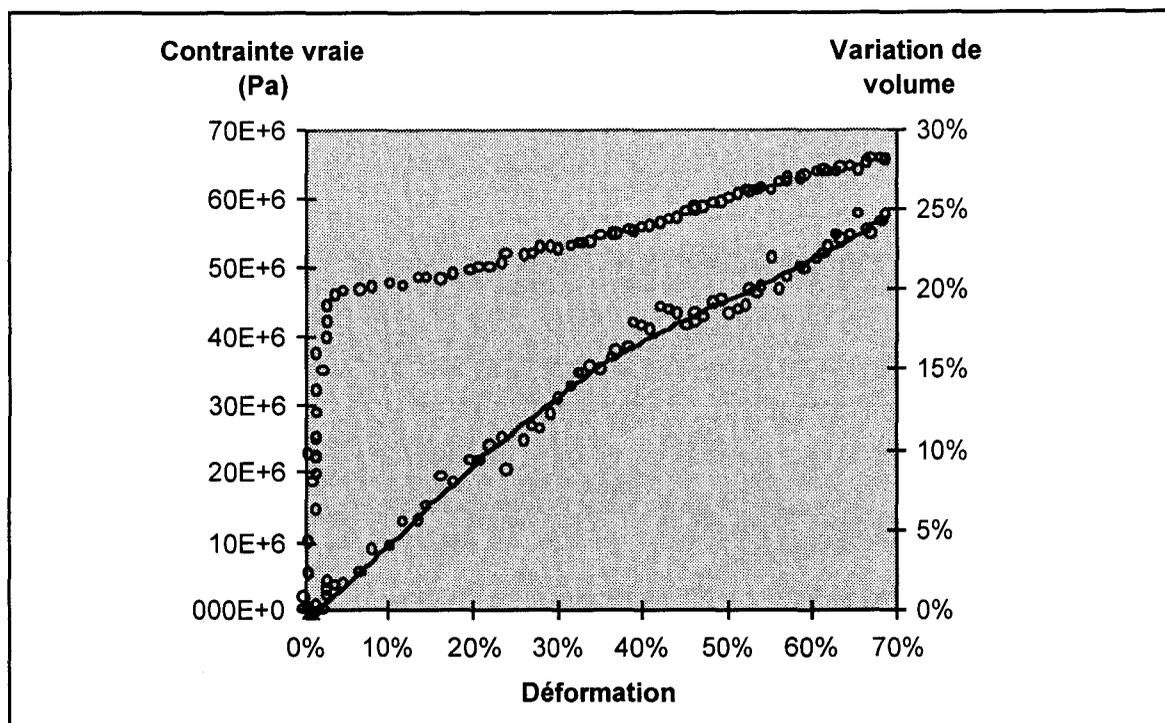


Fig.7: $\sigma=f(\epsilon)$ et $\Delta V/V=f(\epsilon)$ Noryl GTX 964, condition standard

L'allure générale des courbes contrainte-déformation et variation de volume-déformation est représentée fig.7, pour une condition de mise en oeuvre C($T_m=296$, $P_m=50$, $t_s=8$) du Noryl GTX964. Le domaine élastique est limité à environ 1% de déformation. Au seuil d'écoulement, la contrainte atteint un plateau vers 48 MPa et ce pour une déformation de 4% environ. On observe ensuite un léger durcissement. La variation de volume enregistrée présente deux régimes quasi linéaires, avec une pente plus faible dans le domaine des déformations élevées.

II.2) Influence de la structure du matériau

Les courbes contrainte et variation de volume en fonction de la déformation longitudinale sont représentées fig.8, pour les trois matériaux étudiés, pour une condition de mise en oeuvre standard.

La comparaison Noryl GTX 914 et 944 dans un premier temps, concerne l'influence du type d'élastomère, à savoir insaturé ou saturé (voir Chapitre I.III.2). Le Noryl GTX 914 présente un taux de cavitation inférieur, avec une pente très faible dans le second régime. Parallèlement, la contrainte à l'écoulement est plus

élevée et le durcissement plus prononcé. Le Noryl GTX 944 présente une variation de volume relative plus élevée avec une pente plus importante. Par contre, l'écart entre les deux régimes est moins prononcé et moins abrupt.

En conclusion, le taux de cavitation est plus élevé lorsque le mélange comporte un élastomère saturé. La contrainte à l'écoulement est également plus faible.

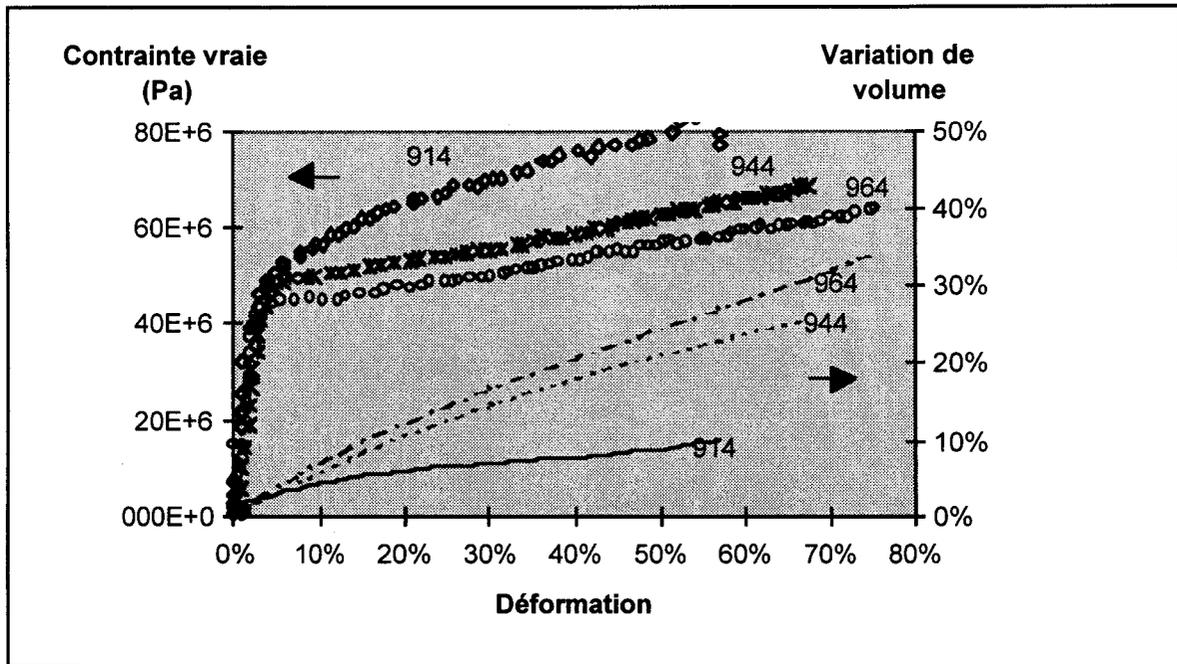


Fig.8: courbes contrainte et déformations pour les Noryl GTX 914, 944 et 964

La confrontation des résultats obtenus sur les Noryl GTX 944 et 964 nous amène à considérer l'effet de masse moléculaire de la matrice. Les comportements sont similaires, avec toutefois un taux de cavitation plus élevé de quelques pourcents pour le Noryl GTX 964. La contrainte à l'écoulement est elle-même inférieure de 3 à 4 MPA.

Une matrice de masse moléculaire plus faible n'affecte pas le type de comportement du matériau en plasticité. Toutefois, le taux de cavitation est supérieur et il semble raisonnable d'invoquer un mécanisme de cavitation supplémentaire, externe aux particules ou interfacial.

II.3) Rappel sur l'étude du Noryl GTX 914

La figure 9 présente les courbes contrainte-déformation et variation de volume-déformation pour les quatre conditions explicitées au chapitre I.

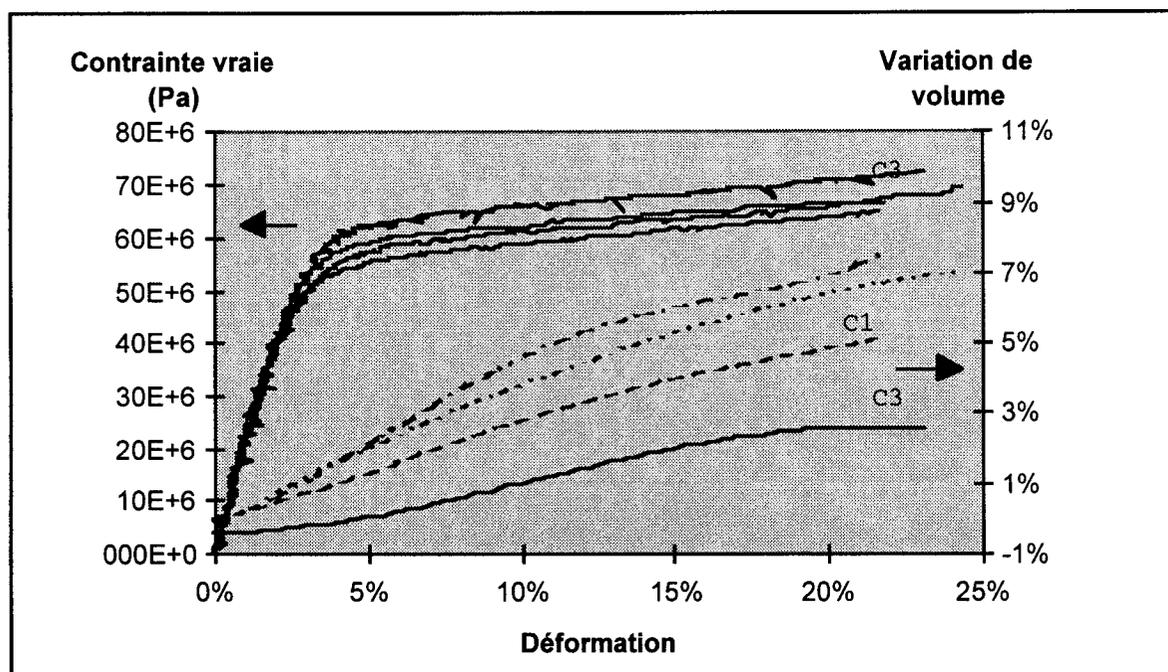


Fig.9: Contrainte et variation de volume - Noryl GTX914

La condition C3 ($T_m=312$, $P_m=55$, $t_s=8$) se distingue par une contrainte au seuil plus élevée et une variation de volume plus faible.

II.3) Etude sur les Noryl GTX 944 et 964

Compte-tenu des dimensions de la plaque injectée, il est possible de prélever sept éprouvettes par plaque. Les résultats sont reproductibles (fig.10) dans un intervalle de variation des paramètres mécaniques de quelques pourcents, et nous ne mettons pas en évidence une influence particulière de la position de l'éprouvette dans la plaque.

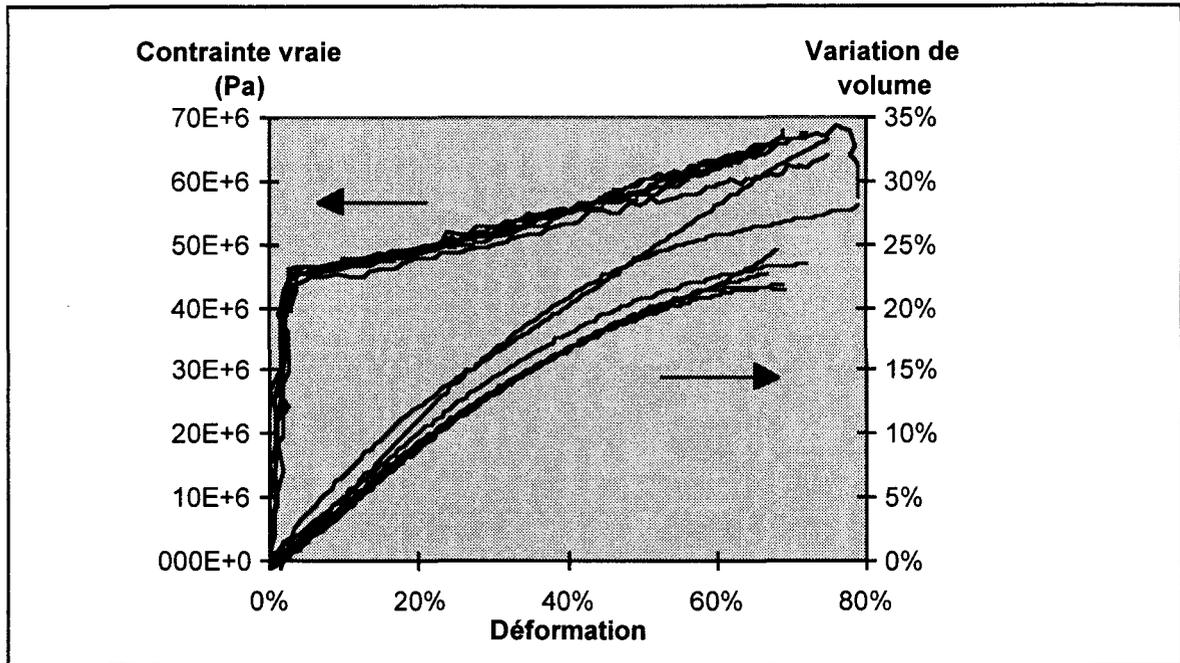


Fig.10: Courbes contrainte-déformation pour la condition C(Tm=296, Pm=50, ts=3) du Noryl GTX964

Les résultats en fonction des différentes conditions de mise en oeuvre (fig.11) sont représentés à partir d'une courbe de comportement moyenne. Pour un taux de cavitation plus élevé, la contrainte à l'écoulement est plus faible. Les conditions à température d'injection élevée (C3(Tm=313, Pm=50, ts=8) à C8(Tm=323, Pm=20, ts=8) pour le Noryl GTX 964) présentent un taux de cavitation plus élevé. Il est cependant malaisé de tenter d'établir des corrélations entre les différentes courbes globales associées à chaque condition, d'autant plus que plusieurs paramètres peuvent varier pour une même condition de mise en oeuvre. Il s'avère donc nécessaire de déterminer un ou plusieurs paramètres clés du comportement puis de caractériser son évolution en fonction des paramètres d'injection.

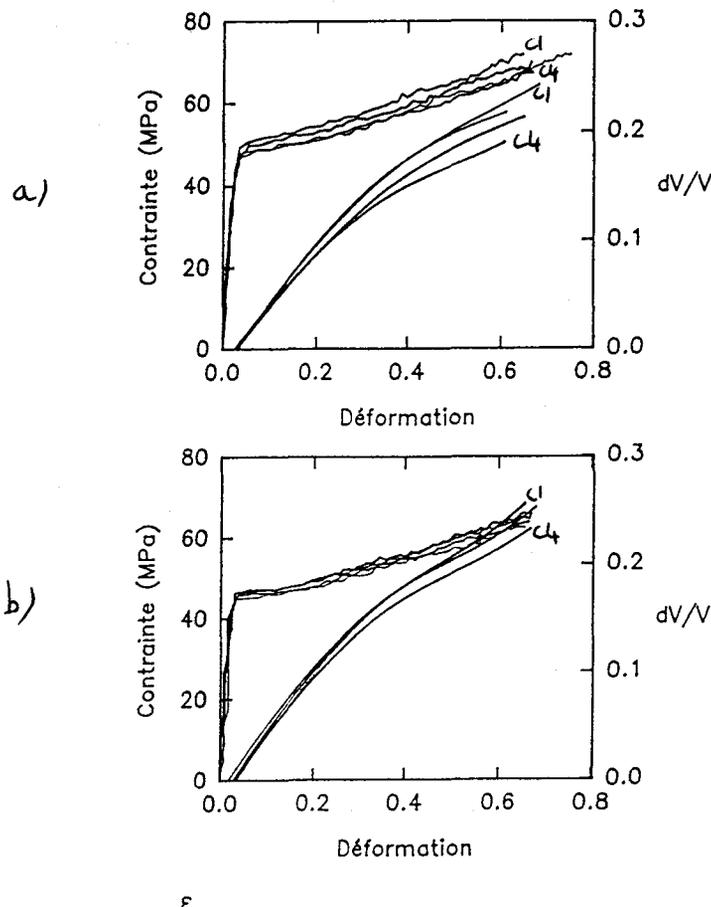


Fig.11: Courbes contrainte vraie et variation de volume en fonction de la déformation

(a) Noryl GTX 944 (b) Noryl GTX 964

Le comportement cavitationnel sera quantifié dans la suite de l'exposé par la pente de l'évolution de la variation de volume en fonction de la déformation longitudinale, soit, le taux de cavitation.

Les résultats (fig.11) mettent en évidence une contribution non négligeable des mécanismes de cavitation, que l'on peut estimer à 50-55% de la déformation totale dans un premier régime de cavitation. Ce taux diminue ensuite à partir de 35% de déformation longitudinale, pour se situer à environ 20%. Le taux de cavitation est donc, dans un premier temps, choisi comme paramètre représentatif du comportement en plasticité des mélanges étudiés.

III) INFLUENCE DES PARAMETRES DE MISE EN OEUVRE

Nous nous attachons à caractériser l'influence des paramètres de mise en oeuvre sur le taux de cavitation mesuré dans le premier régime linéaire, régime impliquant des déformations longitudinales de l'ordre de 4 à 25%.

III.1) Influence de la température

La figure 12 montre une corrélation entre la température et le taux de cavitation. Celui-ci est d'autant plus important que le matériau a été injecté à une température de fondu élevée. Deux facteurs peuvent intervenir dans l'évolution de la morphologie:

- une température initiale plus élevée tend à diminuer les phénomènes d'anisotropie de particule, en réduisant les gradients de cisaillement à viscosité plus faible, et en augmentant la durée de relaxation pendant la phase de refroidissement.
- un effet de dégradation thermique:
une température élevée pourrait fragiliser les interfaces PPO/élastomère et PA/PPO, ou détériorer l'un ou plusieurs des constituants. Une altération au niveau du polyamide entraînerait une fragilisation du matériau, qui n'est pas mise en évidence lors des essais réalisés.

La température n'est cependant pas le seul paramètre impliqué dans la variation de taux de cavitation observée. En effet, dans le cas du Noryl GTX964, les conditions C5($T_m=323$, $P_m=55$, $t_s=3$) et C6($T_m=323$, $P_m=20$, $t_s=3$) se distinguent de C7($T_m=323$, $P_m=55$, $t_s=8$) et C8($T_m=323$, $P_m=20$, $t_s=8$), avec une température de mise en oeuvre identique.

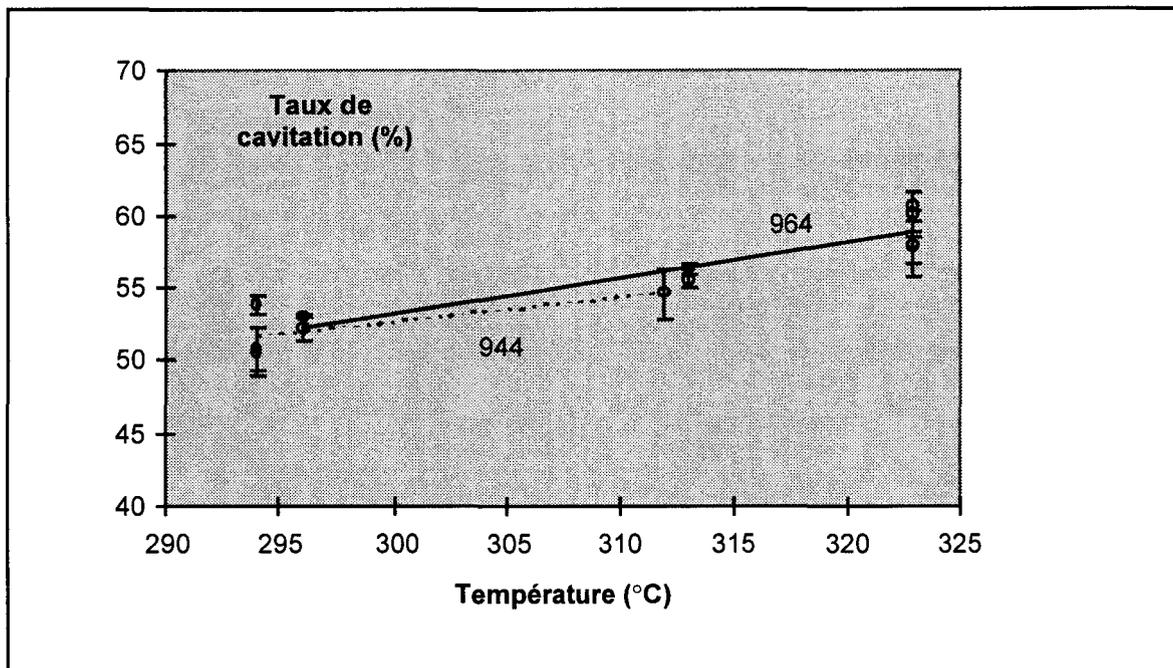


Fig.12: Courbe taux de cavitation-température de mise en oeuvre

III.2) Influence du temps de séjour

On peut s'attendre à ce que l'influence du temps de séjour à l'état fondu soit couplé à l'effet de température discuté ci-avant. A une température donnée, un temps de séjour croissant peut amplifier les mécanismes de dégradation thermique éventuels. Le taux de cavitation, corrélé à ce paramètre considéré isolément, ne montre pas d'évolution caractéristique (fig.13).

Toutefois, deux valeurs de paramètre, 3 et 8 minutes, ne suffisent pas pour évaluer une influence spécifique.

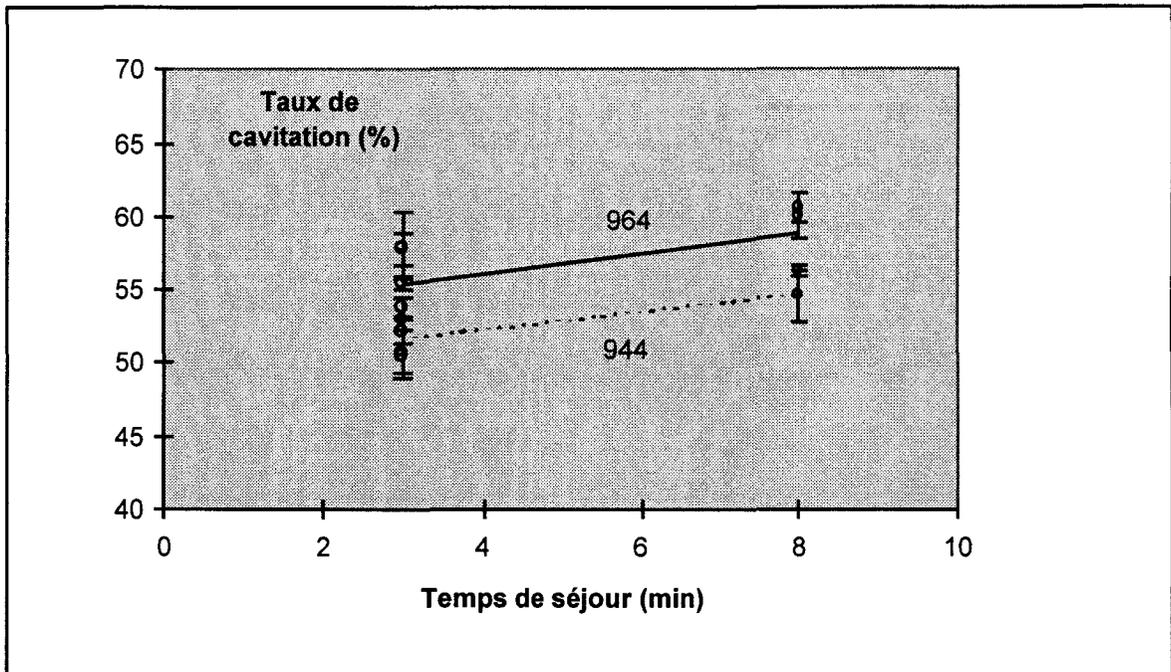


Fig.13: Courbe taux de cavitation-temps de séjour à l'état fondu

III.3) Influence de la pression de maintien

La pression de maintien compense l'effet de retrait thermique lors de la phase de refroidissement. Une pression élevée peut entraîner le gel des contraintes internes introduites pendant la phase de remplissage. Une faible pression peut entraîner un manque de consistance de la pièce injectée, autrement dit une densité inférieure à la densité requise par l'utilisateur.

Cependant, la confrontation avec le taux de cavitation (fig.14) ne permet pas de mettre en évidence une influence spécifique de la pression de maintien.

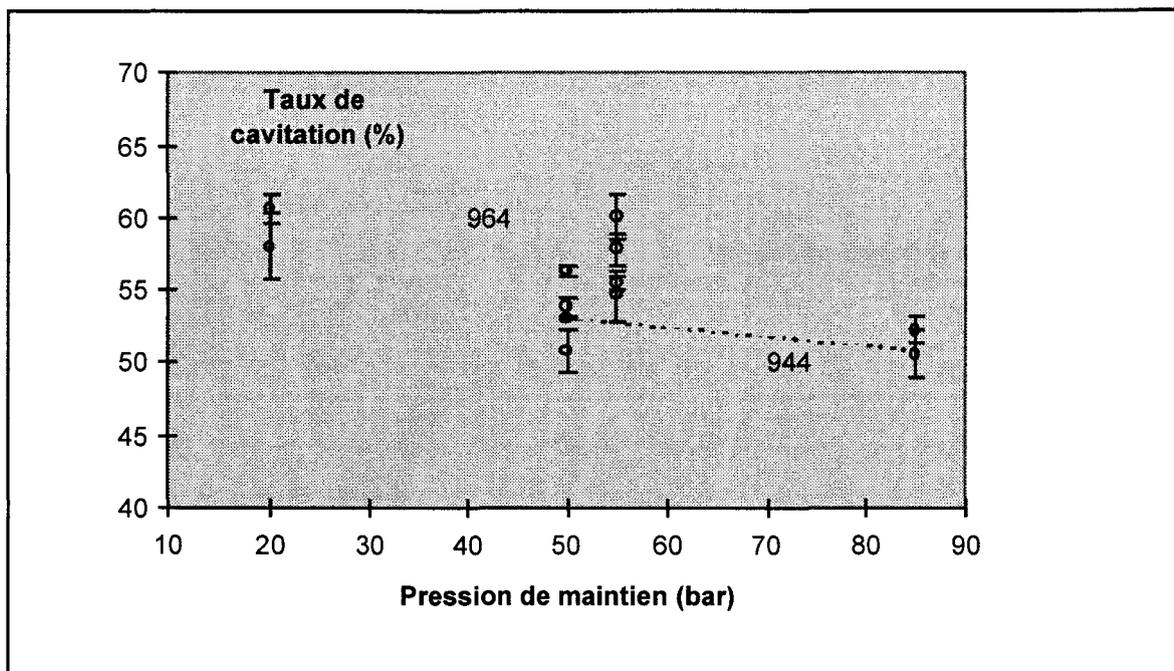


Fig.14: Courbe taux de cavitation-pression de maintien

III.4) Influence de la pression d'injection

La pression d'injection est une variable non contrôlée. Elle résulte de la combinaison de plusieurs variables de mise en oeuvre. Nous montrons qu'il existe une relation linéaire avec le taux de cavitation (fig.15): une pression d'injection élevée contribue à diminuer le rôle de la cavitation par rapport à la déformation globale.

Etant donné que la température des parois du moule, ainsi que la vitesse d'injection sont identiques pour toutes les conditions de mise en oeuvre étudiées, la question qui se pose est de savoir comment la pression d'injection qui reflète les effets de température et de gradients de cisaillement lors de l'injection peut affecter la microstructure finale du mélange.

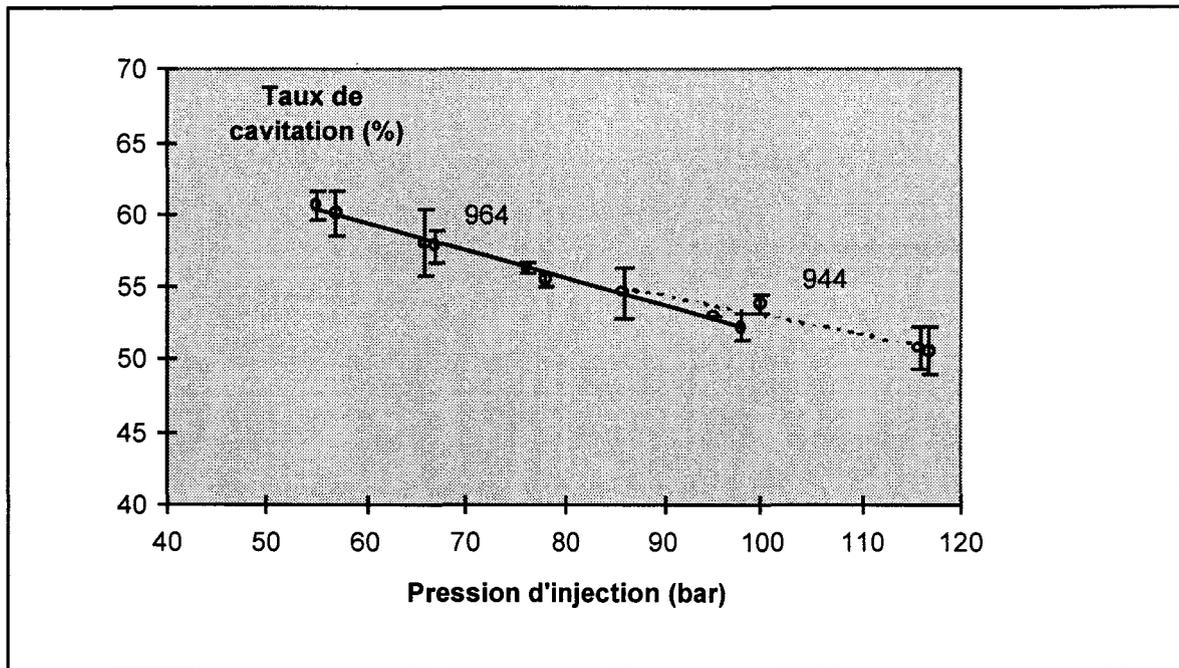


Fig.15: Courbe taux de cavitation-pression d'injection

Les caractéristiques du Polyamide sont importantes, dans la mesure où le taux de cavitation est systématiquement inférieur dans le cas d'une masse moléculaire plus élevée (Noryl GTX 944), mais son évolution avec la pression d'injection est analogue pour les deux matériaux. Ceci sous entend que l'influence de la pression d'injection s'exerce principalement au niveau de la morphologie des particules et/ou à l'interface, et affecte soit leur distribution, soit leur taille, soit leur structure interne.

Il importe donc, dans l'étape suivante, de rechercher les éventuelles variations morphologiques en relation avec les conditions de mise en oeuvre.

IV) PREMIERE APPROCHE MORPHOLOGIQUE

A l'échelle macroscopique, une première discrimination peut être recherchée au niveau de l'orientation des éprouvettes par rapport aux lignes de flux.

IV.1) Sollicitation perpendiculaire au flux d'injection

Les éprouvettes sont prélevées perpendiculairement à la direction du flux d'injection et sont testées en traction uniaxiale. Le taux de cavitation, durant le premier régime linéaire de la courbe variation de volume en fonction de la déformation longitudinale, est confrontée avec chaque paramètre de mise en oeuvre (fig.16). La dispersion sur les valeurs de taux de cavitation est plus importante dans le cas d'une sollicitation perpendiculaire au flux d'injection que dans le cas précédent d'une sollicitation parallèle.

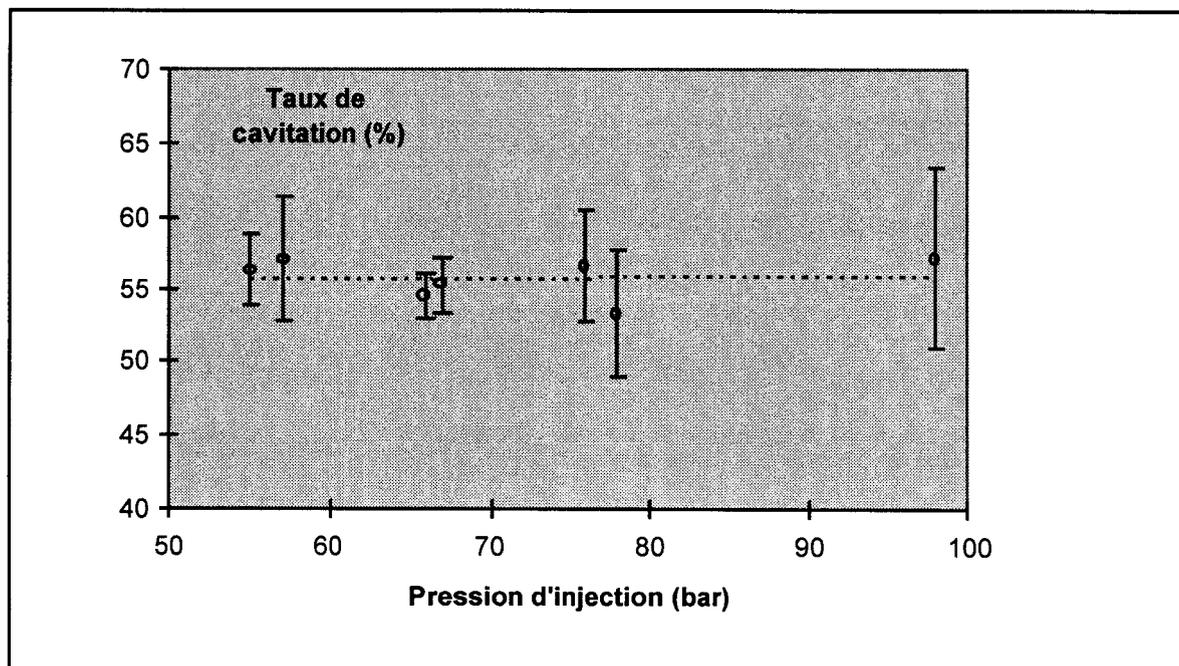


Fig.16: Influence des paramètres de mise en oeuvre sur le taux de cavitation en traction perpendiculaire au flux d'injection-Noryl GTX 964

La comparaison de la figure 17 indique que contrairement au comportement en sollicitation parallèle au flux, le taux de cavitation est pratiquement indépendant de la pression d'injection en sollicitation perpendiculaire au flux.

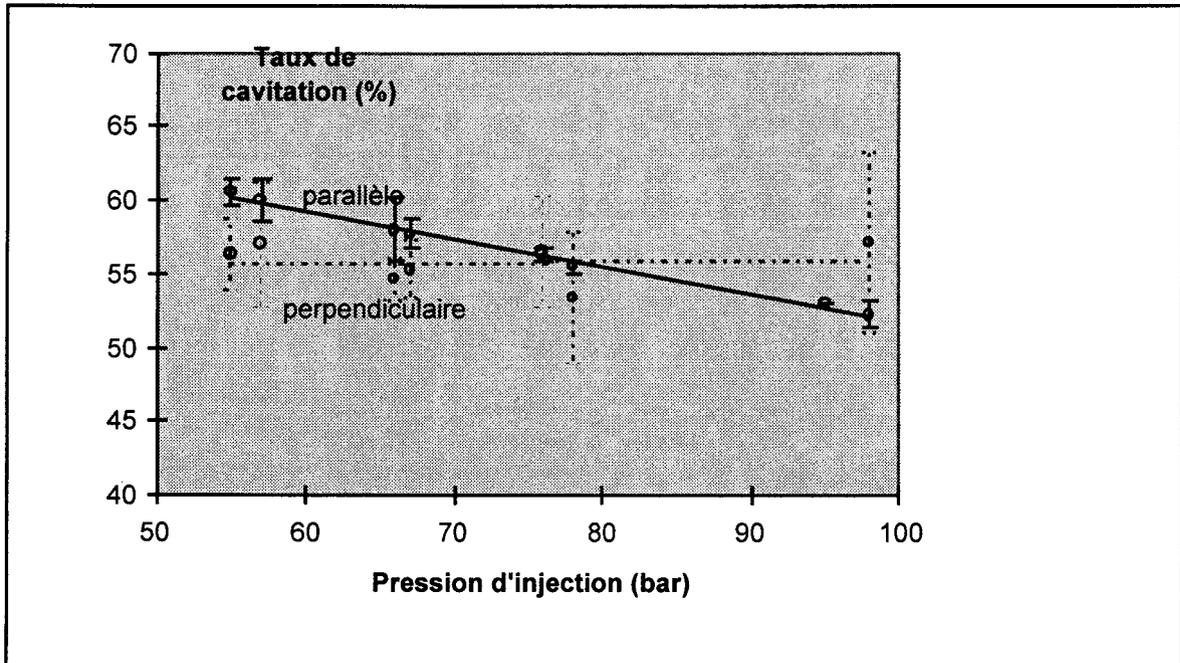


Fig.17: Comparaison taux de cavitation-pression d'injection pour les deux directions de sollicitation, parallèle et perpendiculaire au flux d'injection-Noryl GTX 964

La grande dispersion des résultats et l'absence de corrélation avec la pression d'injection est sans doute imputable à l'influence de la position de la ligne de soudure par rapport au centre de l'éprouvette. Son hétérogénéité de position et de structure, aussi bien dans la plaque que suivant les conditions de mise en oeuvre, gouverne la réponse mécanique observée.

IV.2) Mesure du retrait après recuit

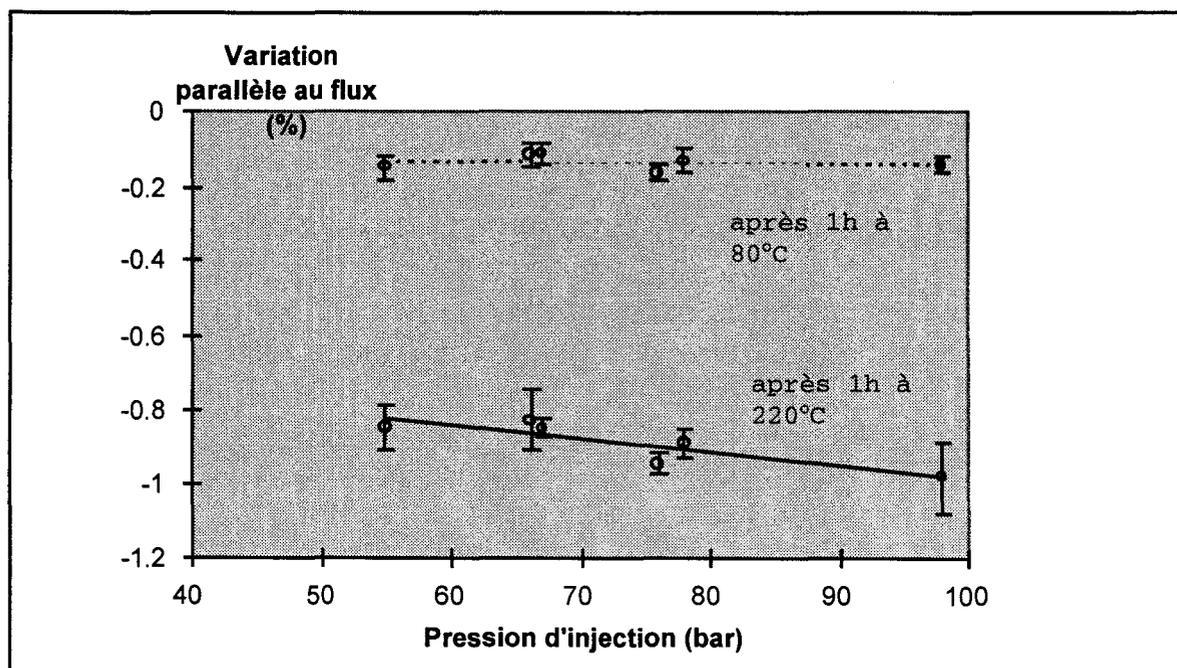
Des tensions résiduelles peuvent être induites lors de la mise en oeuvre, à la fois au niveau de la matrice polyamide et des particules de PPO. Sachant que les températures de transition vitreuse sont de l'ordre de 70°C pour le PA, et de 215°C pour le PPO, un recuit pour chaque température va nous permettre de quantifier les relaxations éventuelles au niveau de chaque constituant.

La procédure est la suivante: des petits barreaux parallélépipédiques sont prélevés à différents endroits de la plaque. Les variations de dimensions sont déterminées après un recuit d'une heure à 80°C. La même procédure est ensuite réalisée avec un recuit d'une heure à 220°C.

Les variations de dimensions sont exprimées en valeurs relatives, et concernent:

- la variation selon la direction parallèle au flux d'injection
- la variation selon la direction perpendiculaire au flux, dans la largeur de la plaque
- la variation selon la deuxième direction perpendiculaire au flux, dans l'épaisseur de la plaque

Les résultats sont représentés sur la figure 18.



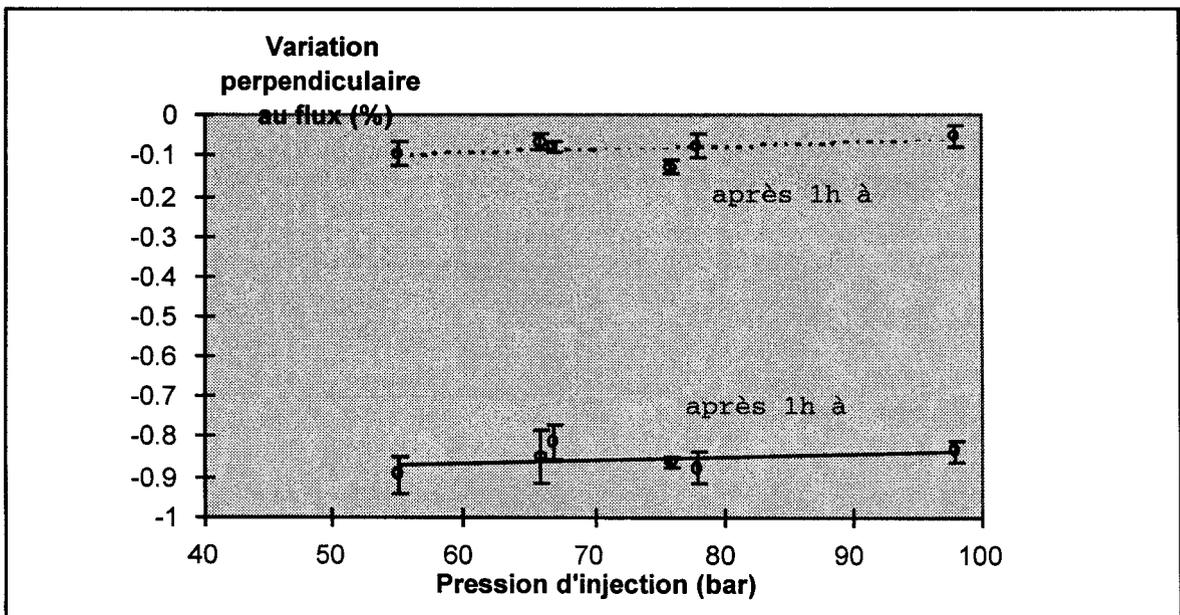
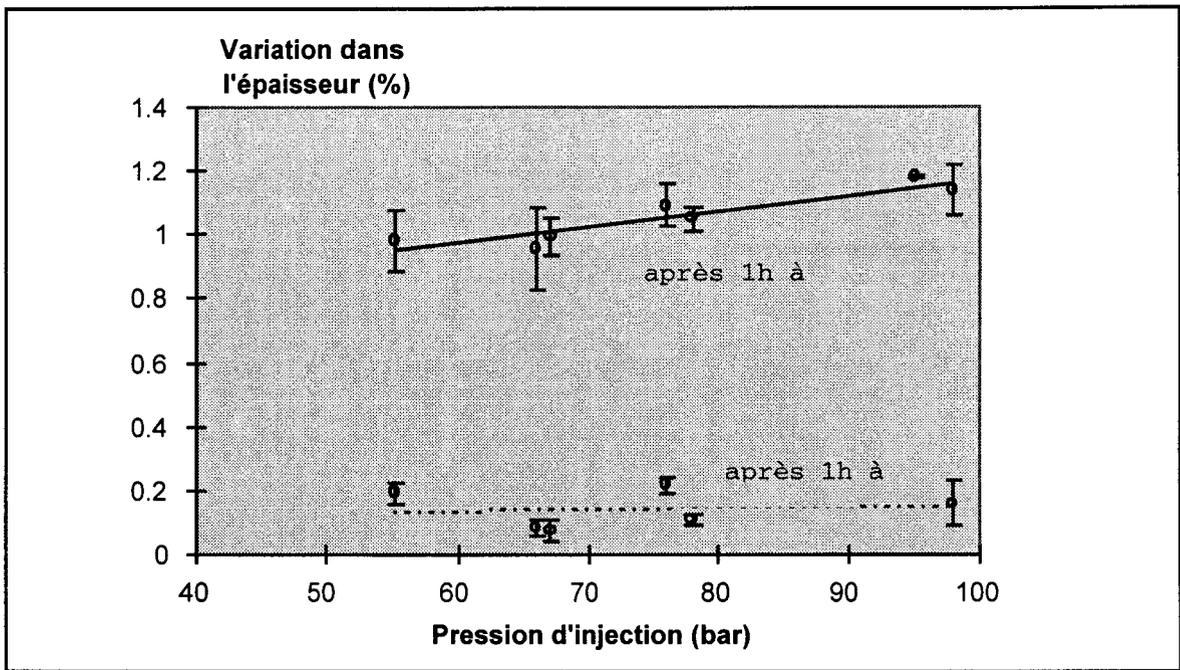


Fig.18: Variation des dimensions après recuit, en fonction des paramètres de mise en oeuvre

Noryl GTX 964

Le traitement à 80°C n'entraîne pas de relaxation sensible des échantillons. Le niveau de contraintes internes dans la phase amorphe du polyamide est donc faible. Par contre, le traitement à 220°C occasionne une relaxation des éprouvettes

d'autant plus marquée dans les directions parallèle au flux d'injection et perpendiculaire, dans le sens de la largeur. Les relaxations sont faibles dans l'épaisseur de la plaque. Une variation de dimension négative dans le sens parallèle au flux implique la présence de particules allongées selon cette direction. La variation positive dans l'épaisseur corrobore cette idée.

Les relaxations mises en évidence sont d'autant plus importantes que la pression d'injection est élevée. La mise en oeuvre est donc à l'origine d'un phénomène d'anisotropie selon la direction du flux d'injection.

La clarification de ces résultats macroscopiques requiert maintenant une analyse approfondie de la morphologie des mélanges, dans un premier temps à l'état non déformé, puis dans un second temps, après déformation et rupture.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. C.B.Bucknall, P.S.Heather and A.Lazzeri, *J.Mater.Sci.*, **16**, 2255 (1989)
2. P.François, J.M.Gloaguen, B.Hue and J.M.Lefebvre, *J.Phys.III.*, **4**, 321 (1994)
3. C.G'Sell J.M.Hiver, A.Dahoun and A.Souahi, *J.Mater.Sci.*, **27**, 1 (1992)

I) TECHNIQUES DE PREPARATION POUR LA CARACTERISATION EN MICROSCOPIE

L'observation en microscopie inclut aussi bien l'analyse par contraste topographique, réalisée en microscopie électronique à balayage, que l'analyse par contraste chimique, fréquemment employée en microscopie électronique à transmission.

I.1) Surfaçage

I.1.a) Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

L'image d'une surface, obtenue en contraste topographique, résulte de l'émission d'électrons secondaires. Ces électrons ont une faible énergie et proviennent de la surface supérieure de l'échantillon, limitée à quelques nanomètres d'épaisseur. Les polymères sont des matériaux très sensibles au faisceau d'électrons incident et peuvent se charger rapidement. Afin d'éviter l'accumulation de charges en surface, le matériau est métallisé par une fine couche d'or. Pour un échantillon d'une hauteur non négligeable, des tracés de laque d'argent reliant la surface au support métallique peuvent aussi aider à l'évacuation des charges.

La microscopie électronique à balayage, grâce à sa grande profondeur de champ, est un outil pratique pour l'observation de faciès de rupture, et met surtout en évidence la phase finale des processus de déformation et rupture.

L'observation à l'état non déformé est réalisable, après un polissage minutieux de la surface de l'échantillon et une attaque chimique préférentielle révélant l'empreinte de structures spécifiques.

En définitive, l'avantage de cet outil réside en une préparation simple des échantillons, entraînant ainsi un minimum d'artéfact.

La seule préparation délicate, lorsqu'elle est nécessaire, reste l'étape de polissage. L'échantillon doit être poli avec des grains de plus en plus fins, et doit être nettoyé dans un bain à ultrasons entre chaque changement de papier abrasif. Le papier utilisé est composé de grains de carbure de silicium. Plus le matériau est mou, plus le polissage est délicat, car il peut entraîner la déformation de la microstructure.

Le polissage peut être remplacé par une technique de surfaçage par microtomie, incluant la découpe progressive de lames minces de quelques micromètres d'épaisseur, sur la surface à observer. La propreté de la découpe dépend du couteau utilisé, en acier ou en verre, de son angle d'attaque et du matériau. Là aussi, des artéfacts de déformation de structures peuvent être induits. Cette méthode présente cependant l'avantage d'un gain de temps sur le polissage.

I.1.b) Microscopie électronique en transmission

La pratique de cet outil nécessite une préparation préalable complexe des échantillons. Le spécimen doit pouvoir être représentatif du matériau en son ensemble, donc prélevé au cœur de la zone d'intérêt. La découpe sous forme de lames minces d'épaisseur inférieure à 100 nm, est une étape cruciale pour l'observation propre du matériau. L'échantillon est préalablement enrobé dans une résine époxy pour assurer un meilleur maintien, puis taillé en pyramide. Les lames sont ensuite découpées par l'intermédiaire d'un ultramicrotome, avec un couteau de verre, ou de diamant de préférence. Pour éviter la déformation des structures plus molles, comme l'élastomère, la découpe peut être réalisée à froid.

I.2) Contraste de phase

Les mélanges de polymères ne présentent pas suffisamment de contraste entre leurs différentes phases. En effet, le contraste d'une image résulte de la variation de densité électronique entre ces phases. Pour l'accentuer, il est nécessaire de colorer ou d'attaquer de façon sélective certaines phases du mélange.

I.2.a) La coloration sélective

Pour la microscopie électronique en transmission, il est nécessaire d'obtenir un contraste chimique entre les phases. Pour les polymères, la coloration est généralement positive, c'est à dire que la région d'intérêt est teintée en foncé.

Le tétraoxyde d'osmium (OsO_4) est un colorant fréquemment utilisé dans l'étude des plastiques renforcés au choc, car il marque les phases élastomères insaturées en réagissant avec les doubles liaisons carbone-carbone. De plus, il durcit la structure. La réaction est cependant lente (plusieurs jours à plusieurs semaines), et le produit très toxique.

A la différence de OsO_4 , le tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) peut colorer certains polymères saturés (fig.1). De plus, en travaillant en phase vapeur sur des lames minces, la coloration se fait en un temps très court, de l'ordre de 30 minutes. Le RuO_4 est un agent oxydant beaucoup plus puissant que OsO_4 , il remédie ainsi à certains inconvénients de OsO_4 , mais il en est d'autant plus toxique.

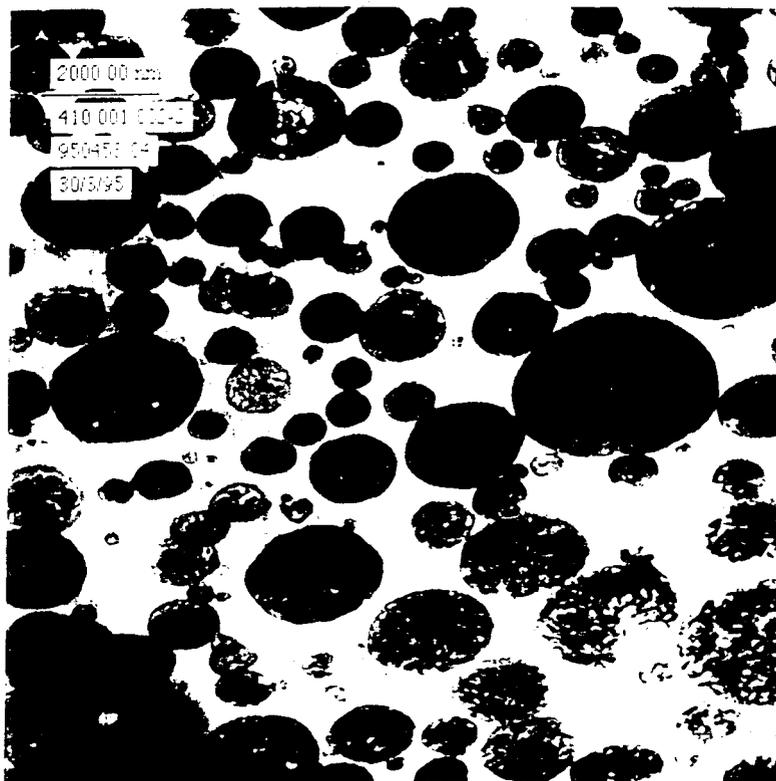


Fig.1: Photo M.E.T.-General Electric Plastics-Noryl GTX 964

1.2.b) L'attaque sélective

Le solvant utilisé dans cette étude est le chloroforme. Il dissout les nodules de PPO, après un trempage d'une minute à température ambiante de la surface à observer. Les empreintes laissées par les particules permettent l'observation d'un contraste topologique en M.E.B. Les trous apparaissent en noir et la matrice en gris clair. Cette technique est intéressante pour évaluer la distribution des particules dans la matrice et leur taille globale.

Le nettoyage rapide des surfaces après traitement est primordial pour éviter une attaque massive de toute la surface de l'échantillon.

II) OBSERVATION A L'ETAT NON DEFORME

II.1) Cryofractures

L'échantillon non déformé est préalablement entaillé, puis plongé dans un bain d'azote liquide. Une fois la température stabilisée (20 minutes environ), il est retiré du bain et cassé immédiatement. Le faciès de rupture est ensuite observé en M.E.B.

Les cryofractures réalisées sur un GTX 964 (fig.1 et 2) révèlent des domaines ductiles et cavités. Ces zones sont d'apparence sphérique avec un diamètre moyen de l'ordre de 2 micromètres.

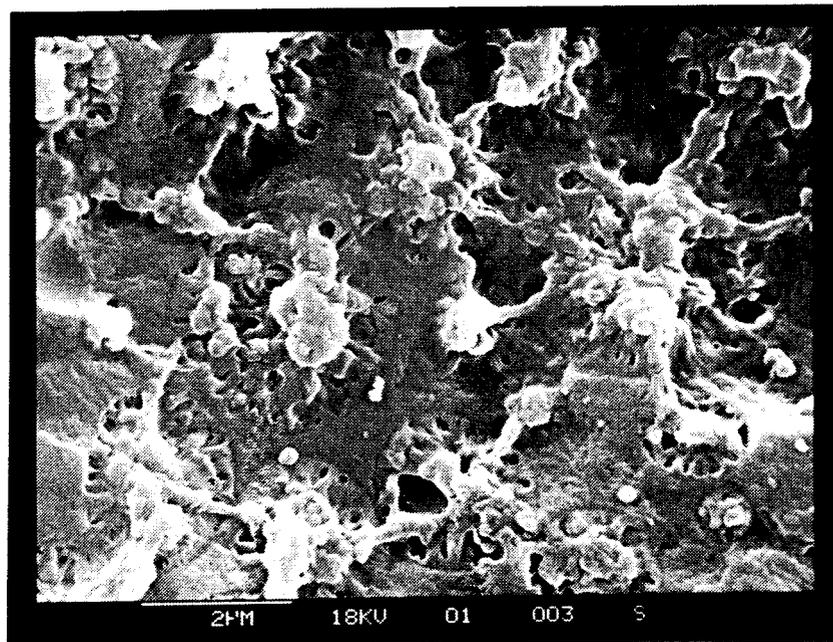


Fig.1: Cryofracture-Noryl GTX 964 condition C1(standard)

Observation en M.E.B.

Il est toutefois difficile de s'assurer que les contours circulaires représentent effectivement l'interface entre la particule de PPO et la matrice PA. Des artéfacts de déformation par étirements et cavitation semblent avoir été introduits, soit par le différentiel thermique, soit par la rupture.

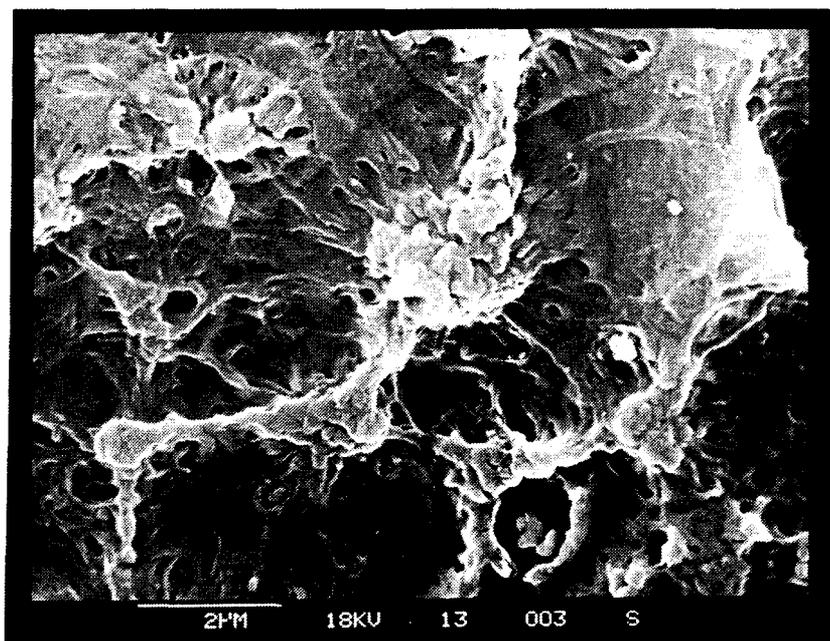


Fig.2: Cryofracture-Noryl GTX 964 condition C8

Observation en M.E.B.

La comparaison entre les conditions de mise en oeuvre pour le matériau Noryl GTX 964 ne montre pas de différences notables, excepté la présence de quelques grosses particules, de taille supérieure à 5 micromètres, pour la condition C8($T_m=323$, $P_m=20$, $t_s=8$).

II.2) Analyse par contraste

L'analyse globale de la distribution des particules et de leur taille est effectuée à l'aide d'une attaque au chloroforme sur une surface polie. Le matériau est observé selon les trois directions de l'espace (fig.3).

Les clichés (fig.4) révèlent une distribution sphérique et homogène des particules au coeur du matériau, dans la direction perpendiculaire au flux d'injection. L'anisotropie dans le sens parallèle au flux d'injection n'est pas très prononcée au coeur de l'échantillon, mais elle est très importante en peau, sur une épaisseur d'environ 50 micromètres (fig.5).

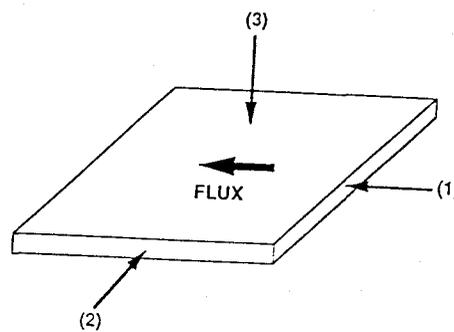


Fig.3: Plans d'observation des coupes

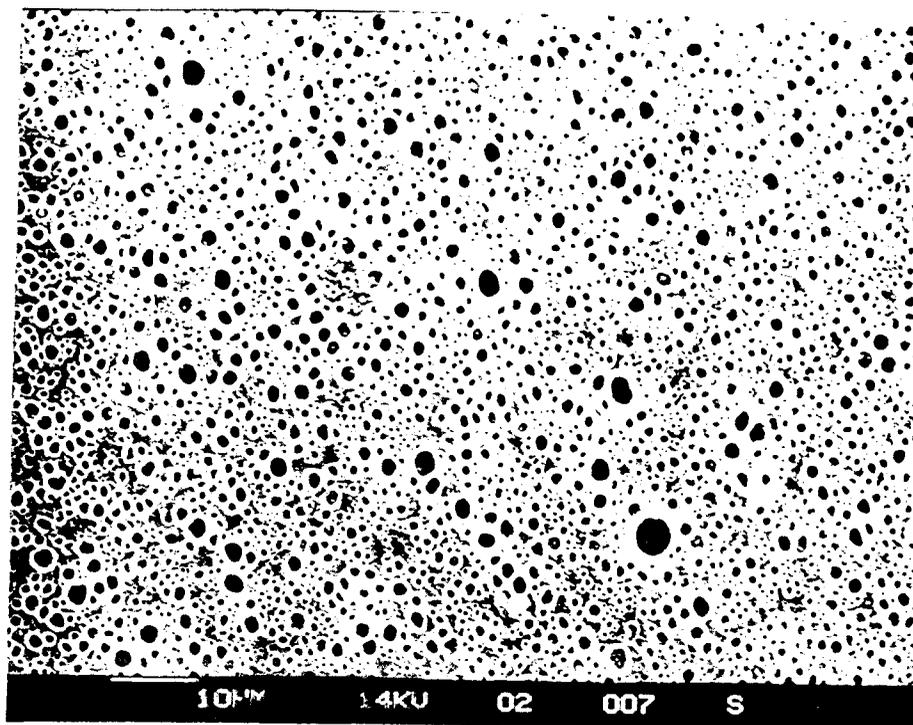


Fig.4: Coupe transverse au flux d'injection-coeur-Noryl GTX 944

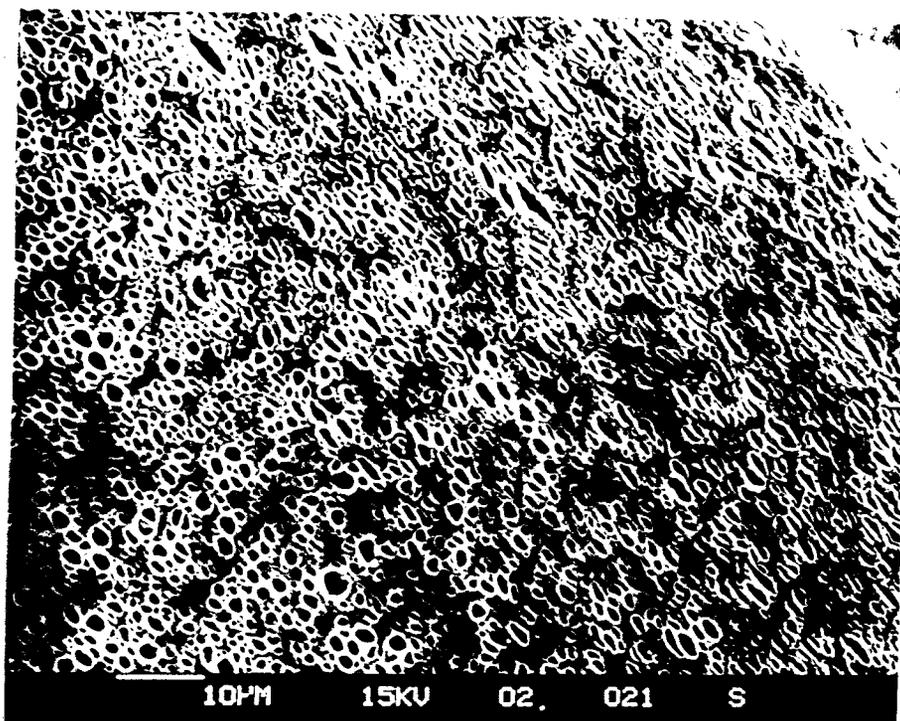


Fig.5: Coupe parallèle au flux d'injection-peau-Noryl GTX 944

La distribution de tailles moyenne des particules est centrée sur 1 micromètre environ. Les contours sont toutefois mal définis, dans la mesure où il est difficile d'interpréter le halo blanc présent à l'interface PA/PPO.

La méthode de surfaçage par microtomie offre un gain de temps par rapport au polissage, mais conduit à un artéfact de déformation sur les particules. Finalement, le meilleur compromis temps/efficacité est obtenu par cryoultramicrotomie. La déformation des particules est limitée, et le contraste est suffisant pour nous permettre de seuiller l'image en noir sur blanc (fig.6) et ainsi quantifier les tailles de particules à l'aide d'un traitement d'image approprié.

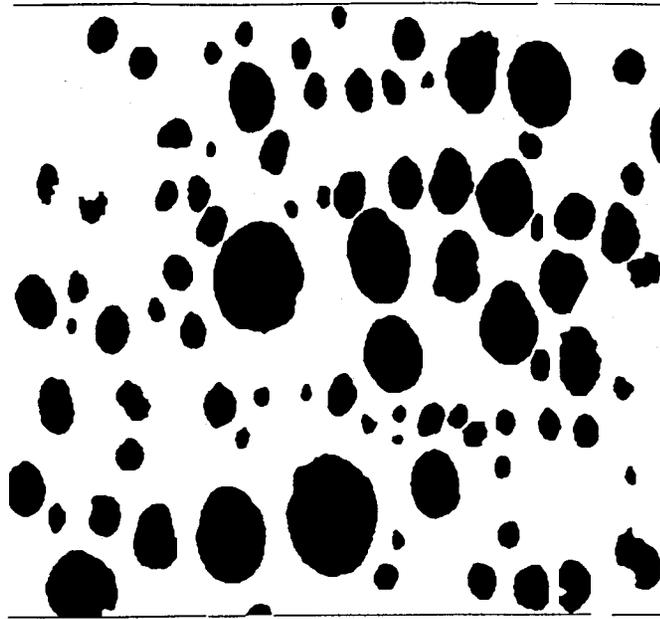


Fig.6: Image seuillée après cryoultramicrotomie et attaque au chloroforme

II.3) Analyse quantitative

La distribution de tailles des particules est comparée dans un premier temps, pour les trois matériaux étudiés (Noryl GTX 914, 944 et 964, condition C1), puis pour deux conditions extrêmes de mise en oeuvre, C1($T_m=296$, $P_m=50$, $t_s=3$) et C8($T_m=323$, $P_m=20$, $t_s=8$) du Noryl GTX 964.

Les résultats (fig.7) fournissent les informations suivantes:

- Les particules sont de taille légèrement inférieure pour le produit 914, avec un pic autour de 0.5 micromètre.
- En ce qui concerne l'effet de matrice, la distribution apparaît plus étendue pour le produit 944, de poids moléculaire plus élevé, que pour le mélange 964. La taille moyenne des particules est centrée sur 1 micromètre dans les deux cas.
- La comparaison entre les conditions C1($T_m=296$, $P_m=50$, $t_s=3$) et C8($T_m=323$, $P_m=20$, $t_s=8$) du produit 964 nous informe de l'existence d'une bipopulation dans le cas de la condition C8, avec 25% de particules de diamètre 0.5 micromètre environ, et plus de 20% de particules de taille supérieure à 2.4 micromètres.

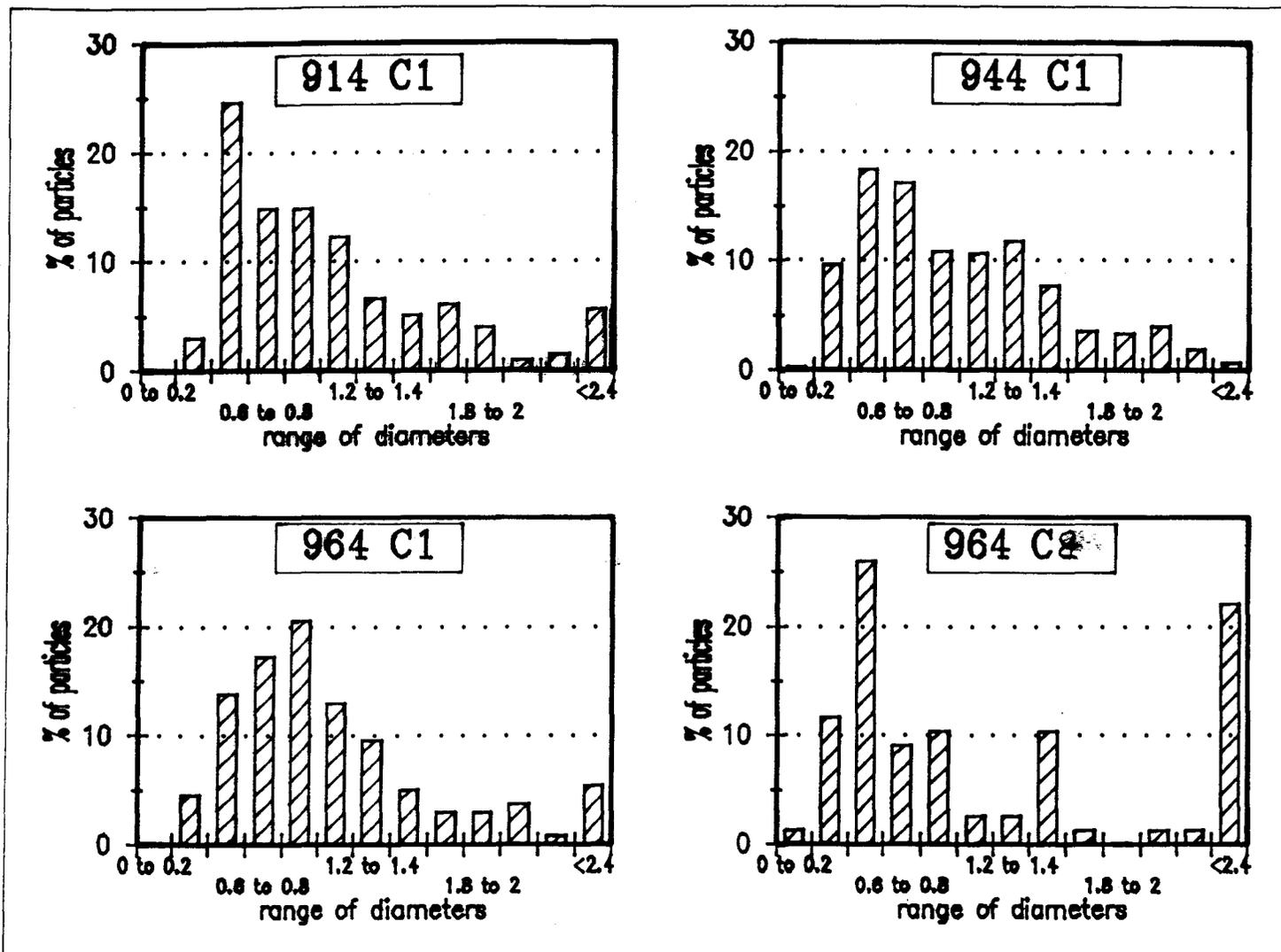


Fig.7: Analyse quantitative de la distribution de taille des particules
 Traitement en analyse d'images

Au vu de cette analyse, nous allons maintenant considérer l'évolution de la morphologie après déformation du matériau.

III) CARACTERISATION DES MECANISMES APRES DEFORMATION

Les observations à l'état déformé procurent des informations qualitatives sur l'état de la structure interne du mélange après déformation et rupture.

III.1) Localisation des mécanismes cavitationnels

Sachant que le chloroforme dissout les nodules de PPO, la méthodologie est la suivante: l'éprouvette déformée est cassée par cryofracture, l'un des deux faciès est observé à l'état brut, l'autre est préalablement lavé au chloroforme.

L'observation du premier faciès de rupture d'un GTX 944 (fig.8) met en évidence une morphologie ductile et cavitée. Les contours de particules sont difficilement appréciables.

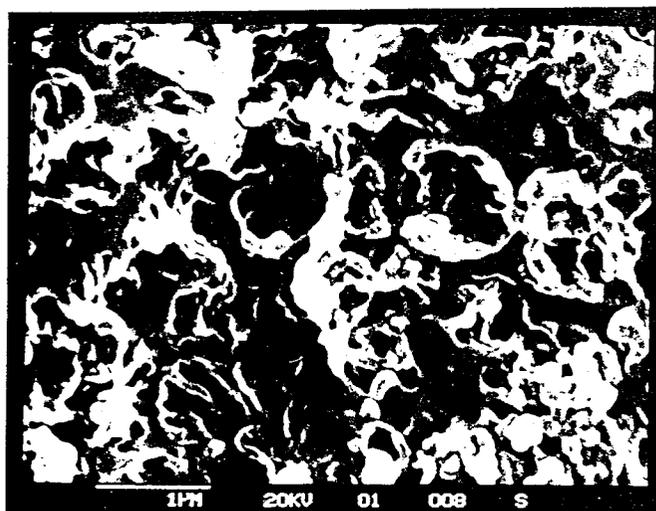


Fig.8: *Faciès de rupture brut après traction-Noryl GTX 944*

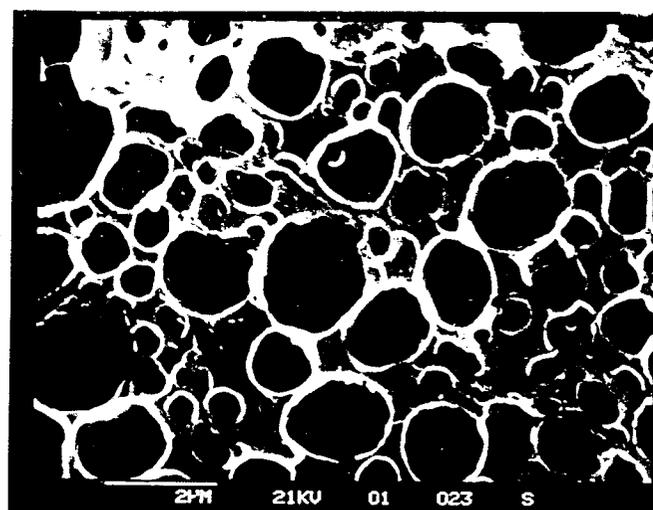
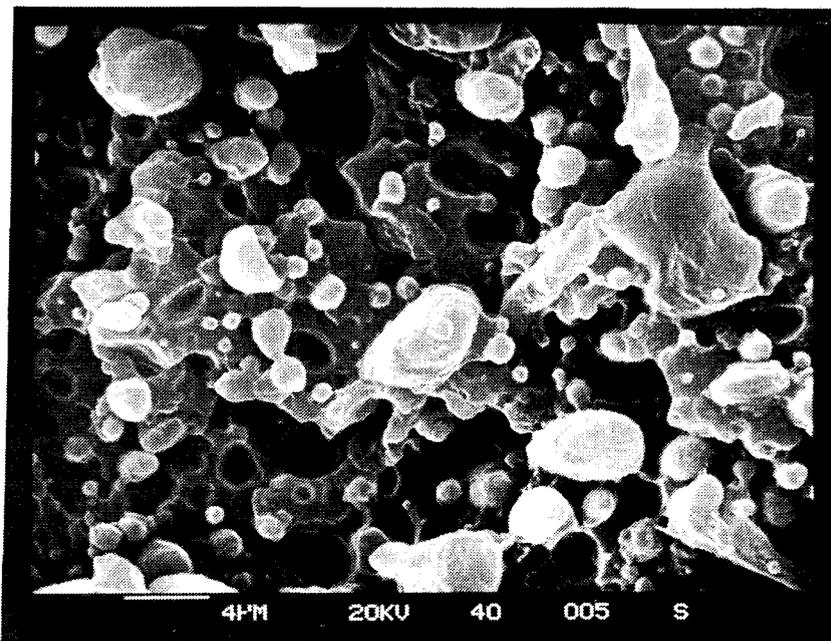


Fig.9: *Même faciès après extraction des nodules de PPO*

L'examen du second faciès (fig.9), après extraction des particules de PPO, ne met pas en évidence de mécanismes cavitationnels, ni de fibrillations au niveau de la matrice. Les mécanismes de cavitation sont donc localisés dans les particules de seconde phase.

III.2) Comparaison entre les matériaux

Le faciès de rupture obtenu après traction uniaxiale sur le Noryl GTX 914 (fig.10) présente une morphologie compacte. Le cliché ne met pas en évidence de cavitation interne aux particules de PPO. L'observation de cavités (en sombre) ou d'excroissances (en clair) suggère une rupture au niveau de l'interface particule-matrice. Le processus de cavitation semble lié pour une large part à des phénomènes de décohésion d'interface.



*Fig.10: Faciès de rupture obtenu après traction uniaxiale
Noryl GTX 914-Observation en M.E.B.*

Les faciès obtenus sur les Noryl GTX 944 et 964, contenant un élastomère saturé, présentent une structure fibrillaire complexe (fig.11 et 12). La morphologie interne des particules a manifestement subi un étirement très important dû à la cavitation de la phase élastomère et à la plasticité induite par ce phénomène sous forme de microstrictions localisées.

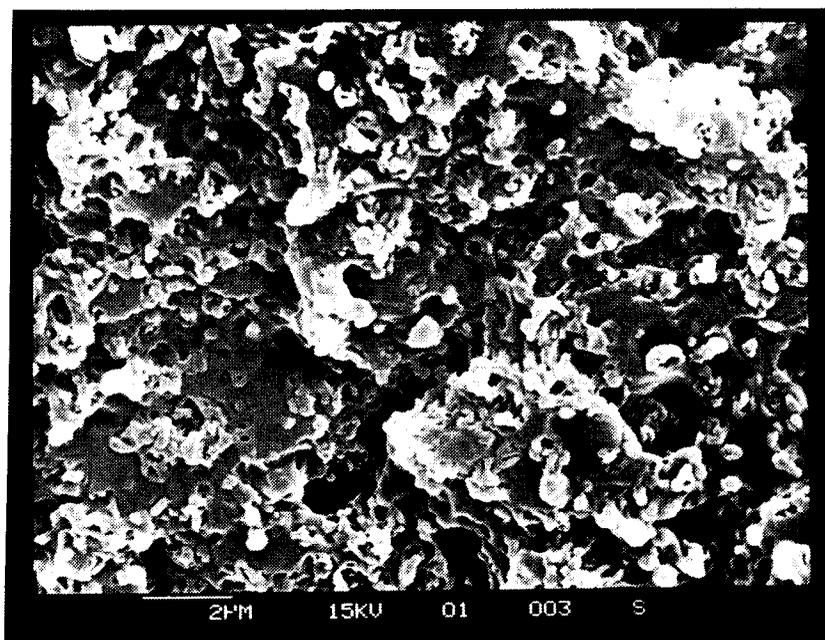


Fig.11: *Faciès de rupture obtenu après traction uniaxiale
Noryl GTX 944-Observation en M.E.B.*

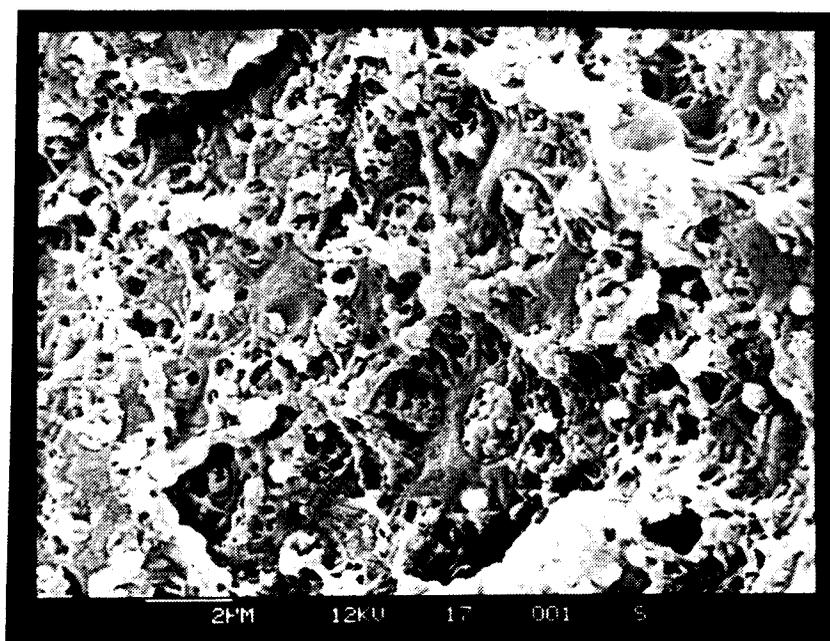
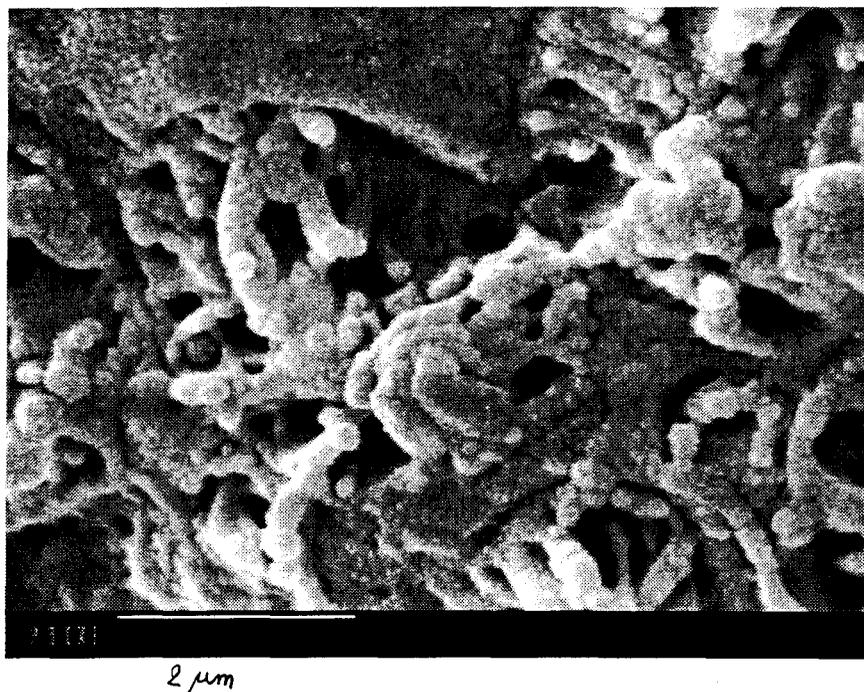


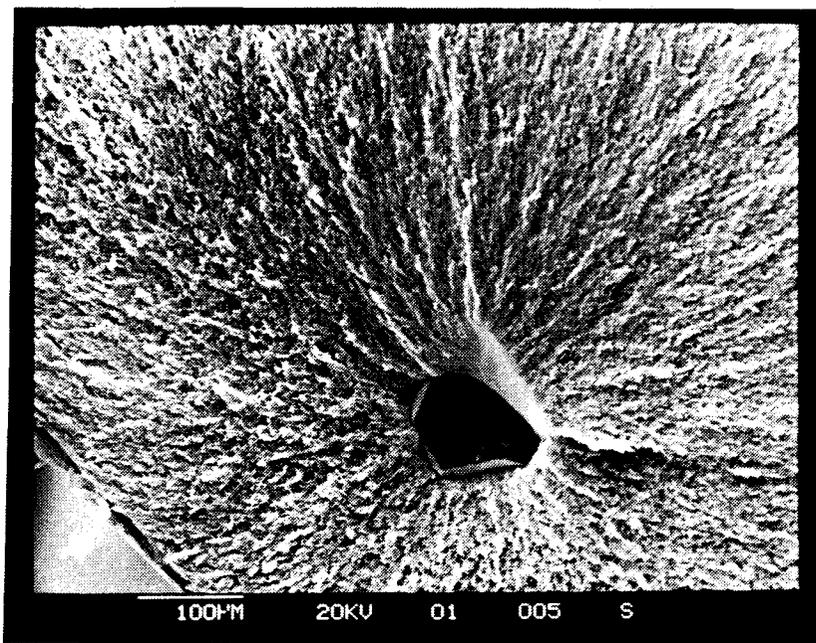
Fig.12: *Faciès de rupture obtenu après traction uniaxiale
Noryl GTX 964-Observation en M.E.B.*

Ces phénomènes sont plus prononcés sur le Noryl GTX 964. Les particules semblent davantage sollicitées par les mécanismes de cavitation interne. De plus, les contours sont bien définis, indiquant ainsi une sollicitation supplémentaire sur l'interface particule-matrice. Ce phénomène est représenté de façon plus explicite sur le cliché suivant (fig.13), qui met en évidence des macrofibrilles au sein de la particule, dont l'étirement semble avoir provoqué une traction sur l'interface encore maintenue par des microfibrilles.

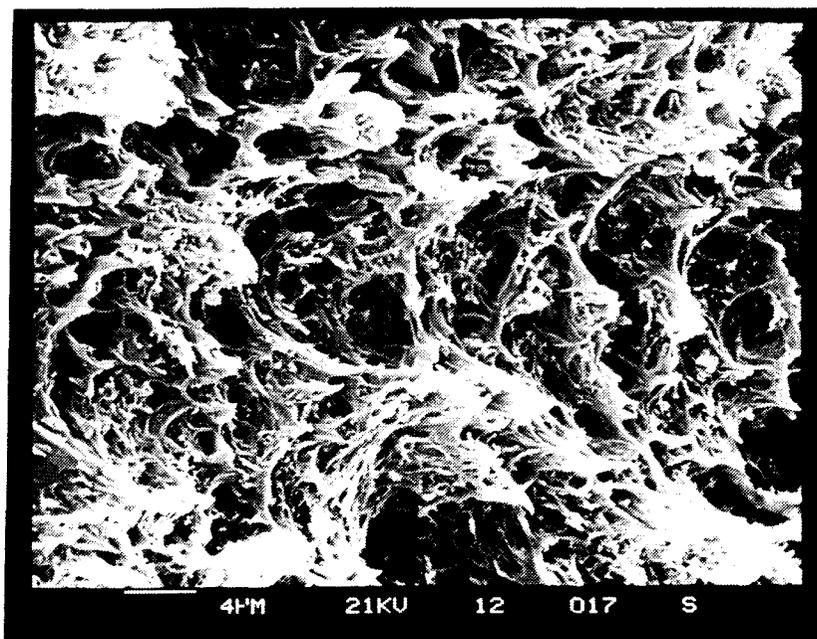


*Fig.13: Mécanisme de cavitation au sein d'une particule de PPO
Noryl GTX 964-Cryofracture observée en M.E.B.*

La rupture observée est de type ductile pour chaque matériau testé. L'observation du faciès dans son ensemble montre que la rupture s'amorce sur un défaut extrinsèque au matériau (fig.14). Notons que la présence de tels défauts doit contribuer à la dispersion observée sur les mesures. Le site d'amorçage de la rupture est entouré par une zone très ductile, de taille variable. Ce phénomène témoigne d'une propagation stable de la fissure, et implique un étirement très important de la matrice (fig.15). Les particules, totalement destructurées, ne sont pas discernables.



*Fig.14: Point d'amorçage de la rupture-Noryl GTX 964
Observation en M.E.B.*



*Fig.15: Propagation stable de la fissure-Noryl GTX 964
Observation en M.E.B.*

Lorsque la propagation de fissure devient instable, la rupture est rapide, et laisse l'empreinte de la microstructure préexistante, caractérisée par un mécanisme de cavitation interne aux particules (fig.16).

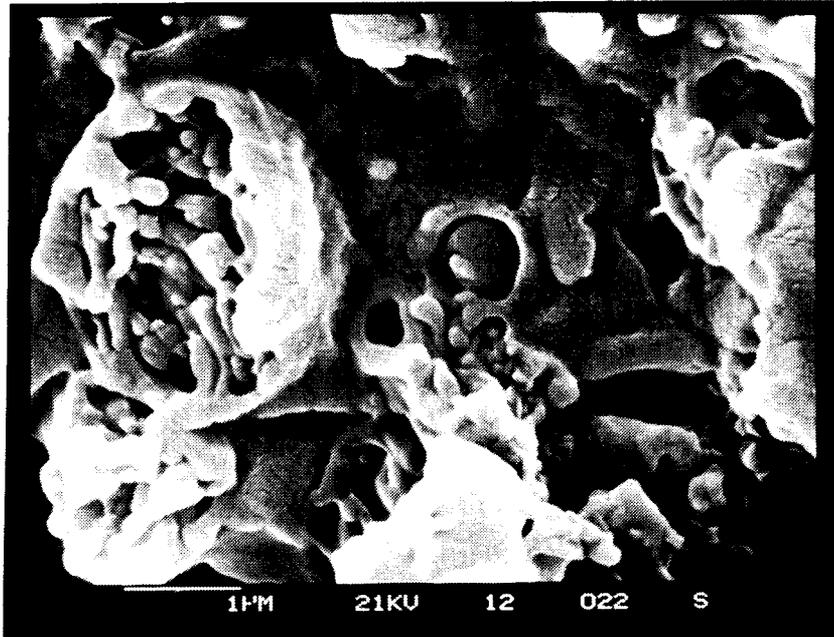


Fig.16: Propagation instable de fissure-Noryl GTX 964

Observation en M.E.B.

Les mécanismes de cavitation étant caractérisés, la suite de cette étude se propose de préciser comment les paramètres de mise en oeuvre peuvent affecter ces mécanismes.

III.3) Influence des conditions de mise en oeuvre

Les clichés de microscopie sont réalisés en phase ultime de déformation, c'est pourquoi nous essaierons de les corrélérer avec les propriétés mécaniques en déformation élevée, plus précisément avec le taux de cavitation mesuré pendant le second régime de variation de volume en fonction de la déformation totale. Le taux de cavitation aux déformations élevées décroît linéairement avec la pression d'injection. Pour illustrer l'influence des conditions de mise en oeuvre, nous nous

focalisons sur les deux conditions extrêmes, C1 ($T_m=296$, $P_m=50$, $t_s=3$) et C8 ($T_m=323$, $P_m=20$, $t_s=8$).

Les photos (fig.17) illustrent l'état post déformé associé aux niveaux extrêmes de la courbe taux de cavitation-pression d'injection. Le type de mécanisme de cavitation mis en jeu est identique, mais le cliché de la condition C8 suggère que la phase PPO est davantage sollicitée par les mécanismes de fibrillation que dans le cas de la condition C1. Finalement, pour une basse pression d'injection et une température de fondu élevée, nous observons les caractéristiques prépondérantes suivantes:

- Les particules sont plus cavitées
- L'interface est davantage sollicitée
- La déstructuration des nodules est plus importante
- Quelques particules sont de taille plus importante, ainsi que nous l'avons déjà mentionné.

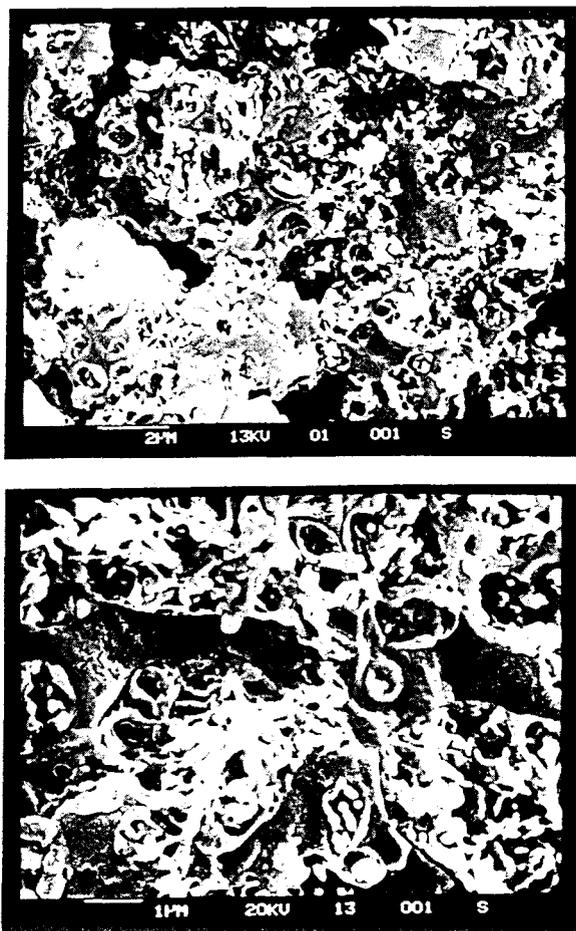


Fig.17: Faciès de rupture correspondant aux conditions C1 et C8 - Noryl GTX 964

- Caractérisation dans le sens perpendiculaire au flux d'injection

L'écart de comportement entre les conditions extrêmes n'est pas manifeste sur les clichés de faciès de rupture obtenus après traction dans le sens perpendiculaire au flux d'injection (fig.18 et 19). Les particules semblent moins aptes à caviter de façon massive. L'interface paraît cependant davantage sollicitée pour les conditions extrêmes C7($T_m=323$, $P_m=55$, $t_s=8$) ou C8($T_m=323$, $P_m=20$, $t_s=8$).

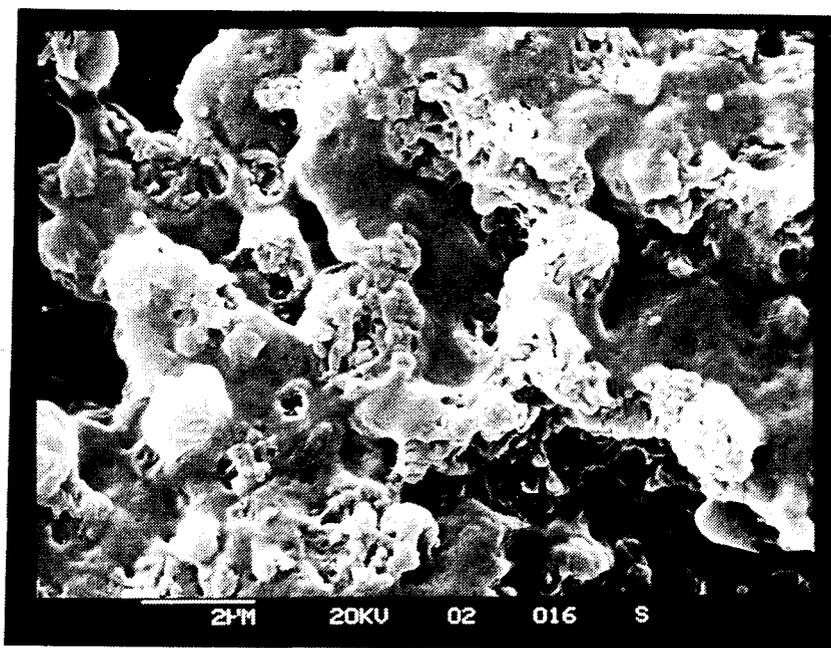


Fig.18: Faciès de rupture obtenu après traction uniaxiale dans la direction perpendiculaire au flux d'injection-Noryl GTX964-condition C1

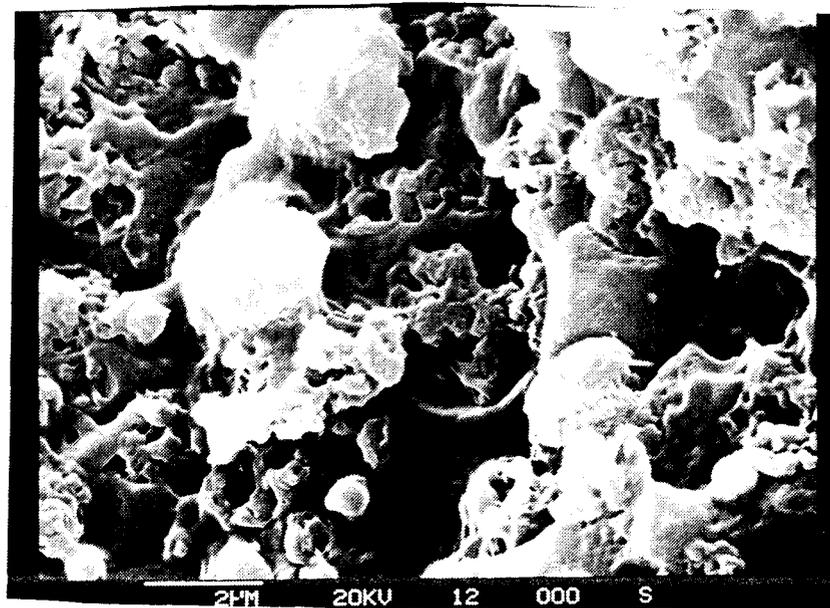


Fig.19: Faciès de rupture obtenu après traction uniaxiale dans la direction perpendiculaire au flux d'injection-Noryl GTX964-condition C8

- Caractérisation après recuit

Les essais de traction réalisés pour quelques conditions de mise en oeuvre sur des matériaux ayant subi un recuit préalable d'une heure à 220°C, ont mis en évidence un taux de cavitation plus élevé, de l'ordre de 65% (fig.20). Les résultats présentent une dispersion importante et ne montrent pas d'évolution particulière avec la pression d'injection ou un autre paramètre. En réalité, un recuit à 220°C relaxe les contraintes ou les déformations résiduelles au niveau du PPO, mais peut endommager la structure moléculaire de la matrice polyamide, et influencer fortement les propriétés mécaniques globales du matériau.

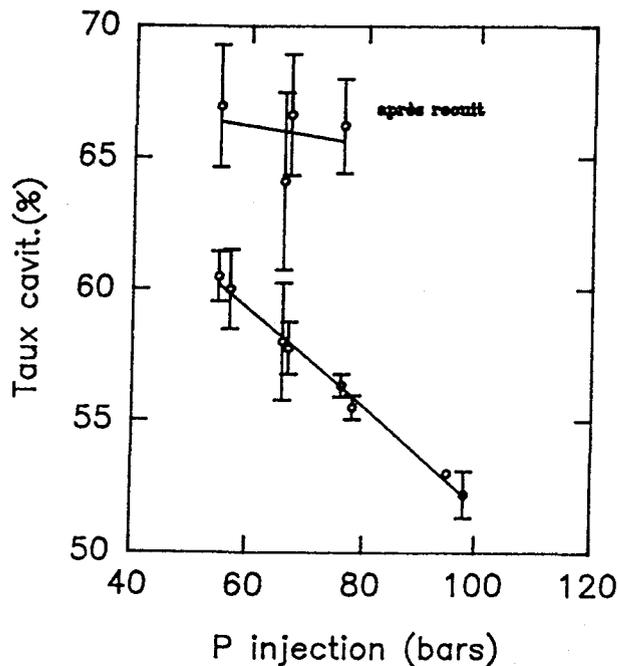


Fig.20: Taux de cavitation en fonction de pression d'injection, avant et après recuit - Noryl GTX 964

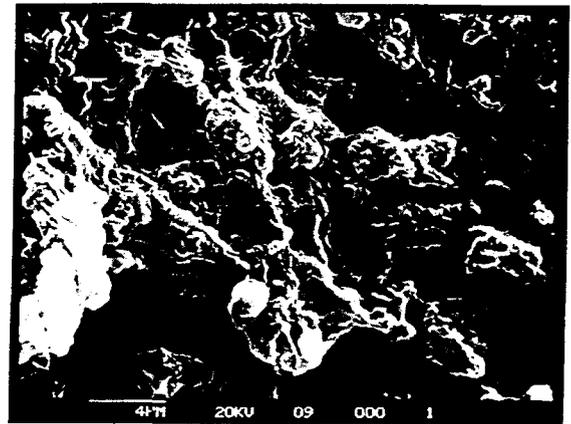


Fig.21: Faciès de rupture en traction uniaxiale après recuit - Noryl GTX 964- conC4

Les clichés de microscopie (fig.21) mettent en évidence une moindre contribution des mécanismes de cavitation interne aux particules, ainsi que des phénomènes de rupture d'interface PA/PPO.

IV) CONCLUSION

L'étude morphologique des mélanges PA/PPO pour les états non déformé et post déformé nous a permis de dégager les caractéristiques principales suivantes:

- Les distributions de taille des particules ne sont pas affectées de façon notable, excepté la présence de quelques particules plus volumineuses pour la condition C8($T_m=323$, $P_m=20$, $t_s=8$) du Noryl GTX 964
- La cavitation interne des particules de PPO est le mécanisme prédominant pour les Noryl GTX 944 et 964
- Les conditions de mise en oeuvre affectent notablement le processus de cavitation et de déstructuration interne des particules

I) SYNTHESE DES RESULTATS

I.1) Comportement mécanique en traction uniaxiale: influence de la structure du mélange

I.1.a) *Contrainte à l'écoulement*

Le niveau de contrainte à l'écoulement dépend de la structure du matériau. Les courbes contrainte-déformation pour le polyamide pur et les mélanges Noryl GTX 914, 944 et 964 sont représentées sur la figure 1, pour une condition standard C1 de mise en oeuvre.

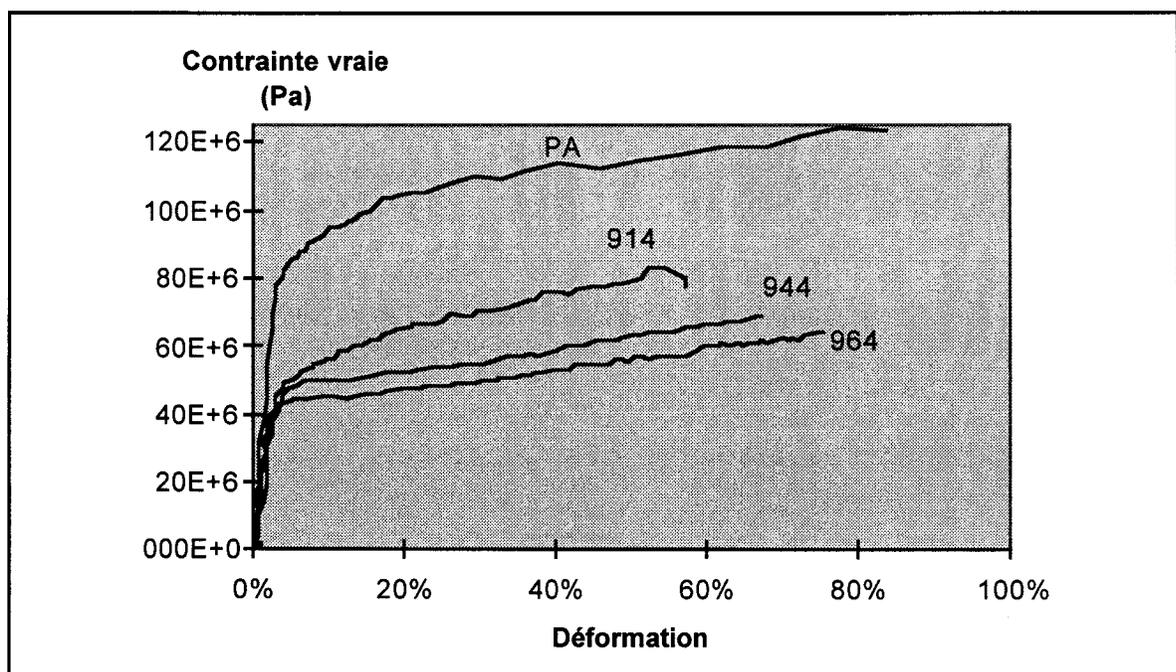


Fig.1: Comportement en traction uniaxiale des polyamides pur et renforcés

La réponse mécanique du Polyamide pur se caractérise par une contrainte au seuil d'écoulement élevée, ainsi que par un stade de durcissement très marqué qui traduit vraisemblablement la forte résistance de la microstructure aux processus de déstructuration des lamelles cristallines par rotation et cisaillement.

L'incorporation d'une seconde phase PPO/élastomère à la matrice PA abaisse considérablement la contrainte à l'écoulement plastique. La discontinuité de propriétés élastiques introduite par la phase élastomère dans les nodules de PPO assure la multiplication de sites de concentration de contrainte où s'amorce la plasticité.

D'autre part, le Noryl GTX 914, qui diffère des Noryl GTX 944 et 964 par la nature de l'élastomère, présente une contrainte au seuil plus élevée que les autres mélanges. Le durcissement est aussi plus prononcé.

Le comportement des mélanges Noryl GTX 944 et 964 est similaire, avec toutefois une contrainte au seuil légèrement inférieure dans le cas du 964. Ces matériaux diffèrent essentiellement par la masse moléculaire de la matrice PA, plus faible pour le Noryl GTX 964. Le durcissement est négligeable dans les deux cas.

I.1.b) Taux de cavitation

Le taux de cavitation, déterminé à partir de la pente des courbes de variation de volume en fonction de la déformation totale, caractérise l'apparition de mécanismes cavitationnels. La variation de volume enregistrée est négligeable dans le cas du PA pur (fig.2), ce qui confirme le caractère quasi exclusif de la plasticité par cisaillement.

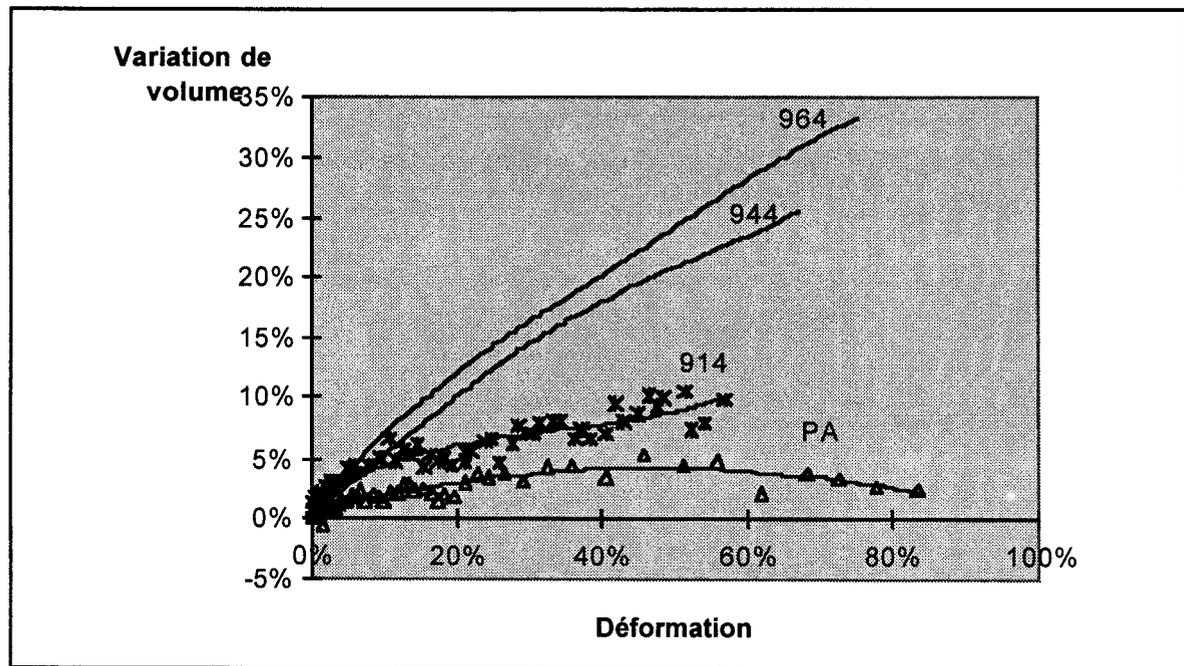


Fig.2: Variations de volume pour les polyamides pur et renforcés

Dans le cas du mélange Noryl GTX 914, la contribution du taux de cavitation par rapport à la déformation totale est de l'ordre de 25%, puis se réduit à 8% au delà de 10% de déformation totale.

La contribution des mécanismes cavitationnels est plus élevée pour les mélanges Noryl GTX 944 et 964. Elle atteint 55% dans le premier régime et 25% dans le

second régime. Ces valeurs sont inférieures de quelques pourcents pour le Noryl GTX 944.

En résumé, les différents mélanges présentent les caractéristiques suivantes:

- Noryl GTX 914 (élastomère insaturé, compatibilisant de première génération): les modes cavitationnels interviennent pour 25% de la déformation totale dans le premier régime de déformation. Leur contribution devient négligeable dans le second régime, caractérisé par un durcissement en contrainte vraie. L'examen de la morphologie après déformation met en évidence une rupture de l'interface particule - matrice.
- Noryl GTX 944 (élastomère saturé, compatibilisant de seconde génération): les modes cavitationnels interviennent à plus de 50%. Leur contribution est moindre dans le second régime (25%), mais reste non négligeable. Parallèlement, la contrainte au seuil de plasticité, ainsi que le durcissement, sont plus faibles. L'observation morphologique montre une fibrillation importante, interne aux particules, et une bonne cohésion à l'interface.
- Noryl GTX 964 (élastomère saturé, compatibilisant de seconde génération, matrice haute fluidité): le type de comportement est analogue à celui du Noryl GTX 944. La contribution des modes cavitationnels est toutefois plus importante, et la contrainte à l'écoulement plastique, plus faible. La déstructuration interne des particules est plus marquée.

I.2) Comportement mécanique en traction uniaxiale: influence des conditions de mise en oeuvre

I.2.a) Noryl GTX 914

Les taux de cavitation ne présentent pas de corrélation directe avec la pression de maintien, mais diminuent avec la température et le temps de séjour à l'état fondu (fig.3). La tendance inverse est observée avec la pression d'injection.

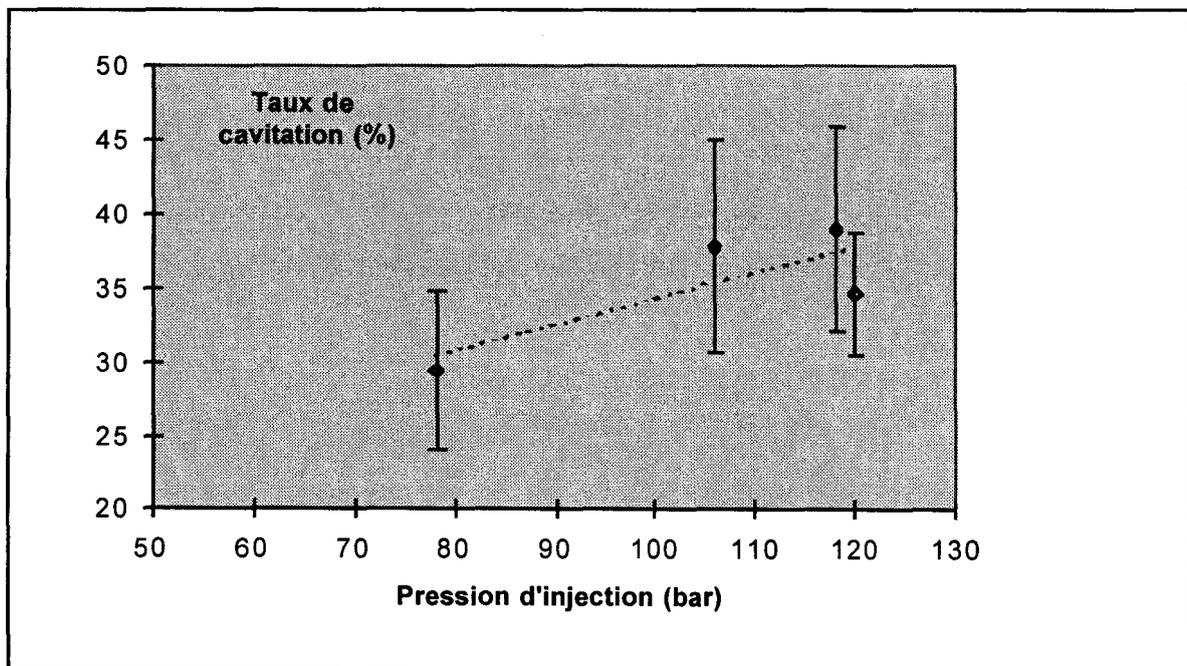
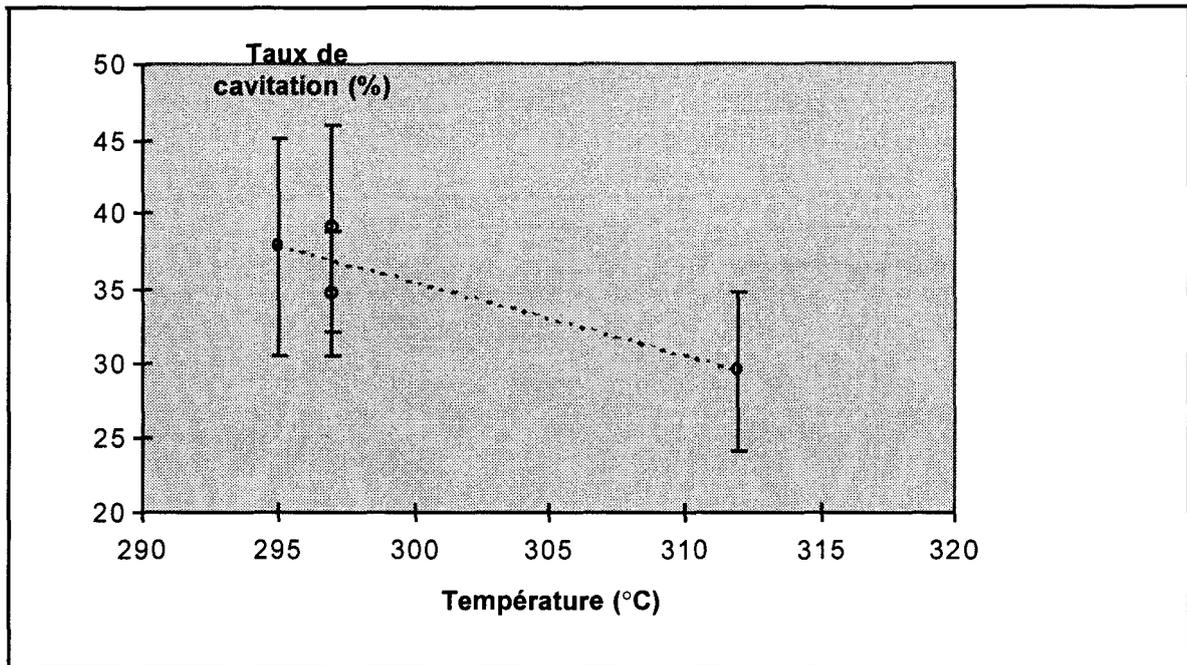


Fig.3: Taux de cavitation en fonction des paramètres de mise en oeuvre - Noryl GTX 914

I.2.b) Noryl GTX 944 et 964

La pression de maintien ne semble pas non plus intervenir de façon directe vis à vis des propriétés de cavitation du matériau. Par contre, nous observons une

corrélation évidente avec la température de fondu et la pression d'injection (fig.4). Le taux de cavitation augmente avec la température et diminue avec la pression d'injection.

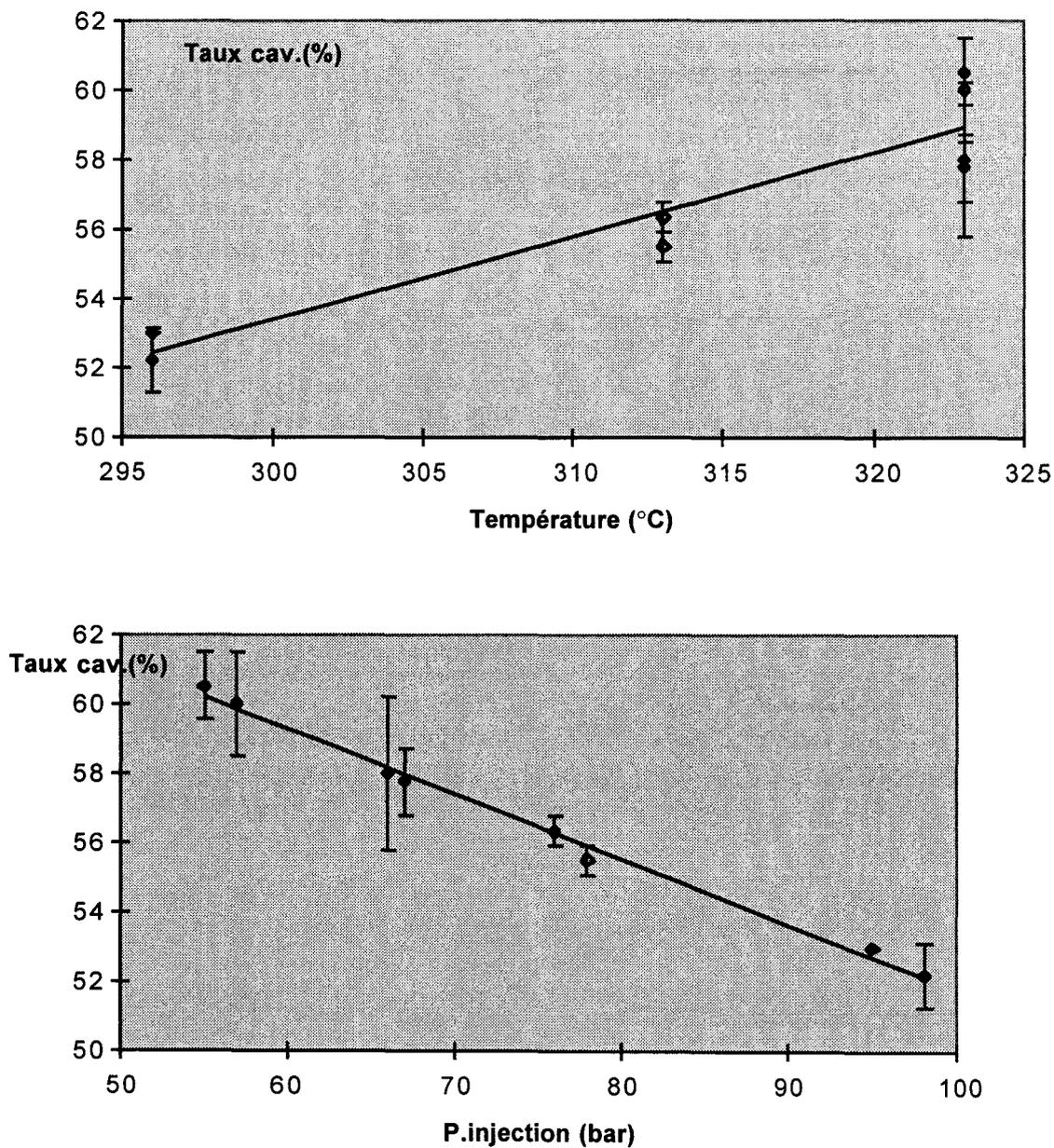


Fig.4: Taux de cavitation en fonction des paramètres de mise en oeuvre - Noryl GTX 964

La corrélation est inverse de celle observée sur le Noryl GTX 914

II) INFLUENCE DE LA STRUCTURE

I.1) Rôle du renfort élastomère - Traction uniaxiale

La confrontation des résultats obtenus sur un mélange PA/PPO sans élastomère avec ceux obtenus sur un mélange renforcé est une étape intéressante dans la caractérisation du rôle de l'élastomère en déformation plastique. Les courbes contrainte-déformation et variation de volume-déformation, représentées sur la figure 5, se distinguent nettement. Le mélange incorporant l'élastomère présente une variation de volume non négligeable, et un abaissement de la contrainte à l'écoulement. Cette comparaison souligne la contribution essentielle des mécanismes de cavitation interne aux particules de PPO lorsque l'élastomère est présent.

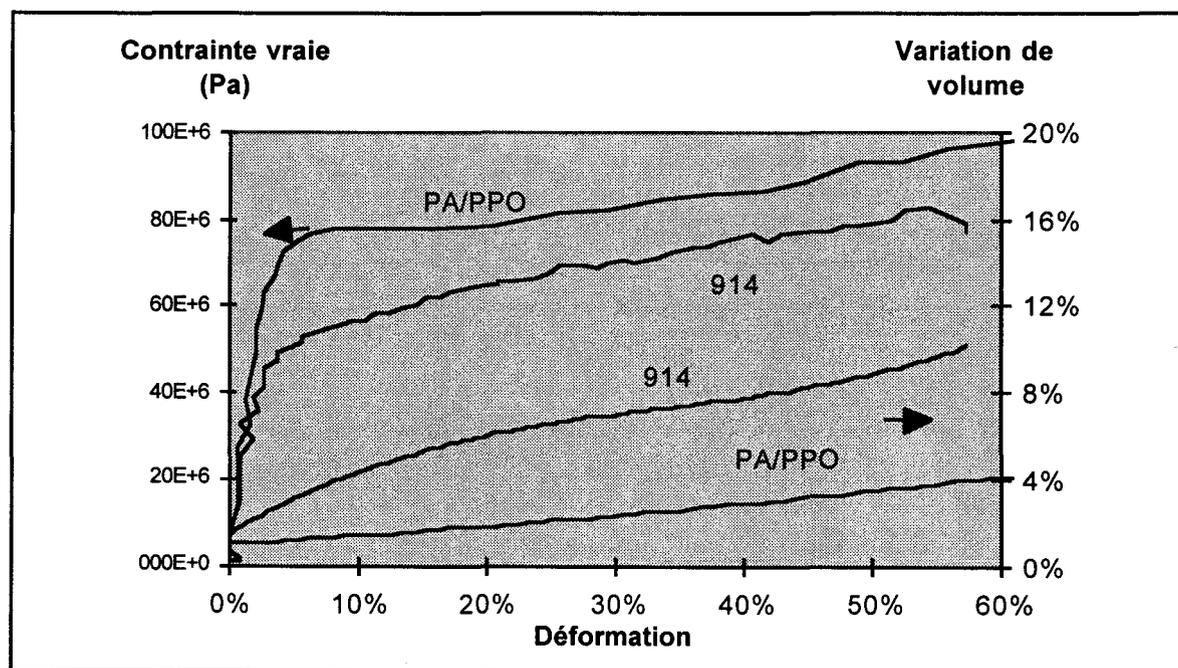


Fig.5: Comportement mécanique en traction uniaxiale des mélanges PA/PPO et PA/PPO/élastomère

Dijkstra⁽¹⁾ montre, dans le cas d'une particule élastomère de forme sphérique, que le facteur de concentration de contrainte de Von Mises à l'équateur de la particule augmente après cavitation de l'élastomère. Le mécanisme de cavitation interne à la particule exalte l'amorçage de plasticité environnante sous forme de

cisaillement. Ce cisaillement induit dans le PPO se propage au sein de la matrice grâce à l'excellente cohésion de l'interface.

Dans le cas de l'alliage PA/PPO/élastomère, l'élastomère est intimement lié au PPO grâce à la miscibilité des blocs styréniques. Les mécanismes de cavitation facilitent la plasticité par cisaillement, et par conséquent le matériau présente une contrainte à l'écoulement d'autant plus faible que cette cavitation est aisée.

La concentration de contrainte locale est moins effective dans le mélange PA/PPO pur étant donné le faible écart entre les paramètres élastiques de chaque phase, toutes deux de nature thermoplastique. Le PPO est cependant apte à se déformer par cisaillement, avec une contrainte au seuil plus faible que dans le cas du PA. Cette ductilité supérieure du PPO provoque l'abaissement de la contrainte à l'écoulement par rapport au PA pur. De plus, la déformation par cisaillement du PPO entraîne une élongation des particules, à l'origine du durcissement continu observé sur la courbe contrainte - déformation. Ce durcissement est observé aussi dans le cas du Noryl GTX 914 où le phénomène d'élongation de particules présente des similitudes, étant donné que ce mécanisme s'opère sans forte déstructuration.

I.2) Influence de la nature de l'élastomère - Traction uniaxiale

Outre le passage d'un élastomère insaturé à un élastomère saturé, la nouvelle génération de Noryl GTX, i.e. 944 et 964, fait intervenir une amélioration de la tenue thermique au niveau du copolymère d'interface PA/PPO. L'élastomère saturé, de part sa plus faible réactivité chimique, possède une meilleure résistance au vieillissement. La confrontation des courbes contrainte-déformation et variation de volume-déformation pour les Noryl GTX 914, 944 et 964 (fig.6), met en évidence une participation accrue des mécanismes cavitationnels dans le cas de l'élastomère saturé. Le réseau intraparticulaire après déformation apparaît systématiquement déstructuré dans ce cas. Par contre, l'examen de la morphologie post déformée sur le Noryl GTX 914 ne permet pas d'envisager une décohésion ou une déstructuration importante des particules. Dans ce cas, le réseau PPO/élastomère semble plus résistant à l'amorçage et à la croissance de cavités. Les propriétés élastiques intrinsèques de l'élastomère peuvent jouer un rôle non négligeable dans l'initiation des cavités, mais nous ne sommes pas en mesure de différencier les deux systèmes étudiés de ce point de vue.

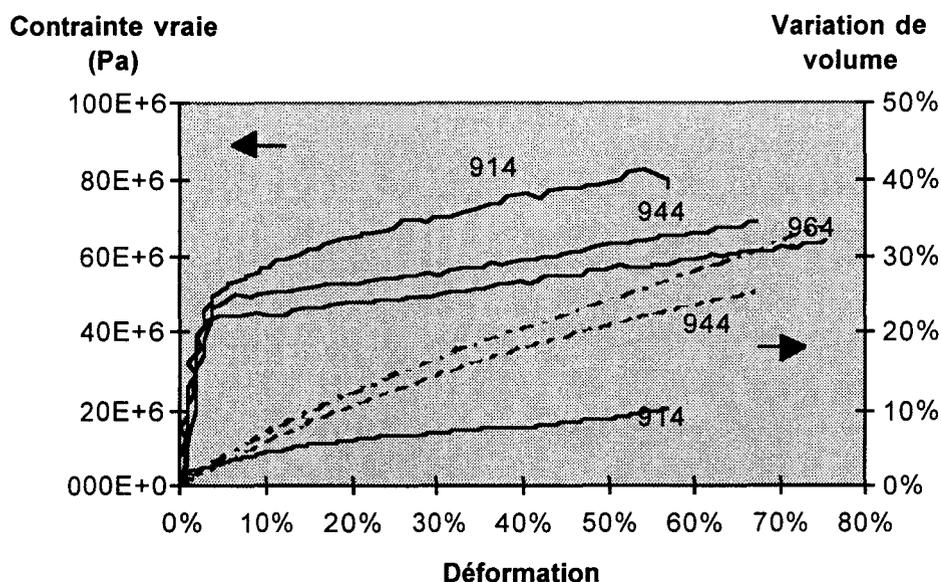


Fig.6: Comportement mécanique en traction uniaxiale des mélanges renforcés

En revanche deux éléments d'explication paraissent plus probants.

D'une part, il est envisageable que le développement d'interactions favorables entre le PPO et les doubles liaisons de l'élastomère insaturé résulte en une adhésion interfaciale supérieure à celle rencontrée dans le cas d'un élastomère saturé. En outre, cavitation interne à l'élastomère et cavitation interfaciale élastomère-PPO ayant les mêmes effets pour promouvoir le cisaillement⁽²⁾, il est plus raisonnable de retenir la seconde possibilité, eu égard aux faibles dimensions des domaines élastomères qui défavorisent la cavitation interne. Dans cette hypothèse, le niveau d'adhésion peut donc contribuer de façon non négligeable à l'observation d'un seuil d'écoulement plus élevé dans le système 914 (outre un effet éventuel de légère variation du taux d'élastomère).

D'autre part, la transformation par injection met en jeu des températures élevées qui sont susceptibles de favoriser un phénomène de réticulation dans le cas d'un élastomère insaturé, et cette réticulation augmente sa stabilité.

Le niveau de contrainte à l'écoulement, plus faible dans le cas des Noryl GTX 944 et 964, traduit un amorçage plus aisé de la plasticité, grâce à la contribution accrue du mode de cavitation intraparticulaire. Le durcissement est négligeable, l'élongation des particules s'opérant par fibrillation locale des ligaments de PPO entre les zones d'élastomère cavitées. L'interface PPO/PA paraît offrir une résistance thermomécanique suffisante pour assurer les transferts de contrainte dans le Polyamide.

Sjoerdsma⁽²⁾ a calculé les contributions respectives de chaque mode de déformation, en partant de l'hypothèse que la déformation par cisaillement n'induit aucune variation de volume du matériau. La déformation peut être vue comme la somme de trois termes:

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{dil} + \varepsilon_{dev}$$

où ε_{el} est la composante élastique, ε_{dil} la composante de dilatation et ε_{dev} la composante déviatorique (cisaillement). La variation de volume relative est donnée par:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{el} + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{dil}$$

où $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{el} \approx (1 - 2\nu)\varepsilon_{el}$ et $\varepsilon_{el} = \frac{\sigma}{E}$.

En posant que $\varepsilon_{dil} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{dil}$, on obtient alors les déformations respectives suivantes:

$\varepsilon_{el} = \frac{\sigma}{E}$ $\varepsilon_{dil} = \frac{\Delta V}{V} - (1 - 2\nu)\frac{\sigma}{E}$ $\varepsilon_{dev} = \varepsilon - \frac{\Delta V}{V} - 2\nu\frac{\sigma}{E}$

Les composantes relatives à la cavitation et au cisaillement sont représentées sur la figure 7 pour les mélanges 914 et 964. Les paramètres élastiques, équivalents pour les deux matériaux, sont estimés à 2 GPa pour le module d'Young et 0,42 pour le coefficient de Poisson (mesures par jauges de déformation).

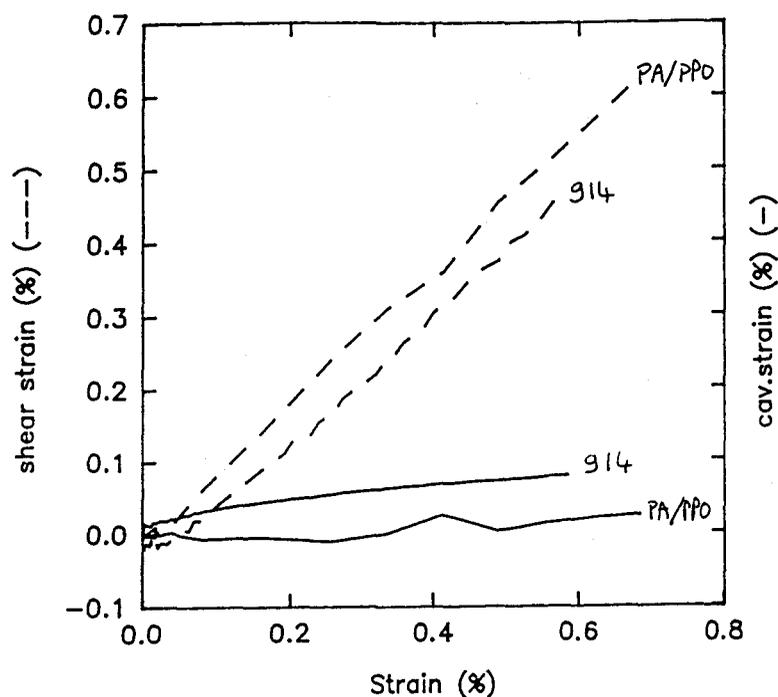


Fig.7: Décomposition des mécanismes - PA/PPO et Noryl GTX 914

Dans le cas du Noryl GTX914, la composante due au cisaillement est dominante sur la composante due à la cavitation sur toute la plage de déformation. Dans le cas du Noryl GTX 964, la composante cavitationnelle prédomine jusque 20% de déformation. Par conséquent, l'amorçage de cavitation est nécessaire à la promotion de plasticité par cisaillement, et d'autre part, un taux de cavitation élevé participe à l'abaissement de la contrainte à l'écoulement plastique et à la promotion de plasticité sous forme de fibrillation importante de la phase PPO.

La différence de morphologie entre les Noryl GTX 944 et 964 après déformation réside dans les mécanismes de fibrillation intraparticulaire, et surtout dans la définition plus ou moins nette du contour de la particule de PPO. Il est possible d'évoquer sur ce dernier point une influence de la fluidité de la matrice, c'est-à-dire de longueurs de chaînes plus faibles dans le GTX 964: les contours de particules cavités du Noryl GTX 964 peuvent traduire la moindre résistance de l'interphase dans ce mélange en raison d'un taux d'enchevêtrement plus faible par molécule.

III) INFLUENCE DES CONDITIONS DE MISE EN OEUVRE

III.1) Cas d'un élastomère insaturé

Le taux de cavitation tend à diminuer avec la température du mélange et le temps de séjour à l'état fondu. L'hypothèse, mentionnée précédemment, d'une réticulation de l'élastomère est en bon accord avec cette observation. La réduction progressive du taux de cavitation indique de plus que l'effet d'une éventuelle dégradation thermique des composants intraparticulaires (en particulier des blocs styréniques) n'est pas l'effet prépondérant.

III.2) Cas d'un élastomère saturé

A l'inverse du cas précédent, le taux de cavitation augmente avec la température et le temps de séjour à l'état fondu. La pression de maintien ne semble pas jouer de rôle clé. La pression d'injection mesurée, qui reflète principalement la viscosité du mélange, traduit les effets conjugués de la température et du temps de séjour. Les effets combinés de température et de cisaillement sont susceptibles d'endommager les molécules les plus fragiles du matériau, en l'occurrence les blocs styréniques.

Dans le cas de l'élastomère saturé, le caractère faiblement adhésif de l'interface, ainsi que l'absence de possibilité de réticulation, conduisent à une évolution microstructurale interne au PPO favorable à une déstructuration croissante avec l'effet de dégradation.

L'examen morphologique après déformation montre en effet une déstructuration interne des particules plus importante sur les conditions extrêmes de mise en oeuvre.

La décomposition des contributions de chaque mode de déformation à la déformation totale est réalisée sur la base du modèle de Sjoerdsma et al., décrit précédemment. Les déformations élastique, cavitationnelle et de cisaillement sont considérées comme étant indépendantes et additives, et la variation de volume non élastique est assimilée à la déformation cavitationnelle suivant l'axe de sollicitation.

Les résultats sont présentés sur la figure 8, pour les deux conditions extrêmes C1 ($T_m=296$, $P_m=50$, $t_s=3$) et C8 ($T_m=323$, $P_m=20$, $t_s=8$). La différenciation sur les composantes cavitationnelles apparaît clairement au-delà de

10% de déformation. De plus, la déformation par cisaillement devient le mode dominant dès 20% de déformation totale pour la condition C1, mais seulement au-delà de 40% pour la condition C8. La faiblesse de l'interface PPO/élastomère serait à l'origine d'une promotion de fibrillation intensive pour les mélanges injectés à plus haute température.

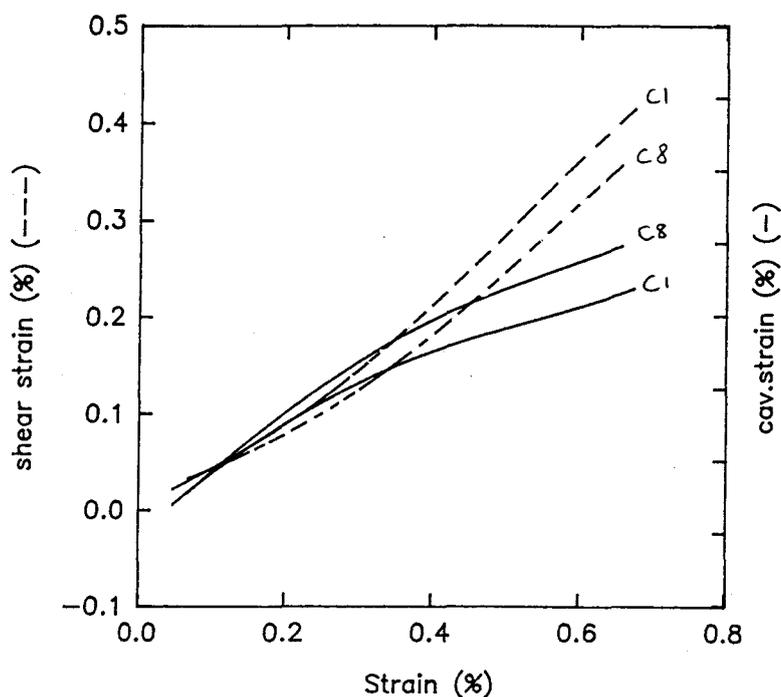


Fig.8: Décomposition des mécanismes - Noryl GTX 964 conditions C1 et C8

IV) COMPORTEMENT A LA RUPTURE

Nous cherchons à évaluer le rôle des mécanismes de cavitation décrits précédemment dans l'amorçage et la propagation d'une fissure, selon la structure du matériau. Deux contraintes particulières doivent être prises en compte: les mélanges PA/PPO sont très ductiles, et d'autre part les épaisseurs d'éprouvettes sont imposées, particulièrement en ce qui concerne l'étude de l'influence des conditions de mise en oeuvre. Dans ce dernier cas, deux approches ont été tentées, un essai de flambage de plaques minces ^(3,4) et l'utilisation du concept de travail essentiel de rupture dans des conditions de contrainte plane. Les résultats préliminaires ne permettent pas a priori de rejeter l'une ou l'autre approche, mais leur fiabilité limitée rend toute discussion précise sujette à caution.

Dans ce qui suit, les essais développés sur plaques plus épaisses sur la base de l'intégrale J apportent cependant un éclairage intéressant quant à l'influence de la

microstructure. D'autre part, sur le plan de l'influence des conditions de mise en oeuvre, des essais de traction choc sur le Noryl GTX 964 fournissent quelques éléments plus qualitatifs du comportement à vitesse de sollicitation élevée.

IV.1) Détermination de "J"

IV.1.a) Principe

Les phénomènes de rupture sont généralement décrits par un outil quantitatif dont la version la plus simple est la Mécanique Linéaire Elastique de la Rupture (M.L.E.R.). Il permet de prédire les conditions critiques d'instabilité d'un échantillon fissuré, suffisamment épais pour être en condition de déformation plane (énergie minimum). Dans ce cas, nous accédons à une valeur critique du facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} , lorsque la fissure commence à se propager. L'énergie correspondante, nécessaire à l'ouverture de fissure, et par unité de

surface, s'exprime alors par:

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

Cette formulation n'est cependant plus valable dans certaines conditions de contrainte plane, souvent lorsque le matériau est capable de développer une plasticité importante en fond de fissure. Dans ce cas, pour respecter les critères de validité de la MLER, il est nécessaire d'utiliser des éprouvettes d'épaisseur très importante⁽⁵⁾.

Pour s'affranchir de ces limitations, nous utiliserons le concept d'"intégrale J". Cette grandeur a un rôle analogue à celui de la valeur G et permet, sinon de s'affranchir des problèmes induits par l'existence d'une zone plastique, du moins d'accéder à un paramètre critique d'amorçage de fissure dans des conditions nettement moins restrictives, en particulier d'épaisseur d'échantillon⁽⁶⁾.

Les essais sont réalisés en flexion trois points, sur des barreaux d'épaisseur 4 mm préalablement entaillés, selon une méthode proposée récemment et dite d'hystérésis dont la mise en oeuvre est aisée. Le principe consiste à mesurer l'énergie après charge et décharge successive de l'éprouvette (fig.9), pour plusieurs déplacements donnés. L'aire sous la courbe force-déplacement est tracée en fonction de chaque déplacement final (fig.10), et on observe deux régimes de croissance de l'énergie: l'un correspond à l'émoussement du fond de fissure,

l'autre à la propagation de la fissure. L'intersection détermine le déplacement critique d_c , auquel correspond l'énergie critique d'extension de fissure, $J_c^{(7,8)}$.

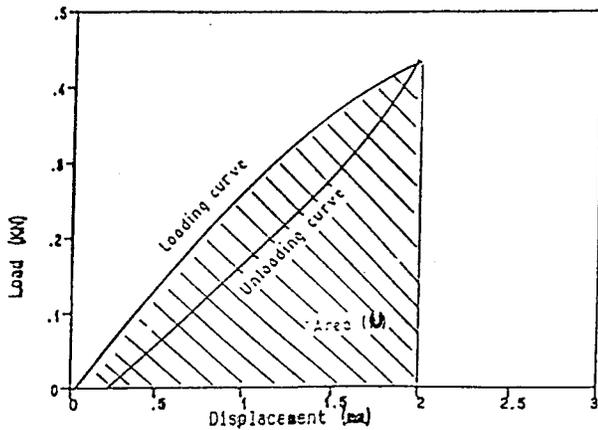


Fig.9: Courbe charge-déplacement

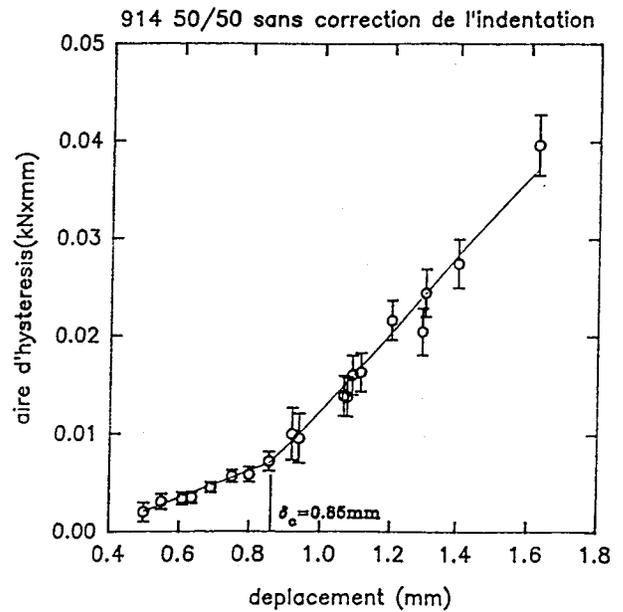


Fig.10: Aire sous la courbe charge-décharge en fonction du déplacement final

La valeur de J_c est donnée par:

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

où U est l'aire totale sous la courbe charge-déplacement prise jusqu'à la valeur critique d_c , B l'épaisseur de l'éprouvette et $(W-a)$ la longueur du ligament non fissuré.

L'énergie de propagation J_p est déterminée par l'énergie totale jusqu'à rupture dont on a retranché l'énergie d'amorçage J_c .

IV.1.b) Résultats

Les énergies critiques d'extension de fissure sont représentées pour chaque matériau (fig.11). Elles ne diffèrent pas de façon explicite.

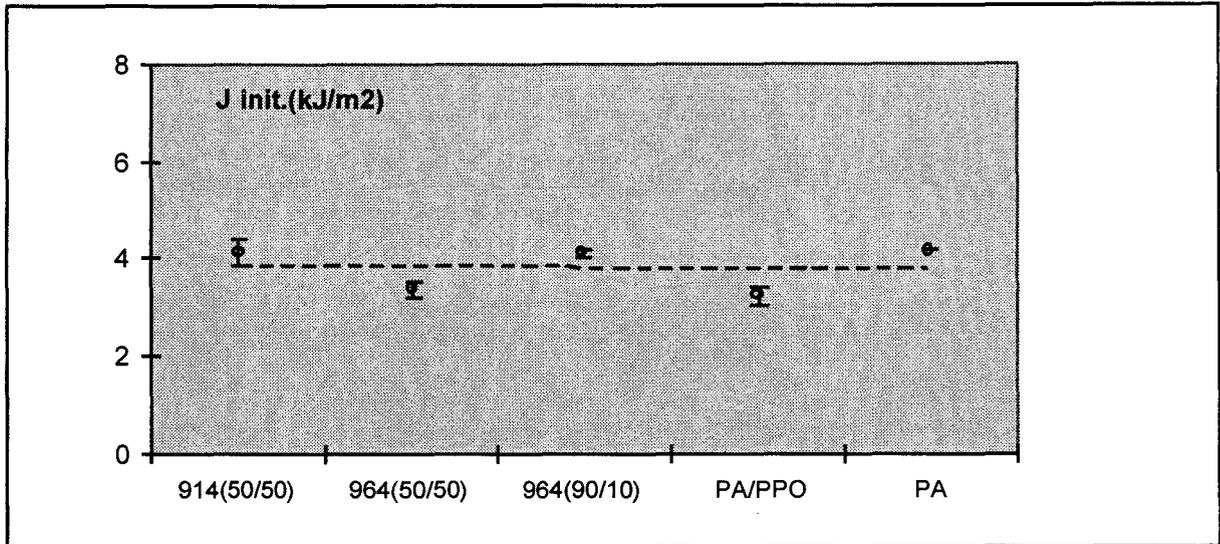


Fig.11: Energie d'initiation de fissure en fonction de la structure du matériau

Au contraire, l'énergie dissipée durant la propagation augmente d'un facteur dix pour les mélanges renforcés 914 et 964, par rapport au PA pur et au PA/PPO sans élastomère (fig.12).

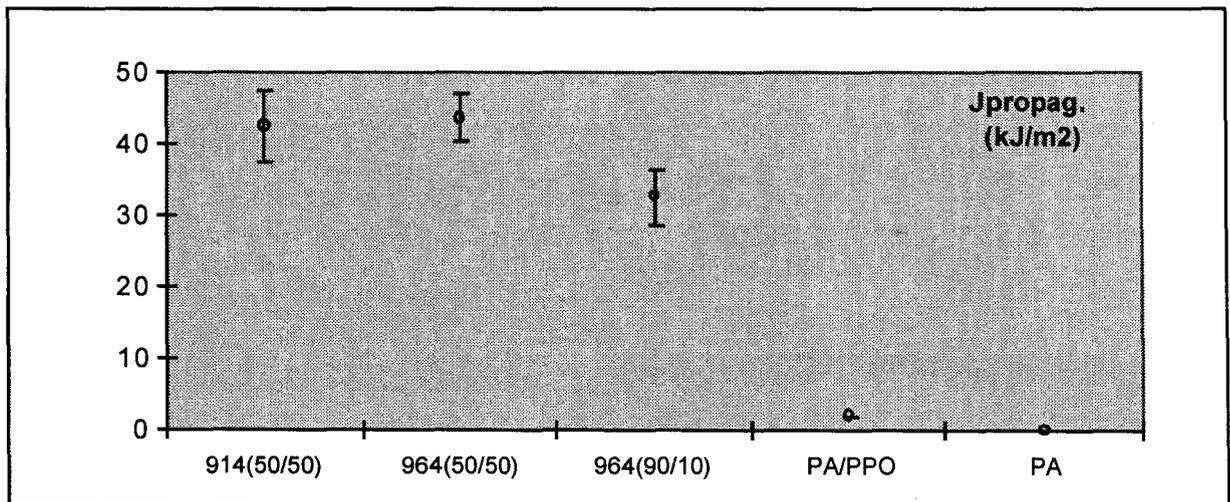


Fig.12: Energie de propagation de fissure en fonction de la structure du matériau

Ces résultats impliquent que l'amorçage est essentiellement gouverné par la matrice Polyamide. Le renfort élastomère joue un rôle prépondérant dans la résistance à la propagation de fissure. L'alliage PA/PPO sans élastomère donne une énergie de propagation semblable à celle du PA pur ce qui confirme le rôle indispensable de l'élastomère et de sa cavitation pour maîtriser les propriétés ultimes des mélanges. L'énergie de propagation mesurée pour les Noryl GTX 914 et 964 est analogue, et par conséquent ne met pas en évidence une influence de la nature de l'élastomère, bien que les mécanismes de plasticité associés soient distincts comme nous l'avons montré précédemment.

IV.2) Essais de traction choc

Des essais ont été réalisés au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires de l'INSA de Lyon sur une machine de traction Hydraulique Zwick⁽⁹⁾. La vitesse de sollicitation est voisine de 1 m/s. Les conditions C1 et C8 du Noryl GTX 964 ont été testées à température ambiante, après conditionnement thermique selon la procédure décrite pour l'ensemble des essais.

La reproductibilité des valeurs d'énergie mesurée est particulièrement bonne pour les deux séries d'éprouvettes et conduit aux valeurs suivantes:

$$C1 \quad W = 0.48 \text{ Nm/mm}^2 \pm 0.05$$

$$C8 \quad W = 0.52 \text{ Nm/mm}^2 \pm 0.03$$

Une information qualitative intéressante est apportée par l'examen en M.E.B. des faciès de rupture.

La comparaison des clichés de la figure 13 caractéristiques des deux conditions de mise en oeuvre fait apparaître une première différenciation avec les observations relatives aux essais à basse vitesse. La morphologie intraparticulaire est plus compacte, sans déstructuration. On observe quelques indications d'ovalisation des particules avant rupture.

Une distinction notable entre ces conditions extrêmes de mise en oeuvre réside dans la plus grande proportion d'empreintes lisses laissées par la décohésion interfaciale des particules sur les faciès de la C8.

En accord avec les travaux de Yee et al.⁽¹⁰⁾, ces observations semblent privilégier l'hypothèse d'un mécanisme de "crack bridging" dans ce régime de sollicitation choc. La recouvrance d'une partie de l'élongation, accentuée par le caractère adiabatique de la déformation locale ne permet pas de clarifier totalement les séquences d'événements plastiques antérieurs à la rupture. Cependant, à énergie

dissipée similaire la rupture présente un caractère plus intraparticulaire dans la C1. La force maximale à rupture σ_y est systématiquement plus élevée (d'environ 5 à 10%) que dans la C8, ce qui laisse suspecter une certaine altération de l'interface PA/PPO pour cette condition; en contrepartie, cette faiblesse est compensée par un allongement à la rupture supérieur (d'environ 10%), sans doute en raison d'une possibilité de fibrillation partielle. La figure 14, de caractère anecdotique, présente des structures fibrillaires fortement dispersées, uniquement observées en nombre limité sur les faciès de la C8.

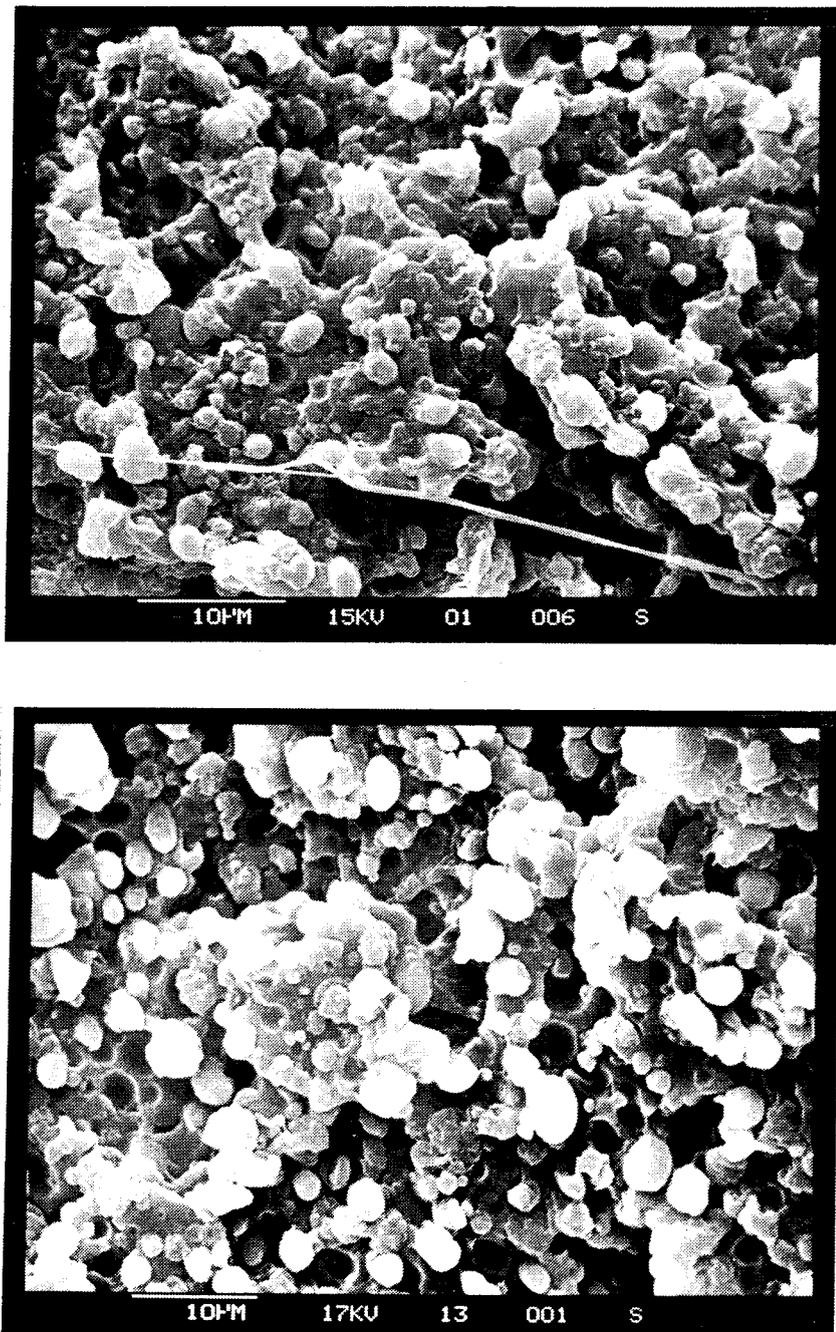


Fig.13: Faciès de rupture en traction choc - Conditions C1(en haut) et C8(en bas) du Noryl GTX 964

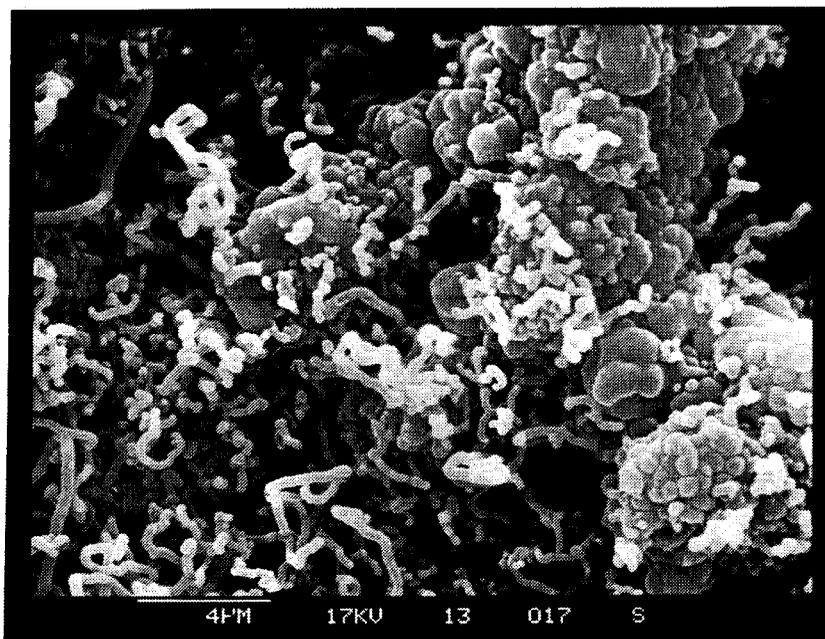


Fig.14: Faciès de rupture en traction choc - condition C8 du NorylGTX964

IV) SYNTHESE FINALE

La confrontation des données morphologiques et de plasticité a permis d'établir les influences respectives de la nature de l'élastomère et de la fluidité de la matrice sur le comportement mécanique des mélanges.

Le choix d'un paramètre d'évaluation de la réponse cavitationnelle de ces mélanges a en outre montré l'effet notable des conditions de mise en oeuvre, en relation avec la microstructure initiale. La corrélation du taux de cavitation avec la pression d'injection reflète les effets conjugués de température, viscosité et temps de séjour, sans que sa signification ait pu être clairement établie.

L'avantage de l'analyse de la réponse mécanique à faible vitesse de sollicitation réside dans le fait qu'il a été possible de discriminer de façon satisfaisante, par leur action sur les mécanismes élémentaires de déformation, les modifications réalisées à l'échelle moléculaire.

La conduite d'une démarche identique en prélevant directement les échantillons sur les pièces de carrosserie se heurte d'une part à la difficulté de trouver des surfaces planes de dimensions suffisantes, et d'autre part au problème d'absence de maîtrise de l'orientation des éprouvettes par rapport aux lignes de flux.

La tenue à l'impact constitue une propriété d'usage essentielle pour l'application en pièce de structure automobile. La vitesse de sollicitation élevée inhibe certains mécanismes de déformation, et la transposition directe des résultats précédents n'est pas réalisable. Cependant, les quelques éléments de réponse apportés par la traction choc suggèrent que les conditions de mise en oeuvre explorées n'induisent pas d'altérations dramatiques. Les perspectives d'optimisation devraient conduire à promouvoir le "crack bridging" avec une fibrillation interne, en veillant à préserver la tenue de l'interface PA/PPO.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. K.Dijkstra, *thèse de doctorat de l'Université de Twente* (1993)
2. D.Heikens, S.Sjoerdsma and W.J.Coumans, *J.Mat.Sci.*, **16**, 429 (1981)
3. P.Chang and J.A.Donovan, *J.Mat.Sci.*, **24**, 816 (1989)
4. R.L.Brady, R.S.Porter and J.A.Donovan, *J.Mat.Sci.*, **24**, 4138 (1989)
5. J.G.Williams and M.J.Cawood, *Polym.Testing*, **9**, 15 (1990)
6. S.Hashemi and J.G.Williams, *Pol.Eng.Sci.*, **26**, 760 (1986)
7. C.B.Lee and F.C.Chang, *Pol.Eng.Sci.*, **32**, 792 (1992)
8. M.L.Lu and F.C.Chang, *Pol.Eng.Sci.*, **35**, 1437 (1995)
9. Nous remercions le Professeur Henri Sautereau pour son amicale collaboration
10. H.J.Sue and A.F.Yee, *J.Mat.Sci.*, **26**, 3449 (1991)

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La présente étude de l'influence de la microstructure et des conditions de mise en oeuvre sur la réponse mécanique de mélanges PA/PPO renforcé élastomère a permis de dégager un certain nombre d'éléments caractéristiques du comportement de ces matériaux.

Le caractère original de ces mélanges thermoplastiques rigide-rigide, dont la phase dispersée comporte une sous-structure élastomère interpénétrée, est bien mis en évidence dans la séquence des mécanismes élémentaires de déformation à forte contribution cavitationnelle.

L'accent mis sur la caractérisation du comportement cavitationnel conduit à identifier les influences de la nature de l'élastomère, ainsi que de certains paramètres de l'injection.

Le caractère saturé ou insaturé de l'élastomère gouverne le degré de cohésion interne à la particule de PPO et régit l'aptitude à la cavitation, à l'origine d'une exaltation de la plasticité par cisaillement. La déstructuration des particules de PPO est ainsi très marquée dans les mélanges incorporant l'élastomère saturé (GTX 944 ou 964), par fibrillation des ligaments minces de PPO.

Une corrélation nette a été établie entre taux de cavitation et pression d'injection, paramètre reflétant essentiellement les effets de température et de temps de séjour à l'état fondu. L'évolution du taux de cavitation traduit principalement l'influence des paramètres d'injection sur la microstructure interne aux particules.

Dans les mélanges à élastomère saturé, le taux de cavitation décroît avec la pression d'injection. L'effet inverse est observé dans le GTX 914 dont l'élastomère est insaturé. Dans ce dernier cas il est postulé qu'un effet de réticulation l'emporte sur les mécanismes de dégradation.

Deux aspects requièrent des développements spécifiques, d'une part l'utilisation d'un outil quantitatif fiable d'évaluation du comportement à la rupture des plaques minces, et d'autre part une meilleure caractérisation de l'état déformé par microscopies électroniques, en particulier parallèlement à l'axe de sollicitation, et ce en limitant au maximum les artéfacts de préparation.

L'ensemble des résultats de l'étude indique que dans la recherche de cadences plus rapides de transformation, des conditions "extrêmes" n'induisent pas d'évolution catastrophique du matériau. En relation avec les propriétés d'usage à l'impact, il serait peut-être même fructueux de chercher à faciliter une certaine déstructuration interne des particules sous conditions rapides de sollicitation.

