the 20000 434



Laboratoire de Structure et Propriété de l'Etat Solide

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

Bernadette BILE



50376.

1999

121

COMPORTEMENT MÉCANIQUE DE MÉLANGES À MATRICE POLYSTYRENE RENFORCÉS AU CHOC

Soutenue le 05 juillet 1999 devant la Commission d'Examen

B. ESCAIG
C. G'SELL
J. L. GACOUGNOLLE
J. M. GLOAGUEN
J. M. LEFEBVRE
M. NAIT-ABDELAZIZ

Professeur, U.S.T.Lille Professeur, École des Mines de Nancy Chargé de Recherche, E.N.S.M.A., Poitiers Maître de conférence, E.U.D.I.L., U.S.T Lille Directeur de recherche, U.S.T.Lille Professeur, E.U.D.I.L., U.S.T. Lille Président Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Examinateur Ce travail a été effectué au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'État Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

En premier lieu je remercie les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant de les examiner, et en particulier C. G'Sell et J.L. Gacougnolle pour avoir accepté la charge de rapporteur. Je remercie M. Nait-Abdelaziz d'avoir accepté de participer à ce jury

Je remercie également Monsieur B. Escaig, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir accepté de présider le Jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur J. M. Lefebvre qui a assumé la lourde responsabilité de directeur de thèse. Sa disponibilité, ses conseils et les nombreuses discussions qu'on a pu avoir m'ont permis de mener à bien ce travail. Son incroyable gentillesse et ses grandes qualités humaines ont rendu le travail à ses côtés très agréables.

Monsieur J.P.Tancrez a mis à ma disposition son équipement de Choc Charpy. Je le remercie pour ses conseils et son assistance dans la réalisation des essais.

À mon "chef" J.M.Gloaguen qui a codirigé la thèse, j'exprime ma profonde gratitude. Les nombreuses discussions qu'il m'a accordées, ses suggestions et son aide inestimable m'ont permis de terminer ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tout le personnel du laboratoire, en particulier à B.Hue pour sa disponibilité et son aide technique, et aux thésards qui m'ont apporté une aide efficace et ont su créer une ambiance de travail chaleureuse.

Enfin, je tiens à assurer de mon amitié Valérie Gaucher-Miri pour son aide précieuse et son soutien moral, Ahmed Addad et Sophie Dassonneville pour leur gentillesse à mon égard.

Cette thèse à été rendue possible grâce au financement accordé par le Service Étudiant de L'ambassade de Côte d'Ivoire à Paris.

"N'deh n'deh tiyé (Il est bien de se dépêcher) Bêley bêley tiyé". (il est tout aussi bien d'y aller doucement)

> À Mon frère BLLE Fidèle, Paix à son âme.

Sommaire

Introduction	1
--------------	---

Chapitre I: Mécanisme de déformation dans les polymères renforcés

I) Généralités sur les propriétés mécaniques des polymères
I-1) Mécanismes élémentaires de déformation dans les polymères3
I-1-1) Les bandes de cisaillement3
I-1-2) Déformation par craquelures4
I-1-3) Interaction entre craquelures et bandes de
cisaillement6
I-2) Renforcement par des élastomères7
I-2-1) Rôle de l'élastomère7
I-2-2) Influence de la morphologie de la phase dispersée11
I-2-2-a) La fraction volumique de la phase dispersée11
I-2-2-b) La taille des particules12
I-2-2-c) Structure interne des particules
I-2-2-d) Distance interparticulaire14
I-2-3) Les phénomènes de cavitation16
II) La mécanique de la rupture20
II-1) La mécanique linéaire élastique de la rupture (MLER)
II-1-1) Approche locale20
II-1-1-a) Les différents modes de rupture
II-1-1-b) Le facteur d'intensité de contrainte K21
II-1-2) Approche énergetique22
II-1-2-a) Le taux de restitution d'énergie élastique G22
II-1-2-b) Relation entre G et K22
II-1-3) Extension aux matériaux élasto-plastiques23
II-2) La mécanique élasto-plastique de la rupture24
II-2-1) Le concept de l'intégrale J24

II-2-2) Détermination de J _{1c}	25
II-3) Comportement à la rupture du polystyrène choc	28
Références bibliographiques	30
o	

Chapitre II: Présentation des matériaux et technique expérimentales

I) Matériaux	35
I-1) Rappel des procédés de synthèse	35
I-2) Obtention des particules dans les matériaux étudiés	.40
I-2-1) Les gros nodules ou "salamis"	40
I-2-2) Les capsules	40
I-3) Les matériaux de l'étude	41
I-4) Mesure de la distribution des tailles de particules	.42
I-4-1) Analyse par granulométrie Horiba type CAPA 700	.42
I-4-2) Analyse par granulométrie laser	.44
I-5) Etude en microscopie électronique	.46
I-5-1) Microscopie electronique à balayage	.46
I-5-2) Microscopie electronique à transmission	.46
II) Techniques expérimentales	52
II-1) Analyse viscoélastique dynamique	.52
II-2) Comportement mécanique	55
II-2-1) Traction uniaxiale	55
II-2-2) Cinétique de fluage	60
II-3) Comportement à la rupture	.62
II-3-1) Etude en statique	.62
II-3-2) Comportement à l'impact	.66
II-4) Etude de l'endommagement	.72
Réferences bibliographiques	.73

Chapitre III: caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis

.-

I) Introduction	.74
II) Comportement en sollicitation quasi-statique	.74
II-1) Rupture en traction compacte (CT)	.74
II-1-1) Résultats expérimentaux	.74
II-1-1-a) Amorçage de la fissure	.74
II-1-1-b) Les paramètres de la MLER	.76
II-1-1-c) Calcul du facteur de résistance à la fissuration	'n
J	.79
II-1-1-d) La courbe R	.81
II-1-2) Observation des faciès de rupture	.85
II-1-3) Discussions	.89
II-2) Traction uniaxiale: comportement à vitesse imposée	90
II-2-1) Détermination du module	.90
II-2-2) Contrainte au seuil et à la rupture	.91
II-2-3) Déformation au seuil et à la rupture	.91
II-2-4) Suivi vidéo de la variation de volume	.91
II-3) Cinétique de fluage	.99
II-5) Analyse morphologique1	01
II-6) Résumé des conclusions partielles1	04
III) Comportement en sollicitation dynamique1	05
III-1) Détermination des paramètres d'amorçage1	05
III-1-1) Détermination de K _{1c} 1	05
III-1-2) Détermination de G1c1	07
III-2) Détermination de l'énergie de propagation1	07
III-3) Observation des faciès de rupture	109
III-4) Discussion et conclusions1	12

Références bibliographiques11	14
-------------------------------	----

Chapitre IV: Influence de la bipopulation des particules de renfort

I) Introduction116
II) Caractérisation par la mécanique de la rupture116
II-1) Etude en statique116
II-1-1) Résistance à l'amorçage116
II-1-1-a) Paramètres de la MLER116
II-1-1-b) Le facteur de résistance à la fissuration J119
II-1-1-c) La courbe R120
II-1-2) Analyse de la propagation123
II-2) Caractérisation en sollicitation dynamique123
II-2-1) Résistance à l'amorçage123
II-2-2) Comportement en propagation125
II-3) Comparaison des produits "purs" aux mélanges126
II-4) Discussion129
II-4) Discussion
 II-4) Discussion
II-4) Discussion 129 III) Analyse du comportement plastique 130 III-1) Détermination du module d'élasticité 130 III-2) Contrainte au seuil et à la rupture 131 III-3) Déformation au seuil et à la rupture 132 III-4) Etude de la variation de volume 132 III-5) Cinétique de fluage 136 IV) Analyse morphologique 137 IV-1) Etude des faciès de rupture 137
II-4) Discussion 129 III) Analyse du comportement plastique 130 III-1) Détermination du module d'élasticité 130 III-2) Contrainte au seuil et à la rupture 131 III-3) Déformation au seuil et à la rupture 132 III-4) Etude de la variation de volume 132 III-5) Cinétique de fluage 136 IV) Analyse morphologique 137 IV-1) Etude des faciès de rupture en CT 137
 II-4) Discussion
 II-4) Discussion

IV-2-1) Le PS choc C94S6	139
IV-2-2) Le PS choc C85S15	139
V) Conclusion	142
Références bibliographiques	143

Conclusions générales et perspectives144

÷

Introduction

L'utilisation croissante de polymères thermoplastiques dans une large gamme d'applications nécessite de maîtriser diverses propriétés structurales telles que la rigidité ou la résistance à l'impact, tout en respectant des impératifs d'aspect, de sécurité et de coût. Les choix retenus constituent en général des compromis entre plusieurs de ces caractéristiques, et dans cette démarche l'utilisation de mélanges polymères hétérogènes est désormais très fréquente.

Lorsque l'accent est mis sur le niveau de propriétés mécaniques, et en particulier sur la tenue au choc, la dispersion de particules. d'élastomère dans une matrice thermoplastique permet d'accroître la capacité du matériau à dissiper de l'énergie en amplifiant l'activation des processus élémentaires de déformation plastique. Ce recours au renfort élastomère conduit ainsi à un accroissement de la ténacité des polymères.

Le cas du renforcement au choc du Polystyrène est un exemple classique de cette démarche qui permet, à partir d'un matériau fragile, d'élaborer un mélange présentant une tenue à l'impact intéressante pour des applications industrielles d'objet de grande diffusion comme des caissons de téléviseurs.

L'appellation "Polystyrène choc" a été retenue pour ce type de mélange. Son élaboration conduit à une structure plus complexe qu'un simple mélange de nodules de caoutchouc dispersés dans la matrice thermoplastique. En effet, la particule présente une structure composite avec du Polystyrène occlus dans l'élastomère. De plus, selon la nature des constituants de départ et la composition initiale, il est possible de varier la taille et la sous-structure des nodules de seconde phase.

Les travaux réalisés au cours de cette étude ont eu pour objectif d'analyser le comportement à la rupture de deux types de Polystyrène choc, à morphologie d'inclusions de type "salamis" et "capsules" respectivement, en relation avec leur microstructure et les mécanismes de plasticité susceptibles d'être activés. Ces mélanges diffèrent à la fois au plan de la morphologie et de la taille des particules de renfort.

Après une présentation bibliographique de la plasticité et de la rupture des polymères au chapitre 1, la présentation des matériaux et des techniques expérimentales est réalisée au chapitre 2; l'accent est mis sur l'utilisation de techniques vidéométriques à la fois pour l'analyse de la plasticité et de la rupture, et sur l'observation morphologique par microscopie électronique en transmission et à balayage.

Le chapitre 3 détaille les comportements plastique et à la rupture des deux types de polystyrène choc, et le chapitre 4 aborde l'étude des mélanges à double morphologie d'inclusions, "capsule et salami", qui présentent à la fois une bipopulation de structure et aussi de taille de particules. Ce type de mélange correspond à une préoccupation industrielle d'optimiser à la fois la tenue à l'impact, mais aussi l'aspect de surface. En effet la brillance est directement liée à la taille des particules de la seconde phase.

Une synthèse de l'ensemble des résultats est établie avec l'apport complémentaire des observations morphologiques.

Les conclusions et perspectives de l'étude sont présentées dans une dernière partie.

Chapitre I

Mécanismes de déformation dans les polymères renforcés

l) Généralités sur les propriétés mécaniques des polymères.

Les chaînes macromoléculaires, de par leur nature et leur structure de base déterminent les propriétés mécaniques des polymères. Suivant les conditions de sollicitation, on observe différents mécanismes de déformation.

I-1) Mécanismes élémentaires de déformation dans les polymères.

Au delà du seuil d'écoulement d'un matériau polymère, plusieurs mécanismes de déformation sont susceptibles d'être activés à partir de défauts mobiles existant dans l'arrangement des chaînes macromoléculaires. D'un point de vue mécanique, les polymères se scindent en deux familles:

- les polymères fragiles qui développent des craquelures.

- les polymères pseudo-ductiles qui développent des bandes de cisaillement.

Ainsi, lors d'une sollicitation mécanique, il se produit des concentrations de contrainte autour de défauts préexistants et c'est à ces endroits que s'amorceront les déformations.

I-1-1) Les bandes de cisaillement

Ce sont des bandes de déformation microscopiques localisées sur des plans de glissement spécifiques. Ce type d'hétérogénéité de déformation se rencontre dans les polymères amorphes vitreux; les bandes de cisaillement constituent le mécanisme principal de déformation des polymères ductiles.

Dans le polyméthacrylate de méthyle, les modèles de Argon [1] et de Bowden et Raha [2] décrivent les germes de cisaillement responsables de ce mécanisme.

Dans le polystyrène en compression, l'existence de deux types de cisaillements a été démontré [3,4]: le cisaillement diffus et le cisaillement localisé. Le premier se propageant selon un angle de 45° par rapport à l'axe de sollicitation, est en grande partie responsable de la plastification du matériau lors de sa déformation tandis que le second qui lui se propage selon un angle de 38°, n'y participe que très faiblement [5]. Ces deux mécanismes de glissement sont sensibles aux conditions de vitesse et de température [6,7] et n'entraînent aucune décohésion dans le matériau et donc pas de variation de volume.

Notons enfin que le polystyrène sollicité en traction ne développe pas de bandes de cisaillement mais se déforme essentiellement par craquelures.

I-1-2) Déformation par craquelures

Le mode de déformation par craquelures nécessite une contrainte dilatationnelle, ce qui est le cas pour un polymère sollicité en traction. Une craquelure est un défaut qui précède une fissure lors de la déformation d'un matériau; les craquelures s'amorcent également à des endroits où existe une concentration de contrainte; cela peut être dû à des défauts de surface ou à des impuretés introduites dans le matériau lors de sa mise en oeuvre (poussière, bulle d'air...). Leur propagation s'effectue perpendiculairement à l'axe de sollicitation. Comme indiqué précedemment, les craquelures ne peuvent pas se développer dans les zones en compression contrairement aux bandes de cisaillement.

Une craquelure est constituée d'une alternance de fibrilles de polymère orientées dans le sens de la contrainte principale, et de microcavités. Cette structure fibrillaire la différencie de la déformation plastique plus habituelle dans les matériaux par bandes de cisaillement. Kambour et Russell ont réalisé les premières observations intéressantes par microscopie électronique des craquelures dans le Polystyrène [8]: le cliché de la figure 1 a été obtenu après coloration au sulfate d'iode d'un échantillon de polystyrène pur tractionné.



Figure 1: Large craquelure dans du polystyrène pur déformé [8]

La genèse des craquelures est un mécanisme de naissance puis de croissance de cavités dans les polymères; il est favorisé par la présence à l'échelle microscopique d'une forte dépression hydrostatique [9-11]. Le mécanisme de croissance des craquelures a été largement étudié; deux mécanismes sont proposés en ce qui concerne l'allongement des fibrilles sous contrainte:

- elles peuvent s'allonger suivant un mécanisme de fluage qui conduit inéluctablement à leur rupture par amincissement.

- elles peuvent croître par extraction de matière de la masse du polymère [11-13], à diamètre de fibrille constant.

Le mécanisme de croissance par extraction est en général dominant par rapport à celui par fluage de l'ensemble de la fibrille. En ce qui concerne le front de la craquelure, il a été clairement établi qu'il avance par un mécanisme analogue à l'instabilité de ménisque dans un liquide. Le schéma de la figure 2 illustre ce modèle de deux plaques rigides faisant un angle entre elles et s'écartant progressivement. Le polymère au point de jonction des deux plaques se comporte comme un liquide formant des "doigts" qui s'amincissent progressivement jusqu'à se séparer pour former de nouvelles fibrilles [14].



Figure 2: Mécanisme d'instabilité de ménisque d'avancée du front de la craquelure montrant la formation de nouvelles fibrilles [14].

Au cours de la déformation, les fibrilles s'étirent tout en conservant un diamètre constant par extraction de matière depuis l'interface avec le matériau massif conformément au deuxième mécanisme d'allongement des fibrilles sous contrainte. Elles finissent par se rompre à un endroit où la contrainte est maximale; les microvides s'élargissent entraînant ainsi une fissure qui devient très rapidement catastrophique; les mécanismes de formation et rupture des fibrilles ont fait l'objet de nombreuses études [15-19].

Les craquelures consomment de l'énergie lors de l'étirage des fibrilles. Cette capacité de consommation d'énergie détermine la résistance à la fissuration du matériau polymère [16]. Le challenge de la tenue au choc ultime étant la dissipation maximale d'énergie sans rupture, toute modification morphologique qui multiplie les mécanismes d'absorption, soit au niveau moléculaire, soit au niveau de l'organisation des phases doit être prise en considération [20].

I-1-3) Interaction entre craquelures et bandes de cisaillement

Dans certains polymères, les craquelures et les bandes de cisaillement peuvent être présentes simultanément, bien que les conditions de sollicitation déterminent un mode de déformation préférentiel: en effet à basse température et à grande vitesse de sollicitation le premier mode est favorisé [21-23]. Les paramètres moléculaires tels que la masse entre enchevêtrements, Me, ou la d'enchevêtrements, ve, ont une grande influence sur la densité compétition entre ces deux mécanismes de déformation [24]. Si l'on considère le taux d'étirement maximal des chaînes $\lambda_{max} = Le/D$, où Le est la longueur curviligne des chaînes entre enchevêtrements et D la distance rectiligne entre enchevêtrements, il a été mis en évidence que l'allongement maximal du réseau polymère, λ_{max} , est compris entre 2 et 5, et que les craquelures ne prennent le pas sur les bandes de cisaillement que lorsque ce taux d'allongement maximal des chaînes est supérieur à 3 environ, ce qui revient à dire que les craquelures sont favorisées si la densité d'enchevêtrements reste inférieure à un certain seuil [11,25].

Dans les mélanges miscibles tels que le mélange PS/PPO, lorsque le taux de PPO croît, on réduit la longueur développée curviligne des chaînes entre enchevêtrements, L_e , et l'on passe du mécanisme de déformation par craquelures à celui par bandes de cisaillement; une élévation de la température favorise également la déformation par bandes de cisaillement [25]. Ainsi, il n'est pas rare de rencontrer dans ce type de matériau des bandes de cisaillement aux extrémités d'une craquelure ou encore de voir les premières freiner la propagation des secondes [26].

I-2) Renforcement par des élastomères

Parmi les propriétés mécaniques recherchées lors de l'utilisation de matériaux polymères, la résistance au choc est, avec la rigidité une des plus importantes. L'amélioration de la tenue à l'impact est réalisée par l'incorporation d'une seconde phase élastomère de module plus faible, qui se présente sous forme de particules de 0,1 à 10 μ m dispersées dans la matrice polymère.

I-2-1) Rôle de l'élastomère

Les nodules d'élastomère jouent le rôle d'hétérogénéités dans les polymères renforcés; ainsi lors d'une sollicitation mécanique, en raison des différences de propriétés élastiques (module et coefficient de Poisson), il se produit des concentrations de contraintes aux interfaces particule-matrice et c'est à ces endroits que s'amorceront les déformations.

Dans le cas d'une déformation par bandes de cisaillement, les particules d'élastomère représentent donc ces sites d'amorçage. La propagation des bandes de cisaillement sera par la suite gênée par ces mêmes particules de renfort caoutchoutique qui constituent de véritables obstacles, permettant ainsi une plus grande consommation d'énergie.

Li et Chau ont ainsi montré que dans un composite PS-HIPS-PS [4, 27], la vitesse de propagation des bandes de cisaillement, d'abord très élevée dans le PS pur chute au 1/5 de sa valeur lorsqu'elles atteignent le voisinage du HIPS, remonte au 1/3 de la valeur de cette vitesse initiale dans le HIPS avant de retrouver une valeur un peu moins faible dans le PS pur après la traversée de la zone modifiée; la figure 3 montre l'évolution de cette vitesse de propagation dans le composite.



Figure 3: Propagation des bandes de cisaillement dans un composite PS-HIPS-PS [27]

Les craquelures prennent naissance elles aussi au voisinage des particules d'élastomère. Le point d'amorçage à l'interface matriceparticule de renfort dépend des modules et des coefficients de poisson des deux polymères en présence. L'analyse complexe des contraintes montre que les particules de renfort dispersées sont responsables concentrations de contraintes d'importantes dans la matrice environnante. Les calculs montrent que dans le cas d'un nodule d'élastomère, les déformations débutent à l'équateur de la particule: en effet lorsqu'on applique une contrainte σ au matériau comme l'indique la figure 4, elle est multipliée par deux dans la zone équatoriale de la particule de renfort. Si l'on réalise des particules en capsule, il devient possible d'amorcer les craquelures aux pôles [26,28].



Figure 4: Concentration de contraintes à l'équateur d'une particule.

Ces craquelures se propagent ensuite suivant les plans de contrainte maximum. Cette croissance est stoppée lorsque la concentration de contrainte à l'extrémité de la craquelure devient inférieure à la valeur critique de propagation, ou lorsqu'il y a rencontre avec une particule "suffisamment grosse" [26].

Ces particules d'élastomère, par leur capacité à amorcer les craquelures servent ainsi à les multiplier par comparaison au polymère pur et sont donc responsables de la plasticité accrue dans le matériau; c'est la théorie du "multiple crazing" proposée par Bucknall et Smith [29]; elle repose sur l'idée que les nodules dispersés dans la matrice jouent à la fois un rôle d'initiateur et de contrôle de la croissance des craquelures. En effet, l'observation de la propagation des craquelures au microscope [8,30], montre que celles-ci vont d'une particule de renfort à une autre sans vraiment la traverser (figure 5); ces particules les empêchent de se transformer trop rapidement en fissure.



Figure 5: Observation de multiples craquelures dans du PS choc par microscopie en transmission [31]

Retenons donc que les particules de renfort caoutchoutique ont deux rôles distincts:

- Amorçage des craquelures aux points de concentrations de contraintes maximales.

- Arrêt des craquelures sur les particules qui retardent ainsi leur endommagement catastrophique.

Il y a donc création d'un grand nombre de petites craquelures qui vont consommer beaucoup plus d'énergie qu'un très petit nombre de grandes craquelures observées dans les matrices pures.

Le renforcement par une seconde phase caoutchoutique est un mécanisme qui conduit à l'amélioration de l'allongement et de la résistance à la rupture; son efficacité est liée à la morphologie de la phase dispersée qui elle même est fonction de plusieurs autres paramètres dont:

- -la fraction volumique de la phase dispersée
- -la taille des particules
- -la structure interne des particules
- -la distance interparticulaire

L'influence respective de ces paramètres est souvent très difficile à déterminer parce qu'ils sont tous interdépendants.

I-2-2) Influence de la morphologie de la phase dispersée

La morphologie de la phase dispersée est un facteur déterminant dans l'efficacité du renforcement. Plusieurs études sur les paramètres que nous avons cités en conclusion du paragraphe précédent ont été réalisées afin d'optimiser le renforcement par cette seconde phase. Les travaux de Bucknall [32,33] ont porté sur l'effet de la taille des particules de renfort et leur structure sur le comportement des HIPS en traction, en compression et en choc charpy; Bucknall a également étudié l'influence de la fraction volumique de la phase dispersée sur la déformation et les phénomènes de rupture. Par ailleurs, H. Keskkula a étudié les facteurs influençant la morphologie de la phase dispersée dans le polystyrène [34].

Yee et Pearson [35] ont montré, dans les epoxy renforcées par des élastomères, que les particules de renfort induisent des déformations par bandes de cisaillement; aux grandes déformations, ces particules cavitent en donnant plus d'amplitude aux bandes de cisaillement et cela indépendamment de leur taille et de leur morphologie.

Nous allons analyser ces paramètres les uns après les autres pour voir leur influence respective sur la structure et le comportement des mélanges.

I-2-2-a) La fraction volumique de la phase dispersée

La fraction volumique de la phase dispersée représente l'ensemble élastomère et polystyrène occlus. Ce paramètre ne peut-être dissocié de la taille des particules pour une teneur en élastomère fixée. La difficulté à raisonner avec ce paramètre réside dans sa détermination; les techniques employées jusqu'à présent pour la déterminer sont :

-la détermination du taux de gel par extraction de la matrice par un solvant (toluène...) qui englobe en plus le polystyrène greffé sur la particule [36].

-la détermination de la fraction volumique à partir de photographies prises par microscopie électronique en transmission [32,37].

-la détermination de la fraction volumique à l'aide d'un compteur Coulter suivant la méthode de Craig [38]. Bucknall [32,33] a montré que la fraction volumique de la phase dispersée contrôle le module d'Young qui décroît linéairement avec celle-ci; il montre aussi que la contrainte à l'écoulement plastique en traction comme en compression et la résistance au choc charpy sont également influencés par la fraction volumique de la phase dispersée. On voit sur la figure 6 que plus la fraction volumique de la phase dispersée est élevée, plus le choc charpy est grand lorsqu'on augmente la température.

Wargner et Robeson [36] ont fait varier la fraction volumique de la phase dispersée en fonction de la vitesse d'agitation au cours de la polymérisation et ont trouvé une valeur optimum de résistance au choc pour une fraction volumique de 20% qui, en fait, correspond à une taille intermédiaire qui concilie au mieux les capacités d'amorçage et d'arrêt des craquelures.



Figure 6: Evolution du choc Charpy en fonction de la température pour différentes fractions volumiques [31]

I-2-2-b) La taille des particules

Michler a montré à l'aide de la microscopie électronique qu'il existe une taille optimale pour les thermoplastiques en général, quelque soit le mode de déformation [39].

Bucknall et ses collaborateurs trouvent la taille optimale plus élevée dans les HIPS que dans les RTPMMA (rubber-toughened PMMA); le mode de déformation prépondérant dans le RTPMMA étant les bandes de cisaillement [40].

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, la fraction volumique de la phase dispersée est indissociable de la taille des particules. Bucknall [33] a mis en évidence dans les HIPS qu'à une fraction volumique donnée:

-les matériaux contenant de petites particules de renfort ont un module d'Young plus faible que ceux contenant des particules plus grosses; cette différence étant apparemment due à la faible quantité de polystyrène occlus dans les petites particules.

-il est très peu probable que la contrainte à l'écoulement en traction soit affectée par la taille des particules ou leur structure interne.

les particules de renfort ayant une taille inférieure à 1 μ m sont moins efficaces au renforcement que celles ayant un diamètre supérieur à 1 μ m.

En effet les HIPS ne sont pas efficacement renforcés par les petites particules qui ont un taux d'initiation de craquelures élevé mais une capacité d'arrêt très faible; elles deviennent quasiment transparentes aux craquelures une fois qu'elles les ont amorcées [41,42]. La taille des particules joue un rôle crucial dans la stabilisation des premières fibrilles formées; ainsi la largeur des craquelures augmente avec ce paramètre [43].

Par ailleurs, Kramer et Donald, ainsi que Argon et ses collaborateurs affirment que les craquelures sont rarement amorcées par les particules d'une taille inférieure à 1 μ m dans les HIPS [44,45]. Toujours dans les HIPS, Wirth [26] situe l'optimum de taille vers 3-4 μ m, mais il précise que la notion de la taille critique qui dépend de la matrice est complexe puisqu'elle prend en compte les trois phases d'amorçage, de propagation et d'arrêt des craquelures.

Keskkula [34] relie la taille des particules à la viscosité des phases en présence; nous y reviendrons dans le chapitre suivant.

I-2-2-c) Structure interne des particules

Ce paramètre est moins étudié que les précédents et pourtant des caractéristiques comme le module d'Young et le coefficient de poisson en dépendent.

Echte [46] a montré que la structure interne des particules dépend du taux de greffage durant la polymérisation et a donc une très grande influence sur la taille et la distribution des particules. Dans les HIPS, il a également un effet très important sur la tension interfaciale particule/matrice selon la géométrie des occlusions de polystyrène dans le polybutadiène [47]. Ainsi, le fait que les craquelures débutent soit à l'équateur soit aux pôles des particules de renfort dépend de la taille de ces occlusions de polystyrène [48]

Keskkula et Traylor [49] ont utilisé, dans les IPS (Impact polystyrène), une technique basée sur des attaques chimiques afin d'extraire les particules de renfort caoutchoutique pour examiner leur topographie en balayage et caractériser leur structure interne. Cette technique n'est pas très fiable car une bonne partie du polystyrène occlus dans les particules de polybutadiène est dissoute par les produits chimiques.

Kramer et Donald [50] ont mis en évidence un optimum de morphologie en ce qui concerne la structure interne des particules de renfort dans les HIPS: ils suggèrent des particules d'élastomère contenant de nombreuses occlusions de polystyrène entourées de fines couches d'élastomère de sorte à minimiser la taille des cavités introduites durant le développement des craquelures.

Argon et ses collaborateurs proposent d'utiliser une matrice polystyrène de masse moléculaire élevée qui assurerait une bonne stabilisation des craquelures d'une part et une meilleure maîtrise de la forme, de la taille ainsi que de la structure interne des particules d'autre part, pour une fraction volumique de la phase dispersée donnée [51].

I-2-2-d) Distance interparticulaire

Tout comme les précédents, ce paramètre est lié à la taille et à la fraction volumique de la phase dispersée. Il a été mis en évidence, dans le PMMA choc que le paramètre gouvernant la nucléation des bandes de cisaillement est la distance interparticulaire [52]; en effet si. la concentration de contrainte à la périphérie du nodule est indépendante de sa taille, le volume où règne l'exaltation de la contrainte croît avec la taille de la particule. Dès que la fraction volumique de la phase dispersée dépasse 10% chaque particule interagit avec ses voisines.

Matsuo, Wang et Kwei ont étudié l'initiation des craquelures dans du polystyrène contenant deux billes d'élastomère [28]: ils ont mis en évidence l'importance de la distance interparticulaire sur les craquelures qui s'initient essentiellement aux équateurs des deux particules; il y a une interaction entre les champs de contrainte des deux billes comme l'indique la figure 7. Plus les billes sont proches, plus les contraintes sont intensifiées, à tel point que les craquelures formées constituent un pont entre les billes; cette interaction diminue au fur et à mesure que la distance interparticulaire augmente. Lorsque les billes deviennent très éloignées l'une de l'autre, elles n'interagissent plus et chaque bille agit seule en formant des craquelures isolées entraînant une baisse dans la plastification du matériau.





Figure 7: Évolution du champ de contrainte en fonction de la distance interparticulaire [28]

Wu a par ailleurs établi une relation entre le diamètre critique de la particule, la distance interparticulaire critique et la fraction volumique de la phase dispersée [53,54]:

$$d_c = T_c \left[\left(\frac{\pi}{6f_r} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^{-1}$$

où d_c est le diamètre critique de la particule

T_c est la distance interparticulaire critique

fr la fraction volumique de la phase dispersée.

Selon lui, la taille critique de la particule pour un renforcement optimal croît avec la fraction volumique de la phase dispersée; la distance interparticulaire critique est une propriété intrinsèque à la matrice, elle est indépendante de la taille et de la fraction volumique. La condition pour un renforcement optimal est que la distance interparticulaire soit inférieure à la valeur critique T_c ; au dessus de cette valeur, le matériau redevient fragile.

Dans son étude microscopique, Michler a mis en évidence une distance interparticulaire optimale pour les deux groupes de thermoplastiques [39]:

- pour le premier groupe se déformant par craquelures, il existe une distance interparticulaire minimale A_{min} définissant un volume minimal dans lequel se développeront les craquelures et une distance interparticulaire maximale A_{max} définissant l'espacement maximal pour éviter une propagation rapide des craquelures pouvant entraîner une fissure catastrophique.

- pour le deuxième groupe se déformant par bandes de cisaillement, la différenciation semble moins explicite quant à A_{min} et A_{max} .

I-2-3) Les phénomènes de cavitation

Dans les mécanismes de plasticité, le rôle de la cavitation des nodules d'élastomère est crucial. Tout comme pour les craquelures, la cavitation se matérialise par un blanchiment du matériau. La force motrice pour la croissance de la cavité au sein d'une particule est l'énergie stockée, sous forme de déformation hydrostatique dans la particule et sous forme de cisaillement dans la matrice.

* Le premier modèle est celui de Gent [55-63]: Gent et ses collaborateurs ont d'abord étudié la formation et la croissance de bulles de gaz dans les élastomères; ils ont ensuite élaboré une théorie basée sur celle de l'élasticité caoutchoutique. Ils ont établi une relation entre la pression interne d'une bulle de gaz et le taux de déformation de l'élastomère; cette pression s'oppose aux forces de tension de surface et aux forces élastiques. La pression critique pour qu'il y ait croissance infinie de la bulle est:

Pc=5E/6 où E est le module d'Young

Ce modèle suppose l'existence d'un défaut, dans le matériau, d'une taille comprise entre 0,5 μ m et 1 μ m d'où son intérêt limité.

* Plus récemment, les travaux de Bucknall [64-66] ont proposé une approche énergétique de la cavitation des particules d'élastomère basée sur les deux hypothèses suivantes:

- les plus grands défauts existant dans des particules d'élastomère soumises à un champ de contrainte triaxial sont des microvides d'une dimension de l'ordre du nanomètre.

- ces microvides ne s'élargiront que si l'énergie de déformation relaxée est suffisante pour d'abord augmenter la surface du vide et ensuite déchirer les couches d'élastomère environnantes.

Il considère un nodule d'élastomère sphérique de rayon R contenant un vide également sphérique de rayon r (figure 8), soumis à une déformation volumique ΔV_0 .



Figure 8: Modèle de Bucknall

L'énergie de déformation stockée dans la particule immédiatement avant l'amorçage de la cavité est U₀ et U est l'énergie totale d'une particule cavitée. Il en déduit le rapport U/U₀ suivant:

$$\frac{U}{U_0} = \left(1 - \Delta^2 V_0\right) \left[\left(\Delta V_0 - X^3\right)^2 + 5.10^{-4} X^3 + 9.10^{-5} \left(\frac{X^2}{R}\right) \right]$$

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

Il y aura donc amorçage de vides s'il est énergétiquement favorable de créer une particule cavitée; ce qui revient à un rapport U/U₀ inférieur à 1.

* Le modèle de Groeninckx et ses collaborateurs estime la taille minimale de particule en dessous de laquelle il ne peut y avoir cavitation à environ 100-200 nm, ce qui expliquerait la mauvaise tenue à l'impact des thermoplastiques renforcés au choc par des particules de très petite taille [67-69]. Toujours selon le modèle de Groeninckx, la cavitation dépend non seulement de la taille des particules mais également des propriétés élastiques et moléculaires de l'élastomère ainsi que de la déformation appliquée au matériau.

D'autres auteurs ont élaboré des modèles qui établissent une corrélation entre la cavitation des particules d'élastomère et la distance interparticulaire [70-72].

Les modèles évoqués précédemment permettent de rendre compte de l'amorçage de la cavitation des particules d'élastomère.

Dans le cas de polymères ductiles (PA6-élastomère), Dijkstra et al ont examiné l'influence de la cavitation sur la plasticité par cisaillement [73]. Les résultats d'une approche analytique et d'une simulation par éléments finis montrent que dans la matrice la contrainte de Von Mises n'est pas sensiblement modifiée par la cavitation lors d'une sollicitation uniaxiale. Ainsi, dans cette situation la cavitation de l'élastomère n'est pas cruciale pour l'écoulement plastique. Au contraire dans un état de sollicitation triaxiale, comme au voisinage d'un fond d'entaille, la contrainte de Von Mises est fortement amplifiée lorsque la cavitation intervient. Ce phénomène joue donc un rôle prépondérant dans la formation d'une zone plastifiée étendue devant le fond d'entaille.

Pour ce qui concerne l'ordre chronologique d'apparition de la plasticité et des cavités, la brutale et importante augmentation des concentrations de contraintes liée à l'apparition d'un vide dans la particule laisse supposer que l'apparition des trous précède le déclenchement de la plasticité dans la matrice [11]. Seul le cas de la cavité en croissance au centre d'une particule d'élastomère pur est modélisé à ce jour. Cette modélisation montre qu'il est probablement possible d'extrapoler les résultats de croissance des cavités aux particules multicouches ou "salami".

Des travaux plus récents de Bucknall et ses collaborateurs montrent que la plasticité dans le polystyrène choc commence par la cavitation des particules d'élastomère [74-76] qui ensuite donnent naissance aux craquelures comme le montre la figure 9 ; celles-ci vont s'étendre latéralement jusqu'à ce qu'elles rencontrent une autre craquelure ou une particule de renfort. Comme elles s'élargissent en progressant, elles déchirent le caoutchouc de la particule qu'elles rencontrent causant ainsi plus de cavitation et de fibrillation de la phase caoutchoutique, les fibrilles de caoutchouc finissent par se rompre parce qu'elles atteignent leur taux d'extension maximal; cette rupture se propage jusqu'aux fibrilles des craquelures qui se rompent à leur tour entraînant des microfissures dans la matrice.



Figure 9: Cavitation d'une particule d'élastomère; modèle de Bucknall [74]

Après avoir examiné les mécanismes de déformation en relation avec la structure du matériau et les conditions de sollicitation, nous allons aborder la démarche de mécanique de la rupture qui permet d'obtenir une caractérisation de la ténacité des mélanges.

II) La mécanique de la rupture.

La mécanique de la rupture est un outil de description quantitatif des phénomènes de rupture; elle permet de relier la résistance à la fissuration d'un matériau aux conditions de sollicitation d'une structure donnée.

Trois paramètres définis par la mécanique de la rupture seront utilisés:

- Kc: le facteur d'intensité de contrainte critique

- Gc: le taux de restitution d'énergie élastique critique

- Jc: l'énergie critique d'amorçage déduite de l'intégrale J

II-1) La mécanique linéaire élastique de la rupture (MLER)

La MLER s'applique aux matériaux présentant un comportement parfaitement élastique et fragile; elle permet de dégager deux paramètres caractérisant le comportement d'un matériau face à une fissure et est appliquée selon deux approches:

- Une approche mécanique développée par Irwin, évalue l'intensité du champ de contraintes en pointe de fissure et définit un facteur d'intensité de contrainte K.

- Une approche énergétique développée par Griffith considère la manière selon laquelle le matériau restitue de l'énergie au cours de sa fissuration. Cette approche introduit le taux de restitution d'énergie élastique G.

II-1-1) Approche locale

ll-1-1-a) les différents modes de rupture

La mécanique linéaire élastique de la rupture prévoit de manière générale que la rupture d'un solide est la superposition de trois modes élémentaires de rupture:

- Mode 1: c'est le mode par ouverture; il y a ouverture en tension des lèvres de la fissure.

- Mode 2: c'est un glissement droit ou un cisaillement; les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan et dans une direction perpendiculaire au front de la fissure.

- Mode 3: C'est un glissement vis; les surfaces de la fissures se déplacent dans le même plan et dans une direction parallèle au front de la fissure.

Les conditions de rupture les plus dangereuses sont suivant le mode 1, toute cette étude portera donc sur ce mode.

II-1-1-b) Le facteur d'intensité de contrainte K

Irwin a analysé le champ de contraintes au voisinage de l'extrémité d'une fissure à l'aide des lois classiques de la mécanique [77].

On considère pour cela un solide contenant un défaut soumis à une certaine sollicitation; les théories de l'élasticité linéaire permettent d'obtenir le champ de contraintes en un point (ρ , θ) en coordonnées polaires, au voisinage de la tête de la fissure:

Les fonctions $f_{\theta\theta}$, $f_{\rho\theta}$, et $f_{\rho\rho}$ dépendent du mode de sollicitation; K est appelé le facteur d'intensité de contrainte (KI en mode1): il ne dépend que de la répartition des contraintes dans l'éprouvette et de sa géométrie.

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

$$K_I = Y \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \sqrt{a}$$

où Y est le facteur de forme

La fissure se propage de façon brutale lorsque l'éprouvette est entaillée; nous admettons que la rupture s'amorce en fond de fissure dans le plan où la contrainte normale est maximale. Le critère de rupture est défini par le facteur d'intensité de contrainte critique KIC, paramètre intrinsèque au matériau; cette valeur critique caractérise quantitativement la résistance d'un matériau à l'amorçage d'une fissure, elle est aussi appelée la ténacité. En pratique, la détermination de K se fait à l'aide de normes établies [78].

Cependant l'existence d'une forte concentration de contrainte en tête de fissure conduit au développement d'une zone plastique dont la taille est susceptible d'invalider cette approche linéaire élastique.

II-1-2) Approche énergétique

II-1-2-a) Le taux de restitution d'énergie élastique G

Griffith a introduit une approche énergétique permettant de caractériser l'amorçage d'une fissure [77]; il a noté que lorsqu'il y avait une fissure dans un matériau sous contrainte, celui-ci libérait une certaine quantité d'énergie élastique. Si pour une croissance infinitésimale de la fissure, la quantité d'énergie libérée est supérieure à l'énergie nécessaire pour créer la nouvelle surface, alors la fissure se propage.

Le taux de restitution d'énergie élastique, G, est un paramètre qui décrit l'évolution mécanique du matériau au cours de la fissuration éventuelle. Il est calculé en fonction des contraintes appliquées et des dimensions de la fissure; pour une plaque infinie contenant une fissure de longueur 2a soumise à une contrainte σ :

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

$$G = \frac{\sigma^2 \pi a (1 - v^2)}{E}$$

en état de déformation plane

E = module d'Youngv = coefficient de poisson

Si G est supérieur à un certain seuil Gc caractéristique du matériau, la fissuration se produit; Gc est un paramètre intrinsèque au matériau.

II-1-2-b) Relation ente G et K

Dans le cas d'un matériau linéaire élastique et isotrope, les deux approches (mécanique et énergétique) sont équivalentes:

$$G = \frac{K^2}{E}$$
 en contrainte plane
 $G = \frac{K^2 (1 - v^2)}{E}$ en déformation plane

II-1-3) Extension aux matériaux élasto-plastiques

En fait la concentration des contraintes en fond de fissure entraîne dans ce cas l'apparition d'une zone de déformation plastique plus ou moins importante qui modifie le champ de contraintes calculé par l'élasticité linéaire. Le modèle de Dugdale nous permet de calculer la dimension de cette zone plastique qui est obtenue en faisant l'équilibre des contraintes entre le champ de contraintes créé au voisinage de la fissure par des forces extérieures, et un champ de contraintes de fermeture en tête de fissure σ_V (figure 10)

Fissure fictive



Figure 10: Modèle de Dugdale de la zone plastique en fond dé fissure

Le rayon de la zone plastique est :

$$r_p = \frac{\pi}{8} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2$$

La zone plastique est beaucoup plus étendue en état de contrainte plane qu'en état de déformation plane.

Comme nous l'avons déjà souligné, l'existence d'une forte concentration de contrainte en tête de fissure conduit au développement

d'une zone plastique dont la taille est susceptible d'invalider l'approche linéaire élastique. La zone plastique en fond de fissure doit donc être petite par rapport à la longueur de la fissure et aux dimensions de l'éprouvette; cette situation est rencontrée dans le cas de matériaux fragiles comme le polyméthacrylate de méthyle ou le polystyrène etc... La MLER n'est applicable que lorsque la déformation plastique du matériau est limitée; pour des matériaux dont la taille de la zone plastique est trop importante, il faut utiliser d'autres concepts pour analyser leur comportement à la rupture.

II-2) La mécanique élasto-plastique de la rupture

Pour certains matériaux de ductilité très élevée, il est parfois difficile d'obtenir une caractérisation juste car les effets de la taille de la zone plastique sont trop importants et les valeurs obtenues avec la MLER n'ont plus grande signification. Il est conseillé, pour ces matériaux, d'appliquer les concepts de la mécanique élasto-plastique de la rupture (PYFM: Post Yield Fracture Mechanics).

II-2-1) Le concept d'intégrale J

L'utilisation du concept de l'intégrale J permet de caractériser la ténacité des matériaux lorsque la détermination de K_C et G_C est assujettie à des conditions géométriques impossibles à respecter. La méthode de l'intégrale J a été développée par Rice: elle décrit la répartition de l'énergie dans la zone en tête de fissure et permet donc d'évaluer la ténacité d'un matériau dans des conditions moins restrictives sur la taille de la zone plastique [79,80]; Rice a démontré que dans le cas d'une fissure contenue dans un plan (x,z), (figure 11), et dont le front est parallèle à l'axe z,



Figure 11: calcul de l'intégrale J selon Rice

l'intégrale J s'exprime comme suit:

$$J = \int_{\Gamma} (w \cdot dy - \vec{T} \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial x} \cdot ds)$$

οù

$$\begin{split} &\Gamma = \text{contour non fermé quelconque allant d'un bord à l'autre de la fissure} \\ &w = \text{densité d'énergie de déformation} \\ &\vec{T} = \text{Vecteur de force de traction superficielle} \\ &\vec{u} = \text{vecteur déplacement de l'arc ds} \\ &s = \text{abscisse curviligne sur le contour } \Gamma \end{split}$$

Elle est indépendante du contour et devient nulle lorsque Γ est fermé (c'est à dire en l'absence de fissure).

Dans le cas d'un matériau linéairement élastique et fragile, J est égale au taux de restitution d'énergie élastique G. Une valeur critique de J est définie: J_c (J_{1c} en mode 1); la fissure s'amorce lorsque J atteint la valeur critique J_{1c} qui est une caractéristique intrinsèque du matériau.

II-2-2) Détermination de JIc.

L'intégrale J peut être définie en terme d'énergie par:

$$J = -\frac{1}{B} \cdot \frac{dU}{da}$$

U = énergie potentielle de l'éprouvette chargée, c'est à dire l'aire sous la courbe force/déplacement

B = épaisseur de l'éprouvette

a = longueur de la fissure

Il existe différentes méthodes de détermination de J_{1c} ; la plus couramment utilisée est celle reposant sur la "courbe R": le concept de la courbe de Résistance à la fissuration a été introduit par IRWIN [79] pour caractériser la résistance à la fissuration de matériaux présentant une certaine ductilité en tête de fissure; cette courbe représente en fait la variation de la ténacité avec l'avancée de fissure Δa . Il est ainsi possible de décrire la courbe de résistance à l'amorçage de la fissure en représentant J en fonction de Δa , comme illustré sur la figure 12; ce qui permet d'accéder au paramètre d'amorçage J_{lc} .


Figure 12: Modèle macroscopique à la pointe d'une fissure et diagramme J- δa

La norme ASTM (American Society for Testing and Materials).

La norme ASTM E813, établie pour les matériaux métalliques, est depuis quelques années utilisée pour caractériser les polymères et composites ayant une ductilité trop élevée pour que la MLER puisse leur être appliquée. Elle propose deux méthodes de calcul de J_c:

* La norme ASTM E813-81 prévoit deux droites d'exclusion d'équation

 $J=2.\sigma_y(\Delta a-0,15)$ $J=2.\sigma_y(\Delta a-1,5)$

où σ_y est la contrainte au seuil d'écoulement du matériau en traction. Elle recommande de faire une régression linéaire sur l'ensemble des points situés entre ces deux droites; Jc est ensuite définie comme étant l'intersection de cette droite de régression avec la droite d'émoussement d'équation J=2. $\sigma_y \Delta a$ comme indiqué sur la figure 13.



Figure 13: Détermination de Jc selon la norme ASTM E813-81

* La norme ASTM E813-87 ajuste l'ensemble des points entre les deux droites d'exclusion par une loi puissance

 $J = m \cdot \delta a^n$ (m et n sont des constantes)

et Jc est définie par l'intersection de la courbe avec la droite d'équation:

 $J=2.\sigma_v(\Delta a-0,2)$

comme illustré sur la figure 14.



Figure 14: Détermination de Jc selon la norme ASTM E813-87

Les normes ASTM sont applicables aux matériaux pour lesquels on observe très peu ou pas d'émoussement du fond de la fissure avant l'amorçage. Pour des matériaux ayant un fort émoussement en tête de fissure tels que les polymères renforcés au choc, les normes ASTM ne correspondent plus alors au comportement réel du matériau et conduisent à des valeurs erronées de Jc [80-82].

Il existe bien d'autres méthodes pour la détermination de Jc [83-88] mais elles présentent toutes l'inconvénient d'être fondées sur la mesure, à postériori, de l'avancée de fissure, ce qui rend délicate leur utilisation. Nous détaillerons au chapitre 2 la procédure retenue dans l'étude; procédure fondée sur une mesure directe de l'avancée de fissure par une technique vidéométrique.

II-3) Comportement à la rupture du Polystyrène choc

Les travaux de Wrotecki [36] ont bien mis en évidence la nécessité d'avoir recours à la mécanique élasto-plastique lors de sollicitations statiques. L'un des résultats particulièrement intéressant concerne le comportement au choc de mélanges présentant une répartition bimodale de tailles de particules. Même si les observations n'ont pas un caractère général, (les évolutions de G_C avec la fraction de grosses particules présentant des tendances inverses selon la teneur en caoutchouc), il est clairement mis en évidence un effet de synergie lié à l'interaction des champs de contraintes autour des particules. Ce point sera considéré au chapitre 4.

Lee et al [83] ont comparé les résultats obtenus selon les procédures ASTM décrites plus haut avec ceux déduits de la méthode d'hystérésis. Le point important de cette étude est que l'application des normes ASTM avec la prise en compte de la ligne d'émoussement ne semble pas adaptée aux matériaux comme le PS choc où le crazing multiple est le mécanisme dominant de plasticité. Ces éléments sont importants pour la discussion des résultats de cette étude.

Après une présentation des matériaux utilisés et de leur caractérisation morphologique, les techniques d'évaluation mécanique font l'objet du chapitre suivant.

- 1: A. S. ARGON, Phil. Mag., 28, 839 (1973)
- 2: P.B.BOWDEN, S.RAHA, Phil. Mag., 29, 149 (1974)
- 3: J. B. C. WU, J. M. C. LI, J. Mat. Sci., **11**, 434 (1976)
- 4: J. M. C. Ll, Polym. Eng. Sci., 24, 750 (1984)
- 5: E. J. KRAMER, J. Macromol. Sci.-Phys., **B10(1)**, 191 (1974)
- 6: J. M. LEFEBVRE, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille, 1982
- 7: E. J. KRAMER, J. Mat. Sci., 13, 509 (1975)
- 8: R. P. KAMBOUR, R. R. RUSSELL, Polym., **12**, 237 (1971)
- 9: E. J. KRAMER, Adv. Polym. Sci., 52/53, 1 (1983)
- 10: A. S. ARGON, J. G. HANNOOSH, Phil. Mag., 36, 1195 (1977)
- R.SCHIRRER, C. FOND, "Introduction à la mécanique des polymères"; Edité par Chritian G'SELL et Jean-Marc HAUDIN; 4ème partie, 395 (1994)
- 12 E. J. KRAMER, L. L. BERGER, Adv. Polym. Sci., 91/92, 1 (1990)
- 13: B. D. LAUTERWASSER, E. J. KRAMER, Phil. Mag. A., 39, 469 (1979)
- 14: A. S. ARGON, R. E. COHEN, O. S. GEBIZLIOGLU, C. E. SCHIWER, Adv. Polym. Sci., **52/53**, 275 (1983)
- 15: S. RABINOWITZ, P. BEARDMORE, Critical Rev. Macromol. Sci., 1, 1 (1972)
- 16: E. J. KRAMER, Polym. Eng. Sci., 24, 761 (1984)
- 17: W. DÖLL, Polym. Eng. Sci., 24, 798 (1984)
- 18: A. S. ARGON, M. M. SALAMA, Phil. Mag., 36, 1217 (1977)
- 19: J. A. SAUER, M. HARA, Adv. Polym. Sci., 91/92, 69 (1990)
- 20: J. M. LEFEBVRE, " Déformation des polymères", cours DESS (1995)
- 21: M. T. TAKEMORI, Polym. Eng. Sci., 22, 937 (1982)

- 22: M. T. TAKEMORI, Polym. Eng. Sci., 27, 46 (1987)
- 23: M. T. TAKEMORI, Adv. Polym. Sci., 91/92, 263 (1990)
- 24: S. WU, Polym. Eng. Sci., 30, 753 (1990)
- 25: A. M. DONALD, E. J. KRAMER, J. Mat. Sci., 17, 1871 (1982)
- 26: R. WIRTH, "Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires" G. F. P.; mélange de polymères volume 6, 239 (1986)
- 27: C. C. CHAU, J. C. M. LI, J. Mat. Sci., 17, 652 (1982)
- 28: M. MATSUO, TSUEY T. WANG, T. K. KWEI, J. Polym. Sci., A-2, 10,1085 (1972)
- 29: C. B. BUCKNALL, R. R. SMITH, Polym., 6, 437 (1965)
- 30: R. J. SEWARD, J. Appl. Polym. Sci., 14, 852 (1970)
- 31: C. B. BUCKNALL, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977)
- 32: C. B. BUCKNALL, FREDERIC F. P. COTE, IVANA K. PATRIDGE, J. Mat. Sci., **21**, 301 (1986)
- 33: C. B. BUCKNALL, PETER DAVIES, IVANA K. PARTRIDGE J. Mat. Sci.,22, 1341 (1987)
- 34: H. KESKKULA, Plastics and rubber: materials and applications, (Mai 1979)
- 35: A. F. YEE, R. A. PEARSON, J. Mat. Sci., 21, 2462 (1986)
- C. WROTECKI, Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1987)
- 37: G. CIGNA, J. Appl. Polym. Sci., 14, 1781 (1970)
- 38: T. O. CRAIG, R. M. QUICK, T. E. JENKINS, J. Polym. Sci. Chem. Ed., 15, 433 (1977)
- 39: G. H. MICHLER, Acta. Polymer, 44, 113 (1993)

- 40: C. B. BUCKNALL, IVANA K. PARTRIDGE, M. V. WARD, J. Mat. Sci., **19**, 2064 (1994)
- 41: C. MAESTRINI, L. MARTI, H. H. KAUSCH, Polym., 37, 1607 (1996)
- 42: C. MAESTRINI, L. CASTELLANI, M. MERLOTTI, M. VIGHI, Polym., **33**, 1557 (1992)
- 43: S. Y. HOBBS, Polym. Eng. Sci., 26, 74 (1986)
- 44: A. M. DONALD, E. J. KRAMER, J. Appl. Polym. Sci., 27, 3729 (1982)
- 45: E. PIORKOWSKA, A. S. ARGON, R. E. COHEN, Macromol., **23**, 3838 (1990)
- 46: A. ECHTE, Angew. Makromol. Chem., 58/59, 175 (1977)
- 47: T. O. CRAIG, J. Polym. Sci. Chem. Ed., 12, 2105 (1974)
- 48: T. RICCO, A. PAVAN, F. DANUSSO, Polym. Eng. Sci., 18, 774 (1978)
- 49: H. KESKKULA, P. A. TAYLOR, Polym., **19**, 465 (1978)
- 50: A. M. DONALD, E. J. KRAMER, J. Mat. Sci., 17, 2351 (1982)
- 51: O. S. GEBIZLIOGLU, A. S. ARGON, R. E. COHEN, Polym., 26, 529 (1985)
- 52: J. M. GLOAGUEN, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille, (1992)
- 53: S. WU, Polym., 26, 1855 (1985)
- 54: S. WU, J. Appl. Polym. Sci., 35, 549 (1988)
- 55: R. L. DENECOUR, A. N. GENT, J. Polym. Sci., A-2, 6, 1853 (1968)
- 56: A. N. GENT, D. A. TOMPKINS, J. Polym. Sci., A-2, 7, 1483 (1969)
- 57: A. N. GENT, J. Mat. Sci., 15, 2884 (1980)
- 58: A. N. GENT, BYOUNGKYEU PARK, J. Mat. Sci., 19, 1947 (1984)
- 59: A. N. GENT, C. T. R. PULFORD, J. Mat. Sci., 19, 3612 (1984)
- 60: K. CHO, A. N. GENT, J. Mat. Sci., 22, 2899 (1984)

- 61: K. CHO, A. N. GENT, J. Mat. Sci., 23, 141 (1988)
- 62: A. N. GENT, Y. C. HWANG, J. Mat. Sci., 25, 4981 (1990)
- 63: A. N. GENT, C. WANG, J. Mat. Sci., 26, 3392 (1991)
- 64: A. LAZZARI, C. B. BUCKNALL, J. Mat. Sci., 28, 6799 (1993)
- 65: C. B. BUCKNALL, A. KARPODINIS, X. C. ZHANG, J. Mat. Sci., **29**, 3377 (1994)
- 66: C. B. BUCKNALL, polym. processing society, Strasbourg, 91, (august 1994)
- 67: D. DOMPAS, G. GROENINCKX, D. DOMPAS, G. GROENINCKX, Polym., 35, 4743 (1994)
- 68: D. DOMPAS, G. GROENINCKX, M. ISOGAWA, T. HASEGAWA, M. KADOKURA, Polym., **35**, 4750 (1994)
- 69: D. DOMPAS, G. GROENINCKX, M. ISOGAWA, T. HASEGAWA, M. KADOKURA, Polym., **35**, 4760 (1994)
- 70: R. J. M. BORGGREVE, R. J. GAYMANS, J. SCHUIJER, J. F. INGEN HONSG, Polym., **28**, 1489 (1994)
- 71: R. J. M. BORGGREVE, R. J. GAYMANS, H. M. EICHENWALD, Polym., **30**, 78 (1989)
- 72: I. NARISAWA, T. KURIYAMA, Macromol. Symp., 101, 273 (1996)
- 73: K. DIJKSTRA, G. H. TEN BOLSCHER, J. Mat. Sci., 29, 4286 (1994)
- 74: B. O'CONNOR, C. B. BUCKNALL, J. L. HAHNFELD, 10th international conference on deformation yield and fracture of polymers, cambridge, 466 (avril 1997)
- 75: H. H. YANG, C. B. BUCKNALL, **10th** international conference on deformation yield and fracture of polymers, cambridge, 458 (Avril 1997)
- 76: C. B. BUCKNALL, V. L. P. SOARES, H. H. YANG, X. C. ZHANG, Macromol. Symp., **101**, 265 (1996)

- 77: R. LABBENS, "Introduction à la mécanique de la rupture", Edition Pluralis Chapitre **2-4-5-7**, (1987)
- 78: J. G. WILLIAMS, M. J. CAWOOD, Polymer Testing, 9, 15, (1990)
- 79: J. P. TANCREZ, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille, 1994
- 80: I. NARISAWA, Polym. Eng. Sci., 27, 41 (1987)
- 81: I. NARISAWA, M. T. TAKEMORI; Polym. Eng. Sci., 29, 671 (1989)
- 82: Y. MAI, P. POWELL, J. Polym. Sci., part-B, 29, 785 (1991)
- 83: CHANG-BING LEE, MING-LUEN LU, FENG-CHIH CHANG, J. Appl. Polym. Sci.,47, 1967 (1993)
- 84: MING-LUEN LU, KUO-CHAN CHIOU, FENG-CHIH CHANG, Polym. Eng. Sci., **36**, 2289 (1996)
- 85: B. H. KIM, H. S. KIM, J. Mat. Sci., 24, 921 (1989)
- 86: S. HASHEMI, J. G. WILLIAMS, Polym. Eng. Sci., 26, 760 (1986)
- 87: S. HASHEMI, J. G. WILLIAMS, J. Mat. Sci., 26, 621 (1991)
- 88: S. C. TJONG, Y. C. KE, Polym. Eng. Sci., 36, 2626 (1996)

Chapitre II

Présentation des matériaux et techniques expérimentales

I) Matériaux

Les matériaux utilisés dans cette étude ont été fournis par le G.R.L.(Groupement de Recherche de Lacq), de la société ELF ATOCHEM. Ce sont deux polystyrènes choc qui diffèrent par la fraction volumique, la taille et la morphologie des particules de renfort. Ces morphologies sont directement obtenues lors de la synthèse.

I-1) Rappel du procédé de synthèse

Il existe plusieurs procédés de synthèse; les plus anciens qui sont plus couramment utilisés sont les procédés masse et suspension. Ils sont constitués d'un ou deux prépolymériseurs agités suivis d'un ou plusieurs tours de polymérisation; dans ces deux méthodes on polymérise le styrène en présence de l'élastomère. Pour la synthèse des PS choc étudiés on procède par une méthode de polymérisation en masse (figure 1); on y distingue trois étapes:

Étape 1: dans un réacteur agité on introduit du styrène, du polybutadiène ou du styrène-butadiène et des catalyseurs. Dans un premier temps, les catalyseurs se décomposent et attaquent le styrène et l'élastomère; il y a ensuite formation de radicaux libres sur le tronc de l'élastomère. Sur ces radicaux libres se fixeront les molécules de styrène pour former des greffons de polystyrène. Le greffage est une étape très importante dans ce processus. On peut accroître son efficacité en modifiant la nature des amorceurs et en augmentant la température.

Étape 2: Cette deuxième étape qui est celle de la prépolymérisation détermine la morphologie finale du produit ; dans cette étape on assiste à la polymérisation du styrène sous agitation. Selon le degré de conversion on assiste, tôt ou tard, à la séparation des phases en raison de l'incompatibilité entre le polystyrène et l'élastomère: le polystyrène, phase minoritaire, est dispersé sous forme de gouttelettes dans la solution d'élastomère; le copolymère greffé se concentre à l'interface et agit comme émulsifiant (émulsion polymère huile-huile), en régulant la taille des particules de la phase dispersée.

Étape 3: Dans cette dernière étape la polymérisation du styrène se poursuit formant de nouvelles gouttelettes; il se produit alors une inversion de phases lorsque les volumes de la phase dispersée (le polystyrène) et de la phase continue (l'élastomère) deviennent comparables. Le polystyrène devient alors la phase continue et l'élastomère la phase dispersée, renfermant des occlusions de polystyrène qui ne sont rien d'autre que les greffons obtenus dans la première étape. Ce phénomène peut se repérer par la chute de la viscosité; en effet le polybutadiène étant plus visqueux que le polystyrène, la viscosité du milieu chute à l'inversion de phase.





Les particules d'élastomère sont donc formées au cours de la polymérisation selon le procédé décrit dans le paragraphe précédent. La figure 2 est une illustration du processus de formation de ces particules qui grossissent au fur et à mesure que la polymérisation progresse.



émulsion polymère huile-huile (émulsion multiple) phase continue: (PS+styrène)

Figure 2: Représentation schématique de la formation de la morphologie "salami" dans le cas du polystyrène choc. [2]

La taille des particules d'élastomère formées ainsi que leur distribution dépendra fortement du comportement de la solution durant la polymérisation, surtout immédiatement après l'inversion des phases; un taux de greffage élevé change la morphologie des particules d'élastomère; Echte a montré qu'on réduisait la taille des particules en augmentant la vitesse d'agitation [3]. Les photos de microscopie en transmission de la figure 3 illustrent cet effet de la vitesse d'agitation.



Figure 3: Morphologie de polystyrène choc obtenus à vitesse d'agitation croissante de (a) à (c).(d'après)

Dans le cas où l'élastomère utilisé est un copolymère séquencé styrène-butadiène, ce dernier sera lui-même greffé au cours de la polymérisation; la figure 4 nous montre la diversité des morphologies du polystyrène choc issu de ce mélange en fonction de la composition en styrène du copolymère séquencé [4].



Figure 4: Evolution des morphologies de PS choc en fonction de la composition en styrène du copolymère séquencé S-B utilisé comme élastomère.

Chapitre II: Présentation des matériaux et techniques expérimentales

La masse moléculaire de l'élastomère, les conditions de prépolymérisation pourront, à volonté, avancer ou retarder le point d'inversion des phases. L'agitation du milieu, le rapport de viscosité des deux phases et la tension interfaciale liée à la composition et à la quantité de greffé dicteront la taille des particules; Keskkula a montré que lorsqu'on augmente la viscosité du milieu en changeant la masse moléculaire du polystyrène, l'émulsion se stabilise et la taille des particules diminue même lorsqu'on diminue la vitesse d'agitation du milieu [5].

I-2) Obtention des particules dans les matériaux étudiés

I-2-1) Les gros nodules ou "salamis"

Leur obtention résulte directement du procédé de synthèse à partir de polybutadiène introduit à un taux de 12,5%. Les salamis ont une taille d'environ 3 μ m de diamètre; ce sont de grosses particules de polybutadiène, renfermant des inclusions de polystyrène comme le montre le schéma de la figure 5.





I-2-2) Les capsules

Ce sont de petites particules sphériques d'une taille d'environ 0,3 µm de diamètre; elles sont composées d'un coeur en polystyrène et d'une coquille constituée d'une fine couche de polybutadiène, voir figure 6. Cette morphologie est obtenue par le même procédé que les salamis avec seulement 8,5% d'élastomère mais dans ce cas le polybutadiène est remplacé par le copolymère séquencé styrène-butadiène.



Figure 6: Représentation schématique d'une capsule

I-3) Les matériaux de l'étude

Les PS chocs étudiés nous ont été fournis sous forme de granulés; ces derniers sont ensuite moulés dans une presse chauffante (presse Daragon) en plaques de 200x60x6mm et 200x60x4mm entre deux feuilles de polyéthylène téréphtalate. Les conditions de moulage sont les suivantes:

- Masse de granulés utilisée excédentaire de 20%

- Température de moulage: 200°C

- Pression entre les plaques durant le moulage: de 100 à 120 bars max

- Temps de séjour du matériau entre les plaques de la presse: environ 5mn durant le moulage et 4 heures de temps de refroidissement. En effet, on effectue des cycles de pression successifs jusqu'à ce que la pression se stabilise à 100 bars puis on laisse refroidir très lentement entre les plaques de la presse (afin de limiter les contraintes résiduelles).

Dans cette étude nous disposons de 4 types de polystyrène choc dont les 2 derniers sont issus du mélange des 2 premiers:

* Un mélange à renfort "salamis", référencé S dans la suite du document dont le taux de polybutadiène est de 12,5%. Des observations en microscopie électronique à transmission révèlent, dans la dernière partie de ce chapitre, la morphologie de cette structure salami.

* Le deuxième mélange référencé C se compose de capsules dispersées dans une matrice polystyrène; il contient 8,5% de polybutadiène. Tout comme le produit S nous verrons plus loin la morphologie de cette structure en microscopie électronique à transmission.

* Les deux derniers mélanges sont obtenus à partir des matériaux C et S dans un mélangeur à 210°C:

- Le premier mélange référencé C94S6 contient 94% de produit C et 6% de produit S.

- Le deuxième mélange référencé C85S15 contient 85% de produit C et 15% de produit S.

Il s'agit donc de deux matériaux présentant deux morphologies différentes de renfort et une bipopulation de tailles de particules.

Les masses moléculaires des matrices polystyrène ont été déterminées par GPC, les valeurs pour les deux PS chocs sont consignées dans le tableau 1.

Produits	Mw(g/mol)	lp=Mw/Mn
PS choc C	170000	2,5 à 3
PS choc S	185000	2,5 à 3

 Tableau
 1: Caractéristiques des PS chocs C et S

I-4) Mesures de la distribution des tailles de particules

La répartition des tailles de particules a été obtenue par analyseur granulométrique Horiba type CAPA-700 ainsi que par granulométrie Laser au GRL.

I-4-1) Analyse par granulométrie Horiba type CAPA-700

Elle est faite à l'aide d'un analyseur automatique qui détermine la répartition granulométrique dans l'échantillon en s'appuyant sur une méthode utilisant la sédimentation en phase liquide.

Cette technique basée sur une mesure de transmission optique établit une relation entre l'absorbance, la taille et le nombre des particules.

La taille des particules mesurable par cet analyseur est comprise entre 0,01 et 300 μ m et l'échantillon ne doit pas excéder 10 mg.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2 et la figure 7.





Produits	D surf(μm)	D _{vol} (μm)
PS choc C	0,24	0,36
PS choc S	2,5	3,8
C94S6	0,26	2,45
C85S15	0,29	2,83

Tableau 2: Résultats d'analyse par granulométrie Horiba typeCAPA-700

I-4-2) Analyse par granulométrie laser

Cet analyseur mesure la taille des particules à partir des angles de dispersion de la lumière. Les échantillons présentent une distribution de tailles de particules, chacune d'entre elles ayant un angle de dispersion qui lui est propre; on en déduit donc une relation entre l'angle de dispersion et la taille de la particule.

Produits	D surf(μm)	D _{vol} (μm)
PS choc C	0,36	0,38
PS choc S	5,34	6,18
C94S6	0,42	4,94
C85S15	0,41	5,72

 Tableau 3: Résultats d'analyse par granulométrie laser





Les résultats des deux analyses granulométriques diffèrent fortement. D'une analyse à l'autre, les tailles des particules sont pratiquement multipliées par deux, excepté dans le cas du PS choc C pour lequel le désaccord est moins marqué. Par contre la répartition des tailles de particules (figure 7 et 8) est similaire. Une comparaison de ces données avec les observations par microscopies nous permettra d'apporter un peu plus de précision.

I-5) Étude en microscopie électronique

I-5-1) Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

En balayage, l'observation est faite sur un microscope Cambridge 250MK3:

- la surface observée est polie le plus nettement possible.

- la structure des particules est révélée par une attaque sélective du PBu par une solution acide (400 ml H₂OS₄, 130 ml H₃PO₄, 125ml H₂O et 20g CrO₂) [6].

- La profondeur de révélation est réglée par le temps d'attaque.

- un dépôt métallique (métalliseur Edwards S150B) est fait sur les surfaces à observer

Les clichés de M.E.B. des figures 9 et 10 sont moins parlants en terme de morphologie; par contre la répartition de la taille des particules de même que leur diamètre apparent (environ 4 μ m) est discernable pour les salamis (figure 10) . On distingue également les occlusions de PS dans la particule qui sont très nettement révélées; cependant l'attaque chimique provoque un gonflement du matériau et les particules paraissent donc plus grosses.

I-5-2) Microscopie électronique à transmission (M.E.T.)

En transmission, l'observation est faite sur un microscope Jeol 200CX après coloration sélective de la phase polybutadiène; la figure 11 représente la morphologie des deux produits C et S:

* Sur la photographie du haut caractéristique du PS choc C, on voit des couronnes noires d'élastomère entourant le polystyrène en blanc. La morphologie des capsules est nettement révélée et on discerne bien leur diamètre apparent qui est d'environ 300nm. On peut constater également qu'elles sont assez rapprochées donnant ainsi une idée de la distance interparticulaire.

* la photographie du bas représente le PS choc S. La structure interne des salamis est parfaitement révélée avec la présence de nombreuses occlusions; il apparaît également une répartition assez large au niveau de la taille des particules contrairement aux capsules. Le diamètre apparent varie ici de 0,5 à 5μ m. La distribution apparente de tailles inclut dans ce cas beaucoup plus de particules dont la section n'est pas equatoriale dans la coupe observée

Les photographies de la figure 12 sont celles d'un mélange C94S6. Celle du haut est une image de M.E.B.; les capsules et le salami ont un contour tout à fait régulier. Sur celle du bas obtenue en M.E.T., les capsules autour du salami sont très déformées contrairement aux autres bien que le matériau soit dans un état non déformé; ceci ne résulte pas d'un artefact de préparation mais provient sans doute des cisaillements inhomogènes dans l'état fondu au voisinage des grosses particules.



4µm



2µm

Figure 9: Clichés de M.E.B. du PS choc C



10µm



2μm

Figure 10: Clichés de M.E.B. du PS choc S

-49-



300nm



 $4 \mu m$

Figure 11: Clichés de M.E.T. des PS chocs C (en haut) et S (en bas).



4µm



Figure 12: Clichés de M.E.B. (en haut) et de M.E.T. (en bas) du PS choc C94S6

II) Techniques expérimentales

II-1) Analyse viscoélastique dynamique

Une analyse viscoélastique dynamique à l'état solide a été réalisée en flexion encastrée sur un appareil type Rheometrics RSAII à une fréquence de 1Hz sur une plage de température allant de -100°C à 100°C. Ces essais nous permettent d'accéder aux grandeurs caractéristiques suivantes: le module de conservation E', le module de perte E" et la tangente de l'angle de perte δ =E"/E'. Les figures 13 à 17 représentent le module de conservation et les spectres viscoélastiques (E', tan δ) des 4 PS chocs.



Figure 13: Module de conservation des différentes PS choc en fonction de la température.



Chapitre II: Présentation des matériaux et techniques expérimentales





Figure 15: spectre viscoélastique des PS choc S

ŧ



Chapitre II: Présentation des matériaux et techniques expérimentales



Figure 17: spectre viscoélastique des PS choc C94S6

ı

Ces courbes sont pratiquement identiques; on note cependant que le pic de transition α du polybutadiène qui se situe vers -85°c, est légèrement plus important dans le cas du PS choc S qui en contient plus que les 3 autres. La température de transition α de la matrice polystyrène est identique pour les quatre matériaux et se situe vers 100°c: l'incorporation de l'élastomère n'a donc pas eu d'effet sur cette grandeur caractéristique de la matrice, en bon accord avec l'incompatibilité entre les deux polymères. On n'observe pas la transition β du polystyrène, qui se situe habituellement aux alentours de 50°C sur ce type de courbe.

II-2) Comportement mécanique

II-2-1) Traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés à vitesse de traverse constante égale à 1mm/min sur une machine Instron modèle 6025.

Outre les paramètres habituels, contrainte et déformation longitudinale, nous nous intéressons également au suivi de la variation de volume en cours d'essai.

* Préparation des éprouvettes

La première série d'éprouvettes a été usinée dans un atelier de l'université de Lille; nous avons, très vite, été confrontés à un problème de symétrie et de respect des tolérances dimensionnelles car les éprouvettes étaient usinées une par une.

La série suivante a été découpée par laser au Calfa (IUT de Béthune); il n'y avait plus de problème de symétrie mais les parties de l'éprouvette en contact avec le faisceau laser sont dégradées et fragilisées et cela provoque une rupture prématurée des éprouvettes lors de nombreux essais malgré un polissage de finition des faces de découpe.

Enfin la dernière série qui a été utilisée a été découpée par jet d'eau à l'Ecole des Mines de Douai, dans des plaques de 200x60x4mm. On utilise ensuite du papier abrasif 500 pour polir très légèrement les côtés afin de s'affranchir de défauts éventuels pouvant entraîner une fissuration prématurée lors de la sollicitation comme dans le cas de la découpe laser. Elles sont enfin conditionnées dans une étuve pendant 48 heures sous vide à 80°C. Les dimensions de l'éprouvette de traction utilisée sont indiquées sur la figure 18. Le rayon de courbure indiqué dans la partie utile de l'éprouvette permet d'assurer la localisation de la déformation.



figure 18: Éprouvette de traction (côtes en mm)

* Description du dispositif expérimental d'extensométrie vidéo:

Ce système de suivi vidéo de la déformation a été mis au point à l'Ecole des mines de Nancy dans le laboratoire du Professeur G'Sell. Il est constitué de:

- une caméra IVC 800 qui est l'organe capteur des images. Elle est équipée d'un soufflet macro (Nikon PB-6) et d'un objectif zoom vivitar (70-210mm). A travers cet objectif, l'image de la zone cible est formée sur un élément photosensible CCD qui la découpe en 512x512 pixels.

- un micro-ordinateur de traitement type compaq 386/25 MHz avec coprocesseur 387.

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

- deux écrans de contrôle: l'un pour les images analogiques et l'autre pour les images traitées.

* Procédure expérimentale

Une marque noire est faite au centre de l'éprouvette pour délimiter la zone de recherche de la caméra; on vérifie bien la symétrie de l'éprouvette ainsi que l'allignement du montage de traction et l'observation est donc faite sur une seule face. La digitalisation de l'image analogique attribue à chaque pixel un nombre entre 0 et 255 définissant son niveau de gris. L'image subit ensuite un traitement de seuillage, à chaque pixel possédant une valeur inférieure au seuil est attribuée la valeur 0 et à chaque pixel possédant une valeur supérieure au seuil est attribuée la valeur 255. L'image seuillée est donc en noir et blanc comme le montre la figure 19. Cette image est transmise à l'unité centrale sous forme de tableaux de nombres égaux soit à 0 soit à 255.



Figure 19: Image seuillée de la zone de recherche

Le programme de traitement est capable de déterminer dans ces tableaux la position des lignes et colonnes contenant le minimum de pixels d'une couleur donnée. Dans notre cas (tache noire sur fond blanc), on détermine le nombre de pixels blancs des lignes et colonnes qui en contiennent le moins. A tout instant, ces nombres représentent respectivement la déformation longitudinale et transversale de l'éprouvette. La déformation longitudinale instantanée ϵ_{Lt} est donnée par la relation:

$$\varepsilon_{Lt} = \frac{(N_{V0} - N_{Vt})}{N_{V0}}$$

 N_{V0} représente le nombre de pixels blancs au début de l'essai, et N_{V1} ce même nombre à l'instant t.

La même procédure s'applique au suivi des déformations transverses. De ces grandeurs est déduite l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation vraie:

$$\sigma_V = \frac{F}{S_0 \left(1 + \varepsilon_T\right)^2}$$

So est la section initiale de l'éprouvette. La variation relative de volume s'écrit alors:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(1 + \varepsilon_{Lt}\right) \cdot \left(1 + \varepsilon_T\right)^2 - 1$$

Les figures 20 et 21 illustrent le type de résultat obtenu pour l'évolution de la force, la déformation longitudinale et transversale en fonction du temps d'une part et de la contrainte et la variation de volume en fonction de la déformation longitudinale d'autre part.



Chapitre II: Présentation des matériaux et techniques expérimentales

Figure 20: Force, déformation longitudinale et transversale en fonction du temps.



Figure 21: Variation de volume et contrainte vraie en fonction de la déformation longitudinale

II-2-2) Cinétique de fluage

Des essais de fluage sont réalisés en complément des essais de traction uniaxiale; cette étude cinétique est faite dans le but de déterminer la capacité d'arrêt des particules de renfort ainsi que le temps d'induction (temps précédant le début de l'amorçage des déformations) dans les matériaux étudiés.

Bucknall a étudié la cinétique de fluage dans les HIPS [7] et il a proposé un modèle basé sur les 3 hypothèses suivantes:

- Le nombre de craquelures formées par unité de volume de polymère est proportionnel au temps de charge.

- La craquelure avance de façon unidirectionnelle à vitesse constante, son épaisseur et sa largeur restent inchangées.

- En moyenne, la craquelure arrête de se propager lorsqu'elle atteint une certaine longueur qui représente la distance entre 2 particules dans son plan de formation.

A partir des ces hypothèses, il considère que la cinétique de fluage se passe en 2 étapes qui sont :

* la période d'initiation des craquelures caractérisée par un temps d'induction τ_i .

* la deuxième période concernant la propagation des craquelures et leur terminaison permet d'apprécier la capacité d'arrêt des crazes avec une augmentation constante de la variation de volume dans le temps (voir figure 22).

Cette étude cinétique est faite dans une optique de comparaison des matériaux (voir figure 23).

Le dispositif expérimental ainsi que les éprouvettes sont les mêmes que ceux utilisés en traction.


Figure 22: Détermination du temps d'induction et du taux maximum de craquelures dans le modèle de BUCKNALL [7]



Figure 23: Variation de volume en fonction du temps en fluage d'après le modèle de Bucknall

II-3) Comportement à la rupture

L'analyse du comportement à la rupture de ces matériaux a été faite en sollicitation quasi-statique à 1mm/min puis en dynamique à 1m/s: l'étude en statique a été faite par des essais de traction compacte (CT: compact tension, en anglais), et en dynamique par des essais de choc Charpy effectués sur un pendule instrumenté développé au département de science des matériaux de l'EUDIL par J.P. Tancrez.

II-3-1) Étude en statique

* Préparation des éprouvettes

La géométrie d'une éprouvette CT est donnée sur la figure 24 comme le préconise la norme ASTM E399 [8]. Les plaques de dimension 200x60x6mm obtenues après le moulage sont découpées aux dimensions souhaitées. On réalise une pré-entaille avec la fraise-scie de 160 mm de diamètre et d'un angle de 60°; une entaille est ensuite faite à l'aide d'une lame de rasoir neuve afin d'amorcer la fissure (figure 25); on minimise ainsi le rayon de fond d'entaille tout en limitant l'endommagement en fond de fissure qui a une influence non négligeable sur les paramètres mécaniques à déterminer.

Selon la norme ASTM E399, la longueur de l'entaille doit respecter la double inégalité suivante:

0,45 < a/W < 0,55

Les longueurs de ligament non fissuré (W-a0) sont mesurés au microscope optique; les éprouvettes sont ensuite mises dans une étuve sous vide à 80°C pendant 48 heures afin de relaxer les contraintes induites lors de leur préparation.



Figure 24: géométrie d'une éprouvette CT



Figure 25: Éprouvette CT entaillée

* Dispositif expérimental

Les essais de CT réalisés à vitesse de traverse constante (1mm/min) ont été effectués sur une machine INSTRON modèle 6025 muni du même système de suivi vidéo utilisé en traction uniaxiale. La difficulté essentielle dans ce type d'essai est la détermination du point d'amorçage de la fissure et le système vidéo permet d'avoir directement accès à son avancée effective.

L'avantage de ce type d'extensométrie est d'être capable de suivre l'évolution de la fissure en temps réel et de déterminer visuellement l'amorçage de celle-ci.

* Principe de l'essai

Le principe d'analyse de l'image est le même que dans le cas de la traction uniaxiale; la figure 26 montre les images observées à l'écran.



Figure 26: *image seuillée (a) de l'éprouvette CT (b) de la zone de recherche.*

La connaissance de la largeur initiale de l'entaille dv nous permet d'évaluer le système de mesure:

$$1\,pixel = \frac{dV}{\left(512 - N_{\nu 0}\right)}$$

Typiquement nous arrivons à obtenir 1 pixel \cong 5 μ m avec le grossissement de la camera dont nous disposons.

- on calcule ensuite l'avancée effective de la fissure:

$$\delta_a = (N_{h0} - N_{ht}) \cdot \frac{dV}{(512 - N_{h0})}$$

Nh₀ est le nombre de pixels blancs entre la tête de la fissure et la marque noire horizontale à l'instant t = 0

Nht est ce même nombre de pixels blancs à l'instant t. En considérant que nous avons des variation de +1 pixel δa est (

En considérant que nous avons des variation de ± 1 pixel, δa est définie à $10 \mu m$ près. Parallèlement à la mesure vidéo, la force appliquée à l'éprouvette est enregistrée par le programme.

* Détermination de l'amorçage de la fissure

Le point d'amorçage de la fissure est déterminé à l'aide de la courbe $\delta a = f(t)$. En effet ce graphe se décompose de la façon suivante:

- la première partie correspond à la mise en place de l'échantillon: on enregistre une avancée nulle pendant quelques secondes.

- la deuxième partie correspond au décollement du fond de l'entaille (zone fissurée par le coup de lame de rasoir): une avancée apparente de fissure relativement grande sur un temps très court.

- la troisième partie correspond à l'émoussement: pendant cette phase, la tête de la fissure s'émousse et donc avance très peu.

-la dernière partie correspond à l'avancée effective de la fissure.

Pour déterminer le point d'amorçage de la fissure, nous repérons le point d'inflexion correspondant au changement d'allure de la courbe; (figure 27); le point d'amorçage pris en ce point est en accord avec le temps d'amorçage déterminé par observation visuelle lors des essais pour lesquels il a été possible de le repérer.



Figure 27: Détermination de l'amorçage de la fissure

Une fois amorcée, la propagation de la fissure se passe de manière différente dans les produits étudiés. Pour la caractériser on observera la courbe R en J dont la deuxième pente traduit la propagation de la fissure.

II-3-2) Comportement à l'impact

* Préparation des éprouvettes

Il s'agit d'éprouvettes de flexion trois points, SENB (single-edge notch bend) [8]: elles sont prélevées dans des plaques de 200x60x4mm. Les bord découpés sont fraisés pour un meilleur état de surface et de parallélisme. Une pré-entaille est ensuite réalisée à l'aide d'une scie diamantée de 0,3 mm d'épaisseur, l'entaille est alors faite avec une scie diamantée de 0,1 mm d'épaisseur (figure 28); la technique d'entaillage a fait l'objet d'un projet d'étude et la méthode ci-dessus a été retenue parce qu'elle donne une meilleure reproductibilité des essais [9]. Tout comme les éprouvettes CT l'entaille ao vérifie la double inégalité suivante pour rester conforme à la norme ASTM E399:

```
0,45 < a_0/W < 0,55
```



Figure 28: Géométrie d'une éprouvette de flexion trois points [8]

* Description du dispositif expérimental et principe de l'essai

Les essais ont été réalisés sur un pendule Zwick modèle 5201 ayant une énergie maximale de 4 Joules et une vitesse au moment de l'impact d'environ 3m/s. La figure 29 ci-dessous représente schématiquement le pendule sur lequel est positionné le dispositif charpy.



Figure 29: Appareillage du choc Charpy

Choc analogique

Des essais de choc analogique sont réalisés permettant d'évaluer l'énergie absorbée lors du processus de rupture; après plusieurs séries d'essais, deux marteaux de 0,5 J et 1 J ont été utilisés pour rester dans le domaine de validité de la méthode. En effet, l'énergie totale mesurée doit demeurer entre 10 et 60% de la capacité maximale du pendule. La vitesse du marteau pour ce test est de 3m/s.

Choc instrumenté

Pour déterminer la charge qui nous permettra d'accéder à la valeur de K_{1C} définissant l'amorçage de la fissure, le même pendule Zwick équipé d'un capteur de force et d'un capteur de déplacement angulaire monté sur son axe est utilisé; l'instrumentation nous permet, grâce à l'oscilloscope, d'enregistrer les courbes force-déplacement en cours d'essai. Pour limiter tout phénomène parasite un matériau amortissant (type plasticine) est conseillé; la courbe est inexploitable sans matériau amortissant; la figure 30 montre la différence entre les deux situations. Les essais de choc instrumenté sont réalisés à 1m/s.



Figure 30: Courbes typiques force-temps obtenues en choc instrumenté pour le PS choc C (au dessus sans et en dessous avec plasticine)

* Détermination des paramètres d'amorçage: K1c et G1c

f T

Le point d'amorçage sera pris au maximum de force; la lecture de la force et de l'énergie à l'amorçage (figure 31) permet de calculer respectivement KIc et GIc évoqués dans le chapitre I.

Le facteur d'intensité de contrainte critique K1c et le taux de restitution d'énergie élastique critique G1c sont calculés à partir des relations suivantes:

$$K_{1c} = \frac{J \cdot T_{init}}{B \cdot W^{1/2}}$$

$$G_{1c} = \frac{U_{init}}{B \cdot W \cdot \Phi}$$
rupture fragile
$$G_{1c} = \frac{U_{init}}{B \cdot (W - a)}$$
rupture ductile
Force
Fmax
Temps

Figure 31: Détermination de Fmax et Umax

* Détermination de l'énergie de propagation Gprop.

Il existe 3 modes possible de propagation de fissure: stable, instable et mixte. L'énergie de propagation dépend du mode de propagation qui, lui-même dépend de la longueur de l'entaille initiale et peut passer de "totalement instable" à "mixte" puis à "totalement stable" lorsqu'on augmente cette longueur. Une propagation stable et un comportement ductile se favorisent mutuellement, il en est de même pour une propagation instable et un comportement fragile.

- Propagation stable:

La fissure ne peut se propager que si le milieu extérieur lui fournit à chaque instant l'énergie nécessaire. Si l'on fait varier la longueur d'entaille initiale a0, l'énergie de rupture doit en principe varier proportionnellement à l'aire de la section restante (section non entaillée), le coefficient de proportionnalité étant l'énergie de propagation.

$E_{rupt} = G_{prop}^*B(W-a)$

- propagation instable:

La fissure se propage de manière instable lorsque, après amorçage, cette propagation ne nécessite pas l'apport d'énergie supplémentaire par le milieu extérieur. L'énergie nécessaire à la propagation est entièrement fournie par l'énergie de déformation élastique emmagasinée dans l'éprouvette au moment de l'amorçage. Cette énergie peut s'exprimer en fonction du taux de restitution d'énergie élastique critique G1c et du facteur de calibration d'énergie de l'éprouvette $\phi(a_0/W)$. L'énergie doit varier avec la longueur d'entaille initiale de la manière suivante:

$E_{rupt} = G_{1c}.B.W.\phi(a_0/W)$

- Propagation mixte:

Lorsque l'énergie emmagasinée au moment de l'amorçage est insuffisante pour que la fissure puisse se propager de manière instable à travers la totalité de la section restante, la fin de la propagation se déroule de manière stable, et l'énergie de rupture doit en principe varier linéairement avec l'aire de le section restante comme lors d'une propagation stable.



Figure 32: Représentation schématique d'un faciès de rupture mixte

Dans ce cas on considère une énergie moyenne de propagation stable Gst et une énergie correspondant au point d'instabilité Ginst ; l'énergie de rupture sera donc égale à :

$E_{rupt} = G_{st}.A_1 + G_{inst}.BW\phi_1$

A₁ est la première surface de propagation stable (figure 32) ϕ_1 est le facteur correspondant à la longueur de fissure a₁

II-4) Étude de l'endommagement

L'observation de l'endommagement en microscopie électronique à balayage permet de compléter l'étude mécanique. L'éprouvette destinée à être observée est préparée selon la description du paragraphe 1-5-1; elle est ensuite tractionnée à la vitesse de 1mm/min jusqu'au taux de déformation souhaité. On maintient à l'aide d'un système de blocage la déformation pour éviter toute relaxation.

L'attaque acide est réalisée avant la déformation afin d'éviter toute autre opération sur l'éprouvette pouvant être source d'artefact. Le fait de modifier la structure des particules en surface ne perturbe pas fondamentalement les micromécanismes de déformation et donc l'image obtenue est un reflet de la réalité en surface.

- 1: M. LAMBLA, "Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires" G. F. P.; chimie des polymères volume **3**, 337 (1980)
- G. RIESS, "Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires" G. F. P.; mélange de polymères volume 6, 73 (1986)
- 3: A. ECHTE, Angew. Makromol. Chem., 58/59, 175 (1977)
- 4: R. WIRTH, "Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires" G. F. P.; mélange de polymères volume 6, 239 (1986)
- 5: H. KESKKULA, Plastics and rubber: materials and applications, (Mai 1979)
- 6: C. WROTECKI, Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1987)
- 7: C. B. BUCKNALL, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977)
- 8: J. G. WILLIAMS, M. J. CAWOOD, Polymer Testing, 9, 15 (1990)
- 9: L. GAMEZ, Projet de fin d'étude; EUDIL (1997)

Chapitre III

Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis Chapitre III: Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis

I) Introduction

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, nous allons utiliser la mécanique de la rupture, qui repose sur l'idée que la rupture d'un matériau se produit par propagation de fissures initiées sur des défauts préexistants, pour caractériser les PS chocs C et S.

Cette caractérisation se fera dans un premier temps en statique par des essais de traction compacte, ensuite dans un second temps en dynamique par des essais de choc Charpy analogique et instrumenté. En statique, les paramètres de la mécanique élasto-plastique de la rupture (PYFM) seront ensuite dégagés; les produits étudiés sont des matériaux à forte plasticité d'où l'utilisation de la PYFM.

Nous aurons recours à l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage pour commenter et interpréter les résultats mécaniques. Nous discuterons enfin sur les différentes propriétés du polystyrène chargé soit avec des capsules (PS choc C) soit avec des salamis (PS choc S).

II) Comportement en sollicitation quasi-statique

II-1) Rupture en traction compacte (CT)

La technique expérimentale ainsi que la géométrie des éprouvettes ont été décrites dans le paragraphe II-3-1 du chapitre précédent.

II-1-1) <u>Résultats expérimentaux</u>

II-1-1-a) Amorçage de la fissure

Le point d'amorçage de la fissure est déterminé selon la méthode explicitée au paragraphe II-3-1, figure 25 du chapitre 2. Sur les graphes des figures 1 et 2 sont déterminés les points d'amorçage de la fissure dans les produits C et S respectivement.

Remarque: Il arrive parfois que l'avancée de la fissure ne soit pas rectiligne. Cette situation entraîne une invalidation des valeurs des paramètres mécaniques. Nous avons vérifié dans nos essais que l'avancée de la fissure était à peu près rectiligne; le petit écart parfois observé n'a pas d'influence notable.



Chapitre III: Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis

Figure 1: Graphe de l'avancée de la fissure δa en fonction du temps dans le PS choc C



Figure 2: Graphe de l'avancée de la fissure en fonction du temps dans le PS choc S.

Le tableau 1 ci-dessous indique les valeurs de δa , de la force et du temps correspondant à l'amorçage de la fissure dans les deux PS chocs:

Produits	Temps(s)	δ a(mm)	F(N) [.]
PS choc C	60±4	0,43±0,04	$\textbf{292} \pm \textbf{18}$
PS choc S	50±5	0,45±0,03	168 ± 11

Tableau	1: paramètres	d'amorçage	de la	fissure.
---------	---------------	------------	-------	----------

L'amorçage de la fissure a lieu plus tôt dans le PS choc S, ce qui indique que ce produit résiste moins bien à l'amorçage de la fissure; par contre il apparaît nettement par l'allure de la courbe de la figure 1 que la fissure avance plus rapidement dans le PS choc C.

II-1-1-b) Les paramètres de la MLER

Nous appliquons dans un premier temps la MLER; nous nous intéressons au facteur d'intensité de contrainte K_q et au taux de restitution d'énergie élastique G_q qui caractérisent l'avancée de la fissure; l'indice q indique que le paramètre calculé reste à valider. Leurs expressions sont données par les relations suivantes [1]:

$$K_{1q} = \frac{f \cdot F_q}{BW^{1/2}} \qquad \qquad G_{1q} = \frac{U_q}{BW\Phi}$$

*f et Φ sont des facteurs de forme, fonction du rapport a/w.

*Fq est la force à l'amorçage de la fissure

 $^{*}\mathbf{U}_{\mathbf{q}}$ est l'aire sous la courbe force-déplacement jusqu'au point d'amorçage.

*B et W sont les dimensions de l'éprouvette et représentent respectivement l'épaisseur et la largeur;

L'E.G.F. (European Group on Fracture) a proposé une démarche de validation de l'application de la MLER aux polymères qui fixe un certain nombre de critères à respecter:

- Le premier critère exige que les dimensions de l'éprouvette assurent un état de déformation plane, et que la taille de la zone plastique en tête de fissure soit faible par rapport au ligament non fissuré; ceci est exprimé de la façon suivante:

$B_{a0}, W_{a0} > 2.5^* (K_q/\sigma_y)^2$

où **W-ao** est égale à la longueur du ligament non fissuré initiale (voir figure 24 et 25 du chapitre 2);

 $\sigma_{\mathbf{V}}$ est la contrainte au seuil d'écoulement

La condition sur l'épaisseur de l'éprouvette n'est pas respectée comme nous le verrons par la suite.

-Le second critère concerne la détermination du paramètre normalisé à $P_{5\%}$ qui porte sur le choix du point d'amorçage comme indiqué sur la figure 3; en effet, dans ce cas, un niveau limité de plasticité est toléré et cela s'exprime par:



 $P_{max}/P_{5\%} = 1,1$

Figure 3: Détermination de la force P5 %

Remarque: Dans cette étude le point d'amorçage est directement déterminé à quelques secondes près par la méthode vidéo explicitée auparavant et cela nous affranchit de ce critère.





Figure 4: Graphe de K des produits C et S en fonction du temps



Figure 5: Graphe de G des produits C et S en fonction du temps.

Les paramètres mécaniques K₁ et G₁ sont calculés à chaque instant durant l'essai et sont représentés sur les figures 4 et 5 en fonction du temps. L'amorçage de la fissure étant défini à l'aide du graphe $\delta(a)=f(t)$ nous en déduisons les paramètres critiques caractéristiques K_{1q} et G_{1q} des PS choc C et S. Les résultats sont consignés dans le tableau 2 cidessous.

Produits	$K_{1q}(MPa\sqrt{m})$	$G_{1q}(kJ / m^2)$
PS choc C	1,46±0,20	2,98±0,49
PS choc S	0,83±0,07	1,43±0,19

Tableau 2: Valeurs critiques des paramètres d'amorçage; K₁q et G₁q

Le facteur d'intensité de contrainte critique K_{1q} est beaucoup plus élevé dans le PS choc C, ce qui indique que le matériau à renfort de capsules résiste mieux à l'amorçage de la fissure que celui à morphologie salamis. De même, G_{1q} est très nettement supérieur dans le produit C; cela confirme la supériorité du produit C à résister à l'amorçage de la fissure.

Le tableau 3 ci-dessous nous montre que le critère de validité n'est pas vérifié en ce qui concerne l'épaisseur de l'éprouvette.

Produits	σy(MPa)	$K_{1q}(MPa\sqrt{m})$	$2,5(K_{1q}/\sigma_{y})^{2}(mm)$
PS choc C	23,7±2,3	1,46±0,20	9,5±1,2
PS choc S	12,4±1,8	0,83±0,07	11,2±1,1

Tableau	3: Critère	de	validité	dimensionnelle
---------	------------	----	----------	----------------

En fait, le non respect des critères de validité de la MLER implique d'avoir recours à la mécanique élasto-plastique pour caractériser de façon fiable le comportement en rupture.

II-1-1-c) Calcul du facteur de résistance à la fissuration J

Ce facteur, traduisant la capacité du matériau à résister à l'ouverture de la fissure tout comme G1c, s'exprime comme suit:

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

 η_p est un facteur de calibration [2].

W-a représente la longueur instantanée du ligament non fissuré $a = a_0 + \delta a$.

La figure 6 représente le graphe de J en fonction du temps des deux PS choc. Les valeurs de J à l'amorçage de la fissure J1c dans le tableau 4 ci dessous, sont obtenues à l'aide du graphe $\delta a = f(t)$ tout comme pour K et G.

Produits	PS Choc C	PS Choc S
J(kJ/m ²)	3,31±0,30	1,55±0,15

Tableau 4: J1c des produits C et S par méthode vidéo.

Pour la validité de la détermination de J_{1c}, il faut que la double inégalité suivante soit vérifiée:

B, W-a, W/2 > $25J1c/\sigma_y$

Produits	σ y(MPa)	$J_{1c}(kJ/m^2)$	25*J1c/σy(mm)
PS choc C	23,7±2,3	3,31±0,30	3,49±0,4
PS choc S	$12,4\pm1,8$	1,55±0,15	3,13±0,3

Tableau 5: Critère de validité dimensionnelle

Ce critère étant respecté nous pouvons considérer les valeurs de J1c ainsi obtenues commes correctes.

La norme ASTM E813 propose deux méthodes de détermination de J basée sur la courbe R comme explicité au paragraphe II-2-2 du chapitre 1; Nous allons donc utiliser cette norme pour déterminer la valeur de J1c afin d'établir une comparaison entre ces différentes méthodes et notre mesure vidéo.





II-1-1-d) La courbe R

Comme nous le disions en fin du chapitre 1 cette courbe qui représente l'évolution de G, J, ou K en fonction de l'avancée de la fissure δa , permet de caractériser la résistance à la fissuration d'un matériau ductile. La courbe R en J est utilisée pour déterminer J_{1c} avec la norme ASTM E813-81 (figure 7) d'abord , puis selon la norme E813-87 (figure 8) ensuite.

Nous allons déterminer J_{1C} également par l'utilisation de la norme ASTM E813-81 modifiée d'après certains auteurs [3-5] qui prennent directement l'intersection de la droite d'émoussement avec la régression linéaire sur l'ensemble des points. Cette valeur sera déduite de la figure 9. et enfin on déterminera J1c par notre méthode qui est la méthode vidéo (figure 10)

L'illustration en est donnée le cas du PS choc C; la même étude comparative a été faite pour le produit S.



Chapitre III: Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis______

Figure 7: Détermination de J1c du PS choc C par la norme ASTM E813-81



Figure 8: Détermination de J1c du PS choc C par la norme ASTM E813-87





Figure 9: Détermination de J1c du PS choc C par la norme ASTM modifiée .



Figure 10: Détermination de J1c des PS chocs C et S par la méthode vidéo.

Dans le tableau 6 ci-dessous nous comparons les valeurs de J_{1c} obtenues par ces quatre différentes méthodes.

Norme de calcul	PS choc C	PS choc S
ASTM E813-81	5,91±0,60	4,81±0,50
ASTM E813-87	$6,00\pm0,60$	4,94±0,50
ASTM modifiée	4,25±0,40	2,43±0,25
Méthode vidéo	3,31±0,30	1,55±0,15

Tableau	6 :	valeurs	de	J1c	obtenues	par	différentes	méthodes	de
				déte	ermination				

Les résultats obtenus à partir des deux normes ASTM E813 sont assez proches; la norme modifiée, souvent utilisée dans la littérature [3-5] donne des résultats plus faibles. Quoique encore largement différents, ils sont néanmoins plus proches des résultats de la méthode vidéo. Lu et ses collaborateurs ont postulé que le positionnement de la droite d'exclusion à 0.2mm était arbitraire et ont obtenu des résultats qu'ils estiment plus satisfaisants dans un mélange PC-ABS en prenant la droite d'exclusion à 0,1 mm [6]. En fait, Narisawa et Takemori [3] ont déjà souligné que même sur ce type de matériau à très haute ductilité, la zone en tête de fissure ne présentait pas un type de plasticité conventionnel par cisaillement, mais plutôt un endommagement mixte, cisaillement, crazing et cavitation, ce qui implique une différence importante par rapport au concept classique d'émoussement. Ce même type d'argument est repris par Lee et al [7] dans l'étude évoquée au chapitre 1 et qui préconise la méthode d'hystérésis.

Cela nous amène à penser que les résultats de la méthode vidéo sont à considérer comme plus fiables, surtout que cette méthode a l'avantage de fournir directement l'avancée de fissure qui pose problème dans toutes les autres méthodes.

Le concept de l'intégrale J permet de caractériser l'amorçage de la fissure mais pas sa propagation; la résistance à la propagation de fissure peut être étudiée à partir de la courbe R en accédant au module de déchirement T_m défini par :

$$T_m = \frac{E}{\sigma_y^2} \cdot \frac{dJ}{d(\Delta a)}$$

L'augmentation de ce paramètre rend compte d'une plus grande stabilité de la propagation. Nous avons calculé la valeur de T_m à partir d'une régression linéaire entre les droites d'exclusion à 0.2mm et 1.2mm; cette démarche est plus ou moins satisfaisante car les graphes $J(\Delta a)$ n'ont pas des courbures identiques. Cependant on déduit de la pente de ces régressions les valeurs reportées dans le tableau suivant. Le résultat indique clairement que la propagation est beaucoup plus stable dans le PS choc S que dans le PS choc C.

Produits	E(MPa)	σy(MPa)	т _m
PS choc C	1694±73	23,7±2,3	20±4
PS choc S	1025±36	12,4±1,8	33±6

lableau /: Module de dechirement l	I m
------------------------------------	-----

II-1-2) Observation des faciès de rupture

De façon générale, les faciès de rupture des éprouvettes CT.sont fortement blanchis; cela traduit une forte plasticité en tête de fissure sur toutes les éprouvettes; l'allure de la zone endommagée est néanmoins très différente ainsi que l'atteste également l'observation latérale des éprouvettes parallèlement au plan de fissure. Le blanchiment est très homogène pour les produits à renforts salamis alors que pour le produit C l'endommagement s'organise en bandes plus localisées.

Rappelons que les essais se sont déroulés à vitesse de traverse constante égale à 1mm/min. Pour rendre compte du style de propagation (stable ou instable), la traverse a été arrêtée pour voir le comportement de la fissure: elle continue de se propager dans le produit C alors que dans le produit S la propagation s'arrête avec la traverse. On en déduit donc que la propagation est instable dans le premier et stable dans le second ce qui est en accord avec l'analyse par la courbe R à partir du module de déchirement T_m .

Les observations en microscopie électronique à balayage nous permettent de voir le comportement des particules de renfort lors du passage de la fissure. Les photos nous montrent que:

- la fissure déchausse les capsules lors de son passage, sans déformation ni déstructuration apparente; les photographies de la figure 11 le montrent bien: leur taille ne semble pas suffisante pour la contrôler. - les salamis sont très déstructurés, contrairement aux capsules, comme l'illustrent les photographies de la figure 12; les craquelures formées en avant de la fissure sont amorcées et stabilisées par ces particules, ce qui confère au matériau sa bonne résistance à la propagation. Ce type de cliché ne permet pas de savoir si la cavitation a précédé l'amorçage des craquelures ou si au contraire ceci s'est produit après la rupture dans la zone active de la craquelure.





Figure 11: Faciès de rupture du produit C en CT.; cliché obtenu par M.E.B.

Chapitre III: Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis





Figure 12: faciès de rupture du produit S en CT.; cliché obtenu par M.E.B.

II-I-3) Discussions

Le tableau 8 ci-dessous récapitule les résultats obtenus en traction compacte (CT):

Produits	Tinit(s)	Finit(N)	$\delta a_{init}(mm)$	Jinit(kJ/m ²)
PS choc C	60 ± 4	292±18	$0,43\pm0,07$	$3,31\pm0,16$
PS choc S	50 ± 5	168±11	$0,45\pm0,03$	1,55±0,13

Tableau 8: Résultats des essais CT

La première remarque que nous pouvons faire est que tous les paramètres, excepté l'avancée apparente de la fissure, sont plus élevés dans le PS choc C que dans le PS choc S. On remarque que le PS choc S présente une résiste moindre à l'amorçage quand on regarde la force ainsi que le paramètre caractéristique Jinit.

La résistance à la propagation de la fissure, est plus grande dans le produit S en accord avec l'influence de la taille des particules comme il est admis dans la littérature. Maestrini et al ont en effet montré que les capsules sont transparentes aux craquelures [8] et que la résistance à la propagation du matériau augmente avec la taille des particules [9]. On pouvait donc s'attendre à une résistance à la propagation sensiblement plus faible des capsules; l'écart est en effet notable, mais on peut penser que d'autres paramètres tels que la distance interparticulaire interviennent en faveur du PS choc C.

La morphologie observée en microscopie électronique à balayage nous fait voir que les capsules du produit C sont assez proches les unes des autres (figures 9 et 11 du chapitre II); même si leur portée est réduite compte-tenu du diamètre, les interactions entre champs de contraintes sont possibles à cause de cette proximité [10]; il y a possibilité de création de multiples petites craquelures contre de grandes craquelures moins nombreuses dans le produit S où les distances entre salamis sont plus importantes.

II-2) Traction uniaxiale: comportement à vitesse imposée

Les propriétés élastiques, plastiques et à la rupture des matériaux ont été déterminées par des essais de traction uniaxiale dont la technique expérimentale ainsi que la préparation des éprouvettes ont été décrites au paragraphe II-2-1 du chapitre 2.

II-2-1) Détermination du module

Les courbes contrainte-déformation de la figure 13 ci-dessous nous permettent de calculer le module élastique à partir de la pente de la partie linéaire. Le module du produit C est nettement plus élevé que celui du produit S, ce qui est en accord avec le fait qu'il contient globalement moins de polybutadiène (8,5% contre 12,5%).



Figure 13: Courbes contrainte vraie-déformation vraie des produits C et S

II-2-2) Contrainte au seuil et à la rupture

De manière générale, l'incorporation d'une seconde phase caoutchoutique diminue la contrainte au seuil d'écoulement plastique σ_y et à la rupture σ_r ; à titre indicatif, la contrainte à la rupture du PS pur avoisine 60 MPa [11] alors que celle des PS chocs étudiés sont de 19 MPa pour le produit C et de 10 MPa pour le produit S (voir figure 13). Cette différence de 9 MPa est un peu plus élevée pour la contrainte au seuil où elle est d'environ 11 MPa. Après un crochet de traction assez prononcé, le produit C présente un comportement relativement fragile (rupture en début du plateau); par contre le produit S présente un plateau nettement plus étendu avant rupture.

II-2-3) Déformation au seuil et à la rupture

A l'inverse de la contrainte, la déformation augmente avec l'apport de renfort caoutchoutique; toujours à partir de la figure 13 on détermine ε_y et ε_r , les déformations au seuil et à la rupture des deux PS chocs; le gain en ductilité est grand dans le produit S: 80% contre 30% dans le produit C et 2% dans le PS pur [11]. Quant à la déformation au seuil d'écoulement, elle n'est pas très différente: 1,6% dans le produit S contre 1,9% dans le produit C.

Pro	oduits	E(MPa)	σ y(MPa)	σ <mark>p(MPa)</mark>	ε γ(%)	ε r(%)
PS	choc C	1694 ± 73	23,7±2,3	$19,1\pm0,4$	$1,9\pm0,2$	29±4
PS	choc S	$1025{\pm}36$	12,4±1,7	$10,4\pm0,4$	1,6±0,2	81±4

Tableau	9:	paramètres	de	plasticité.
---------	----	------------	----	-------------

II-2-4) Suivi vidéo de la variation de volume

Les mesures de variation de volume ont été réalisées avec le dispositif expérimental décrit au paragraphe II-2-1 du chapitre 2.

Nous avons déterminé la variation de volume en fonction de la déformation longitudinale pour essayer de déterminer globalement le taux de participation de la cavitation des particules d'élastomère et des craquelures au processus de déformation. Les résultats présentés ici ne permettent pas d'analyser finement le domaine des petites déformations. L'évolution de la variation de volume en fonction de la déformation longitudinale est illustrée sur la figure 14.



Figure 14: Variation de volume en fonction de la déformation longitudinale

On constate que cette information ne permet pas de distinguer les comportements des deux types de morphologies, sauf en ce qui concerne évidemment la rupture plus rapide du produit C, déjà indiquée ci-dessus. La pente de la droite obtenue représente le taux de participation de l'ensemble craquelures et cavitation des nodules de renfort à la déformation [12]. On obtient une droite de pente de l'ordre de 0.9, ce qui confirme le mécanisme de plasticité par cavitation et craquelures. La comparaison des évolutions des paramètres caractéristiques de l'essai en fonction du temps entre capsules et salamis sur les figures 15a et b fournit des indications intéressantes. Nous avons choisi de représenter la contrainte et la déformation longitudinale, mais compte-tenu des remarques précédentes, cette dernière grandeur indique l'évolution de la variation de volume à partir de la contrainte max. Le comportement est examiné dans les premières étapes de l'essai, jusqu'au plateau.



Chapitre III: Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis

Figure 15a: Contrainte vraie et déformation longitudinale en fonction du temps dans le PS choc C



Figure 15b: Contrainte vraie et déformation longitudinale en fonction du temps dans le PS choc S

Le comportement cavitationnel démarre à la contrainte max (σ_y) et évolue linéairement avec t pour le produit C; pour le matériau à renforts salamis, on retrouve que la contrainte à l'amorçage est voisine de σ_y , mais l'on observe un ralentissement progressif de la cinétique de cavitation dès la zone de plateau. De plus le taux de cavitation par unité de temps est de l'ordre de 5 fois plus élevé dans les salamis dans les premiers stades de ce régime.

Pour tenter d'interpréter cet ensemble d'observations, il est important de rappeler que la taille des capsules (de l'ordre de 300nm) limite leur capacité d'amorçage de craquelures, et également leur capacité de stabilisation de ces craquelures. Cependant le matériau présente une certaine ductilité en raison de la faible distance interparticulaire (que l'on peut estimer inférieure au diamètre) qui autorise une interaction entre les particules et donc une fibrillation du ligament de matrice entre elles. Au contraire, les salamis ont la capacité d'amorcer les craquelures et de bloquer leur avancée. Pour examiner le problème de la cavitation des particules déjà mentionné à propos de l'observation des faciès de rupture, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Bucknall et Yang [13]. Ces auteurs ont réalisé des essais de traction sur du Polystyrène choc à morphologie salami après prédéformation à différents taux et recuit à Tg + 10°C. Ils ont pu constater que σ_V est fortement affecté, mais pas la contrainte au plateau. Le recuit permet de refermer les cavités et de réaliser la guérison des craquelures, mais pas de réparer les ruptures de fibrilles du caoutchouc; ils ont conclu qu'après ce type de traitement, la baisse de σ_V traduit bien la diminution de la résistance de la particule à la cavitation et donc que la cavitation précède et contrôle l'amorçage des craquelures. Sur cette base, nous avons réalisé la séquence d'essais suivante:

*Nous avons d'abord effectué un premier type d'essai de traction jusqu'au seuil d'écoulement; l'éprouvette est ensuite déchargée pour être maintenue à contrainte nulle pendant quelque temps (environ 30mn) afin de permettre d'éventuelles relaxations; elle est à nouveau tractionnée, mais cette fois jusqu'à rupture complète.

*Dans la deuxième série, la procédure est la même, mais au lieu de s'arrêter au seuil d'écoulement, la prédéformation est poursuivie jusqu'au début du plateau.

Dans ces procédures, les craquelures amorcées ne sont évidemment pas guéries, mais sans doute endommagées en se refermant partiellement. Chapitre III: Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis

Le suivi de la déformation cavitationnelle a été effectué de la même manière. La figure 16 représente dans le cas du matériau C la variation de volume en fonction de la déformation longitudinale de l'éprouvette pré-déformée jusqu'au plateau. L'allure d'évolution est identique à celle observée en traction monotone, avec cependant une réduction de l'allongement maximum, ce qui est constaté pour les deux types de matériaux. Le même type de comportement est également obtenu lorsque la prédéformation a été stoppée au seuil d'écoulement.



Figure 16: Variation de volume en fonction de la déformation longitudinale d'une éprouvette prédéformée jusqu'au plateau (exemple du PS choc C)

Il est plus instructif de regarder les courbes d'évolution de la déformation et de la contrainte en fonction du temps. La comparaison des courbes des figures 17 a et b avec celles de la figure 15 a pour les morphologies capsules indiquent après prédéformation jusqu'à σ_V ou σ_D , d'une part l'existence d'une déformation résiduelle et d'un démarrage immédiat de la cavitation dès la remise en charge, et d'autre part la disparition du crochet de traction et l'obtention d'un niveau de contrainte max voisin de σ_D de l'essai normal. L'accélération de la cavitation se produit approximativement au même temps, et ne coïncide pas avec l'arrivée au niveau de contrainte max lorsque la prédéformation a été stoppée au Yield.
Chapitre III: Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis



Figure 17a: Contrainte vraie et déformation longitudinale en fonction du temps dans le PS choc C après prédéformation jusqu'au seuil d'écoulement



Figure 17b: Contrainte vraie et déformation longitudinale en fonction du temps dans le PS choc C après prédéformation jusqu'au plateau

Chapitre III: Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis



Figure 18a: Contrainte vraie et déformation longitudinale en fonction du temps dans le PS choc S après prédéformation jusqu'au seuil d'écoulement



Figure 18b: Contrainte vraie et déformation longitudinale en fonction du temps dans le PS choc S après prédéformation jusqu'au plateau

Le comportement des structures salamis parait plus spectaculaire; à la comparaison des figures 18 a et b avec la figure 15 b, on constate que l'amplitude de la cavitation est très importante dès la remise en charge. Comme pour les matériaux à capsules, on n'observe plus de crochet de traction, et le niveau de contrainte max obtenu est voisin de σ_p de l'essai initial. Le ralentissement de la cinétique de cavitation se traduit par une rupture de pente, plus marquée lorsque la prédéformation a été menée jusqu'au plateau.

En accord avec Bucknall, nous pouvons postuler que la cavitation des particules constitue l'événement précurseur de la déformation par craquelures. De plus, comme dans la séquence d'essais réalisée ici, nous n'avons pas choisi de guérir les craquelures par recuit, la prédéformation abaisse directement la contrainte max au niveau de σ_p , contrairement à ce qui est observé par Bucknall, et d'autre part l'élongation à rupture est diminuée, sans doute à cause de l'endommagement des craquelures lors du cycle de prédéformation.

La différence de morphologie des particules est clairement révélée dans le comportement. Si pour les matériaux à renfort de capsules, la rupture intervient toujours de manière prématurée, le ralentissement de la cavitation observé dans le cas des structures salamis peut être interprété comme l'indication de l'existence d'une morphologie déformée stabilisée par les particules cavitées. Les craquelures et le caoutchouc en structure fibrillaire supportent la contrainte. Le orientation moléculaire durcissement induit par cette ralentit cavitation dans la zone d'observation, le progressivement la blanchiment observé s'étendant progressivement hors de cette zone et fracture intervient dans les fibrillées avant zones atteint la l'étirement limite au coeur des craquelures ou dans les salamis. Cette description est en accord avec le modèle proposé par Bucknall et collaborateurs [14] pour la microstructure déformée (voir figure 9 du chapitre 1). Au contraire, les capsules cavitées ne peuvent participer à cette stabilisation de la morphologie.

Il parait intéressant de compléter cette étude par l'examen du comportement en fluage pour mieux comprendre ces phénomènes cavitationnels.

II-3) Cinétique de fluage

L'étude cinétique faite au paragraphe précédant a été complétée par des essais de fluage; ce qui nous permet de préciser la capacité d'arrêt des particules d'élastomère [13,15] afin de déterminer le temps d'induction et le taux maximal de craquelures dans chaque cas. Les figures 19 et 20 représentent la variation de volume, en fluage, des PS chocs C et S respectivement en fonction du temps pour un niveau de contrainte de l'ordre de 0.91 σ_p .



Figure 19: Variation de volume en fonction du temps en fluage, du PS choc C







Figure 20: Variation de volume en fonction du temps en fluage, du PS choc S

Ces graphes montrent une nette différence de comportement entre les deux matériaux: le produit S présente un temps d'induction voisin de 10⁴s alors que pour le produit C, il n'est que de 1500s. Rappelons que dans le modèle de Bucknall [16], le temps d'induction est associé aux premiers événements de terminaison de craquelures. La vitesse maximale de croissance de la cavitation $d(\Delta V/V)/dt$ est de 4 à 5 fois supérieure pour la morphologie capsules (1,1.10-4 contre 2,7.10-5), avec de plus dans ce cas une rupture catastrophique rapide. Ceci est en accord avec les résultats obtenus en CT; à savoir que le produit S résiste mieux à la propagation des fissures.

II-5) Analyse morphologique.

Une analyse au microscope électronique à balayage de l'éprouvette dans le plan de l'axe de traction sur une de ses faces latérales a été faite après déformation jusqu'au plateau; la préparation des éprouvettes avant observation est décrite au §II-4-2 du chapitre 2. Les photographies des figures 21 et 22 représentent respectivement les produits C et S. Bien que les échantillons soient maintenus sous tension pour la procédure de préparation, on ne peut cependant pas empêcher les phénomènes de relaxation sous contrainte de la microstructure.



2µm



Figure 21: Clichés de M.E.B. du PS choc C maintenu déformé



10µm



Figure 22: Clichés de M.E.B. du PS choc S maintenu déformé

Dans le produit C on observe après une déformation de 4%, une surface pleine de cavités qui sont les trous laissés par les capsules extraites par l'attaque chimique; ces cavités sont très étirées dans le sens de la traction et suivent des lignes perpendiculaires; ce sont les lignes de contraintes maximales où se forment les craquelures en général. La matrice entre deux capsules est fortement étirée par endroit et prend l'allure de fibrille donnant ainsi l'impression d'une craquelure. On peut donc noter que dans ce produit le mécanisme prépondérant est la cavitation des particules d'élastomère accompagnée de l'étirement des ligaments de matrice. La deuxième photographie montre la rupture de la matière entre deux cavités fortement étirées; c'est de cette manière que s'amorcent la rupture dans ce PS choc.

Dans le produit S, après une déformation de 4% on n'observe rien. Les premiers signes de déformation sont visibles à 15% mais pas assez significatifs; pour mieux voir ce qui s'y passe une déformation voisine de 25% a été nécessaire: à ce stade on observe une large fibrillation dans les particules d'élastomère (figure 22); l'attaque a été assez superficielle permettant ainsi de voir les fibrilles formées par l'élastomère et/ou le PS entre les occlusions. Les craquelures dans la matrice ne sont pas mises en évidence par cette procédure d'observation.

II-6) Résumé des conclusions partielles

Après les essais de CT on a déduit, au vu des résultats obtenus, que le PS choc C offrait une meilleure résistance en amorçage mais était moins bon en propagation de fissure; par les résultats de traction uniaxiale, nous avons la certitude qu'il présente un comportement nettement plus fragile puisque la rupture de ce PS choc intervient pour une déformation de 30% contre 80% dans le produit S.

Par ailleurs, on a noté un faible blanchiment des éprouvettes du produit C pendant les essais, ce qui témoigne d'une faible densité de craquelures, et ce blanchiment est de plus hétérogène. Par contre les éprouvettes du produit S sont fortement blanchies: cela indique un comportement cavitationnel plus intense.

Les résultats en variation de volume donnent une pente de la droite $\Delta V/V$ en fonction de ϵ_{L} égale à 0.9; ce qui signifie que la déformation est essentiellement du aux phénomènes de cavitation (craquelures + cavitations). Par ailleurs l'observation au M.E.B. nous a montré que les capsules sont entièrement cavitées dans le produit C.

Comment ces comportements évoluent-ils en condition d'impact? C'est la question qui est examinée maintenant à partir d'essais de choc Charpy.

III) Comportement en sollicitation dynamique

L'étude en dynamique a été faite par des essais de choc Charpy analogique et instrumenté; la technique expérimentale et la préparation des éprouvettes ont été décrites au paragraphe II-3-2 du chapitre 2.

III-1) Détermination des paramètres d'amorçage

Les essais de choc instrumenté ont servi à déterminer les paramètres d'amorçage de fissure K1c et G1c.

III-1-1) Détermination de K1c

Les figures 23 et 24 représentent les courbes force-temps en choc instrumenté des matériaux C et S respectivement. Rappelons que pour déterminer K_{1C} , nous avons supposé que la fissure s'amorce au maximum de force; en effet les produits de l'étude n'étant pas linéairement élastique, la méthode de la compliance [17] pour déterminer la force à l'amorçage ne peut être appliquée.

Chapitre III: Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis



Figure 23: Courbe typique force-temps en choc instrumenté du produit C



Figure 24: Courbe typique force-temps en choc instrumenté du produit S

III-1-2) Détermination de G1c

La valeur de G1c est déterminée à partir de la courbe forcedéplacement; elle est proportionnelle à l'aire sous la courbe forcedéplacement, avant la force maximale à partir des expressions données au § II-3-2 du chapitre 2.

Le tableau 10 est un récapitulatif qui donne K_{1c} et G_{1c} pour les deux PS chocs; ces valeurs sont obtenues sur une moyenne de 10 essais et l'encadrement est indiqué par la valeur de l'écart type.

Produits	$K_{1c}(MPa\sqrt{m})$	$G_{1c}(kJ / m^2)$
PS choc C	2,75±0,05	2,60±0,05
PS choc S	2,20±0,04	2,46±0,07

Tableau 10 : Valeurs de K1c et G1c obtenues en choc instrumenté

III-2) Détermination de l'énergie de propagation

L'énergie de propagation est déterminée par des essais de choc analogique; Nous mesurons l'énergie totale absorbée pour différentes longueurs d'entaille et nous en déduisons l'énergie de propagation (voir § II-3-2).

Les figures 25 et 26 représentent les graphes de l'énergie totale absorbée en fonction de BW¢ pour le produit C et de B(W-a0) pour le produit S respectivement, compte-tenu de la nature de cette propagation; l'énergie de propagation représente la pente des droites obtenues.





Figure 25: Graphe de l'énergie totale absorbée en fonction de BW¢ dans le produit C



Figure 26: Graphe de l'énergie totale absorbée en fonction de B(W-a) dans le produit S .

Produit	PS choc C	PS choc S
Gprop (kJ/m2)	2,02±0,07	8,61±0,05

 Tableau 11: Énergie de propagation obtenue en choc analogique

III-3) Observation des faciès de rupture

Les faciès de rupture observés témoignent d'une rupture fragile pour le produit C et d'une rupture ductile pour le produit S. Dans le produit S, tous les faciès sont fortement blanchis quelque soit l'étendue de la section non entaillée; la propagation de la fissure est donc stable sur toute la surface restante.

Dans le cas du produit C, on observe un faciès à peine blanchi pour des grandes section non entaillée, un faciès alterné blanchi-non blanchi-blanchi pour des ligaments non fissurés voisin de 3mm et fortement blanchis pour les faibles ligaments non fissurés (inférieur à 2mm): la propagation de la fissure, qui est instable aux grands ligaments non fissurés, devient mixte pour des ligaments de l'ordre de 3mm pour enfin se stabiliser aux très faibles ligaments non fissurés.

Les faciès de rupture des morphologies capsules sont illustrées sur la figure 27. De façon générale on constate qu'il s'agit de faciès de rupture fragile avec l'indication du déchaussement de capsules. Un point intéressant sur la photographie du haut réside dans la structure de bandes plus endommagées connectant des capsules, mais dans des zones très localisées. Ceci est en accord avec l'idée que quelques bandes fibrillées se développent de façon hétérogène, mais en proportion trop faible pour consommer de l'énergie lors de la propagation de la fissure.

Les clichés des faciès de rupture des morphologies salamis montrent au contraire, sur la figure 28, des salamis déstructurés et des bandes d'endommagement qui caractérisent la trace de réseaux de craquelures développées entre les particules. Chapitre III: Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis





Figure 27: Faciès de rupture du PS choc C en Choc Charpy; clichés de M.E.B.

Chapitre III: Caractérisation mécanique et morphologique de PS chocs à renfort capsules ou salamis





Figure 28: Faciès de rupture du PS choc S en Choc Charpy; cliché de M.E.B.

111-4) Discussion et conclusions

Dans le tableau 12 sont consignés les résultats de l'étude dynamique:

Produits	K1c($MPa\sqrt{m}$)	$G1c(kJ/m^2)$	$Gprop(kJ / m^2)$
PS choc C	2,75±0,05	2,60±0,04	2,02±0,07
PS choc S	2,20±0,04	2,46±0,07	8,61±0,05

Tableau 12: Récapitulatif des résultats obtenus en dynamique.

Les paramètres caractéristiques de l'amorçage restent meilleurs pour le produit C, mais cette fois les valeurs obtenues pour le produit S ne sont pas significativement différentes. Mais lorsqu'on regarde l'énergie de propagation qui caractérise la résistance à la propagation de la fissure, le produit S est nettement au dessus du produit C. L'hypothèse que les capsules sont transparentes à la propagation de la fissure se justifie; La figure 29 représente le graphique en histogrammes des paramètres mécaniques.



Figure 29: Paramètres mécaniques d'amorçage et de propagation.

Le bon comportement des morphologies salamis dans la phase de propagation de la fissure est fortement amplifié sous sollicitation à vitesse élevée. L'aptitude des particules salamis à générer des craquelures et à les stabiliser, mais également à participer à la consommation d'énergie par fibrillation interne sans rupture prématurée aboutit à cette supériorité.

La bonne tenue à l'amorçage des morphologies capsules n'est pas complètement élucidée, mais on peut penser que la faible distance interparticulaire puisse jouer un rôle prépondérant pour fibriller les ligaments de matrice très minces. Le caractère catastrophique en propagation est tout à fait à imputer à la localisation très forte dans des bandes cavitées comme on a pu le montrer sur les clichés de morphologie par microscopie à balayage.

Wrotecki [18] avait souligné dans le cas de particules à morphologies salamis la difficulté de fournir des conclusions générales sur les effets croisés de taille et de fraction volumique de particules.

Dans cette étude, la situation est plus complexe puisque nous ne maîtrisons pas ces paramètres et ne les faisons pas varier, et de plus nous comparons les morphologies salami et capsule. L'ensemble des résultats est néanmoins cohérent avec les observations de Wrotecki, Bucknall [13,14] et Maestrini [8] sur l'une ou l'autre des structures de matériaux.

Sur la base des résultats de ce chapitre, il est intéressant d'examiner le cas d'une bipopulation (capsule-salami) pour tenter de préciser les éventuelles interactions entre ces deux morphologie.

Comme indiqué dans l'introduction, cela correspond à une préoccupation industrielle où il est nécessaire d'optimiser la tenue à l'impact tout en maîtrisant des paramètres d'aspect de surface.

L'étude de ces mélanges fera l'objet du chapitre 4.

- 1: J. G. WILLIAMS, M. J. CAWOOD, Polymer Testing, 9, 15 (1990)
- 2: J. G. WILLIAMS, "Fracture Mechanics of polymers", John Wiley &sons, New York (1987) (97)
- 3: I. NARISAWA, M. T. TAKEMORI, Polym. Eng. Sci., 29, 671, (1989)
- 4: S. HASHEMI, J. G. WILLIAMS, Polym. Eng. Sci., 26, 760, (1986)
- 5: S. HASHEMI, J. G. WILLIAMS, J. Mat. Sci., 26, 621 (1991)
- 6: MING-LUEN LU, KUO-CHAN CHIOU, FENG-CHIH CHANG, Polym. Eng. Sci., **36**, 2289 (1996)
- 7: CHANG-BING LEE, MING-LUEN LU, FENG-CHIH CHANG, J. Appl. Polym. Sci., **47**, 1967 (1993)
- 8: C. MAESTRINI, L. CASTELLANI, M. MERLOTTI, M. VIGHI, Polym., 33, 1557 (1992)
- 9: S. Y. HOBBS, Polym. Eng. Sci., 26, 74 (1986)
- M. MATSUO, TSUEY T. WANG, T. K. KWEI, J. Polym. Sci., A-2, 10,1085 (1972)
- 11: P. MELE, Thèse de l'Université de Savoie et de l'INSA de Lyon, 1995
- 12: C. B. BUCKNALL, D. CLAYTON: Nature Physical Sci., 31, 231, (1971)
- H. H. YANG, C. B. BUCKNALL, 10th international conference on deformation yield and fracture of polymers, cambridge, 458 (avril 1997)
- B. O'CONNOR, C. B. BUCKNALL, J. L. HAHNFELD, **10th** international conference on deformation yield and fracture of polymers, cambridge, 466 (avril 1997)
- 15: R. WIRTH, "Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires" G. F. P.; mélange de polymères volume 6, 239 (1986)
- 16: C. B. BUCKNALL, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977)

- 17: J. P. TANCREZ, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille, 1994
- 18: C. WROTECKI, Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1987)

ż

Chapitre IV

Influence de la bipopulation des particules de renfort

I) Introduction

Dans ce chapitre nous nous proposons d'analyser le comportement de PS chocs issus du mélange des deux PS chocs étudiés dans le chapitre précédent; ce sont les PS chocs à renfort capsule-salami référencés C94S6 et C85S15 présentés dans le chapitre 2.

Ces produits ont été réalisés dans l'optique d'évaluer l'action combinée des capsules et salamis en ce qui concerne les propriétés de ténacité sous sollicitations statiques et dynamiques.

Dans le chapitre précédent nous avons montré que le PS choc capsules présentait une très bonne résistance à l'amorçage et que le PS choc salamis avait un excellent comportement en résistance à la propagation de fissures.

La démarche expérimentale est la même que dans le chapitre précédent. L'analyse morphologique par microscopie électronique des mélanges a révélé l'existence de fortes interactions entre les capsules et les salamis lors de la mise en oeuvre de ces mélanges (figure 12 chapitre 2). La présence de nombreuses capsules cisaillées au voisinage des particules de morphologie salami indique que ces matériaux présentent des structures hors d'équilibre.

II) Caractérisation par la mécanique de la rupture

II-1) Étude en statique par essai CT

II-1-1) Résistance à l'amorçage

La technique instrumentale est détaillée dans le paragraphe II-3-1 du chapitre 2; les figures 1 et 2 représentent les courbes de δa en fonction du temps des PS chocs C94S6 et C85S15 respectivement. Le point d'amorçage est déterminé comme explicité au chapitre 2.

II-1-1-a) Les paramètres de la MLER:

Les figures 3 et 4 donnent l'allure des graphes des paramètres mécaniques K_1 et G_1 calculés à partir des relations établies par la norme ASTM E399 [1]. Les valeurs critiques d'amorçage K_{1q} , et G_{1q} sont consignées dans le tableau 1.











Figure 3: Graphe K = f(t) des PS chocs C94S6 et C85S15



Figure 4: Graphe G = f(t) des PS chocs C94S6 et C85S15

Produits	Temps(s)	δ a(mm)	$K_{1q}(MPa\sqrt{m})$	$G1q(kJ / m^2)$
PS choc C94S6	52±3	0,30±0,04	1,12±0,06	2,67±0,11
PS choc C85S15	47±4	0,30±0,04	1,04±0,04	2,55±0,18

Tableau I: Parametres dimitation de la inst	fableau	ablea	1: Paramètres	d'initiation	de	la	fissure
---	----------------	-------	---------------	--------------	----	----	---------

Ces résultats représentent une moyenne sur 10 essais; l'écart type est indiqué à côté. Cependant comme pour les matériaux de référence, le critère dimensionnel de validité de la MLER n'est pas respecté.

II-1-1-b) Le facteur de résistance à la fissuration J

La figure 5 ci-dessous illustre l'évolution de J en fonction du temps; comme précédemment on déduit J à l'amorçage de la fissure au temps correspondant défini avec les courbe $\delta a(t)$ des figures 1 et 2 respectivement.



Figure 5: Graphe J = f(t) des PS chocs C94S6 et C85S15.

Produits	PS Choc C94S6	PS Choc C85S15
J(kJ/m²)	1,77±0,11	1,54±0,10

Tableau 2: J à l'amorçage de la fissure

Les paramètres mécaniques à l'amorçage de la fissure sont un peu plus élevés dans le PS choc C94S6; mais l'avancée apparente de la fissure à l'amorçage est équivalente pour ces deux produits.

I-1-1-c) La courbe R

Elle nous permettra de déterminer le point d'amorçage par les procédures normalisées afin d'établir une comparaison avec les résultats de la méthode vidéo utilisée ici. Nous avons représenté la détermination de J_{1C} par la courbe R avec la norme ASTM E813-81 (figure 6), la norme ASTM E813-87 (figure 7), la norme ASTM modifiée (figure 8) pour le PS choc C94S6 et enfin par la méthode vidéo (figure 9) pour les PS chocs C94S6 et C85S15.















Figure 9: Détermination de J_{1c} par la méthode vidéo

Produits	PS choc C94S6	PS choc C85S15
ASTM E813-81	4,28±0,14	4,89±0,15
ASTM E813-87	4,44±0,15	4,74±0,15
ASTM Modifiée	2,37±0,09	2,34±0,10
Méthode vidéo	1,77±0,11	1,54±0,10

 Tableau 3: J1c par différentes méthodes de détermination.

Tout comme dans les produits "purs" (PS chocs C et S), les valeurs de J_{1C} qu'on trouve à partir des normes sont beaucoup plus élevées que celles de la méthode vidéo. En fait, comme au chapitre précédent, on observe que les valeurs obtenues avec la norme ASTM modifiée en prenant l'intersection de la courbe R avec la droite d'émoussement est plus proche des résultats de l'analyse vidéométrique de l'avancée de fissure. Les commentaires écrits sur ces procédures au chapitre 3 restent valables pour les mélanges considérés ici et les critères de validité de détermination de J_{1C} par la technique vidéo sont respectés.

On peut constater que les résultats obtenus en terme de résistance à l'amorçage diffèrent peu l'un de l'autre pour ces bipopulations de particules à concentration variable.

II-1-2) Analyse de la propagation

Les deux PS chocs C94S6 et C85S15 présentent un faciès de rupture ductile; le type de propagation est le même que dans le PS choc S malgré le faible de pourcentage de salamis. A partir de la courbe R en J (figure 9) nous déduisons le module de déchirement selon la procédure de régression linéaire déjà utilisée au chapitre 3. Nous pouvons ainsi constater que ces deux PS chocs ont un comportement presque similaire en propagation, le produit C94S6 présentant un module de déchirement un peu plus élevé, mais pas de façon significative.

Produits	E(MPa)	σ <mark>y(MP</mark> a)	Τm
PS choc C94S6	$1541{\pm}65$	20,1±1,2	31±2
PS choc C85S15	1494±42	18,7±1,1	29±3

Tableau 4: Module de déchirement Tm

II-2) Caractérisation en sollicitation dynamique

Elle a été faite par des essais en choc Charpy instrumenté et analogique. La description de la technique expérimentale ainsi que de la préparation des éprouvettes figure dans le paragraphe II-3-2 du chapitre 2.

II-2-1) Résistance à l'amorçage

L'amorçage a été pris au maximum de force, car tout comme pour les produits C et S la méthode de la compliance ne peut-être appliquée. Les paramètres K_{1q} et G_{1q} ont donc été calculés à partir de la norme ASTM E399 [1] à l'aide des courbes force-déplacement (figures 10 et 11).



Figure 10: Courbe typique force-temps en choc instrumenté du produit C94S6



Figure 11: Courbe typique force-temps en choc instrumenté du produit C85S15

Les valeurs critiques de K et G pour l'amorçage de la fissure sont consignées dans le tableau 5 ci-dessous.

Produits	K1q($MPa\sqrt{m}$)	$G_{1q}(kJ / m^2)$
PS choc C94S6	3,09±0,04	3,30±0,05
PS choc C85S15	3,03±0,07	3,14±0,05

 Tableau 5: Paramètres d'amorçage obtenus en dynamique.

II-2-2) Comportement en propagation

Le comportement en propagation est analysé par des essais de choc analogique. L'énergie absorbée par le matériau pour différentes longueur d'entaille est directement lue sur le cadran du pendule. Nous déduisons l'énergie de propagation à partir de la courbe de l'énergie en fonction de B(W-a₀). Les pentes des droites ainsi obtenues représentent l'énergie de propagation de ces matériaux.

Notons que ces produits présentent un faciès de rupture ductile pour presque toutes les longueurs de ligament non fissuré. On a cependant relevé trois faciès de rupture mixtes dans le cas du PS choc C94S6 pour des ligaments non fissurés de l'ordre de 2mm.

Les figures 12 et 13 représentent les courbes énergie-B(W-a₀) des produits C94S6 et C85S15 respectivement.



Figure 12: Énergie totale absorbée en fonction de B(W-a0) dans le PS choc C94S6.



Figure 13: Énergie totale absorbée en fonction de B(W-a₀) dans le PS choc C₈₅S₁₅.

Produit	PS choc C94S6	PS choc C85S15
Gprop (kJ/m2)	9,75±0,10	11,05±0,06

Tableau 6: Énergie de propagation des mélanges capsules-salamis

Les paramètres d'amorçage, à savoir K_{1c} et G_{1c} sont meilleurs pour le PS choc C94S6 qui contient moins de salamis. Par contre en propagation le PS choc C85S15 est sensiblement meilleur que le premier qui présente d'ailleurs un niveau de consommation d'énergie tout à fait acceptable.

II-3) Comparaison des produits "purs" aux mélanges.

Les figures 14, 15, 16 et 17 représentent les résultats obtenus en statique (en traction compacte) et en dynamique (choc Charpy instrumenté et analogique).







figure 15: Graphe du module de l'évolution du module de déchirement en fonction des 4 PS chocs étudiés.



Figure 16: Courbes R en K des 4 produits





Produits	С	S	C94S6	C85S15
$J_{1c}(kJ/m^2)$	3,31±0,16	$1,55\pm0,13$	1,77±0,11	$1,54\pm0,10$

 Tableau
 7: Récapitulatif des valeurs de J1c pour les 4 PS choccs

- La courbe R en K renseigne immédiatement sur le fait que nous sommes bien en régime élasto-plastique lors des sollicitations statiques.

- Les valeurs de J1c sont rassemblées dans le tableau 7. Les valeurs obtenues pour les mélanges sont proches de celle du matériau à morphologie capsules. Par contre, l'évolution du module de déchirement avec la composition du mélange sur la figure 15 indique un effet spectaculaire d'augmentation dès l'introduction de seulement 6% de particules salamis de taille importante par rapport à celle des capsules. Le niveau de T_m varie peu ensuite pour le second mélange et le produit à morphologie salamis.

- En dynamique, on observe un effet de synergie très marqué au niveau du paramètre de propagation G_{prop} ; cet effet existe, mais dans des proportions moins fortes pour les paramètres K_{1c} et G_{1c}.

II-4)- Discussion

Le problème d'une bipopulation de tailles de particules dans les PS chocs a été abordé dans la littérature, par exemple par Hobbs [2] et Wrotecki [3], dans les deux cas pour des mélanges à morphologie uniquement salamis.

Hobbs a modélisé une telle bipopulation en faisant l'hypothèse que toutes les particules sont capables d'amorcer les craquelures, mais que seules les grosses peuvent les arrêter. Il impose ensuite qu'une craquelure ne sera stoppée que si son site amorceur est situé dans le plan d'un triangle de grosses particules. Enfin, la fissure se développe si la craquelure s'étend sans être stoppée au-delà d'une certaine longueur critique. Le modèle prédit que la probabilité qu'une craquelure atteigne la longueur critique décroît rapidement lorsqu'on introduit les grosses particules. La tendance d'évolution de l'énergie de propagation avec le taux de grosses particules est reproduite de façon satisfaisante.

En ce qui concerne les interactions entre particules, Wrotecki a calculé par la méthode des éléments finis les facteurs de concentration de contraintes au voisinage d'une particule, et en particulier dans le cas d'une bipopulation, l'évolution de la composante suivant l'axe de sollicitation en fonction de la distance entre les deux particules. Il a

Chapitre IV: Influence de la bipopulation des particules de renfort

ainsi pu montrer que les interactions sont significatives seulement sur une distance de l'ordre du rayon de la particule, et qu'en cas d'interaction, le voisinage de la petite particule est le plus sollicité. Ainsi les craquelures vont s'amorcer préférentiellement à l'équateur des petites particules.

La combinaison de ces deux propositions indique un double rôle des salamis: ils auraient un effet bénéfique sur l'amorçage par les petites capsules, et d'autre part ils introduiraient rapidement une capacité d'arrêt élevée. Ces hypothèses combinées à l'observation de Maestrini et collaborateurs [4] de l'absorption des capsules dans les craquelures suggèrent que c'est sans doute principalement l'amélioration brutale de la capacité d'arrêt qui est à l'origine de l'effet de synergie observé sur les paramètres de propagation, aussi bien en statique qu'en dynamique.

L'énergie de propagation est multipliée par environ 5 du produit C au produit C94S6; l'amélioration qu'a subie la résistance à l'impact avec seulement 6% de salamis est impressionnante. Notons également que cette valeur de Gprop reste inférieure à celle du PS choc C85S15 qui est de plus de 11 kJ/m². Par comparaison à l'énergie de propagation du PS choc S on note un optimum en pourcentage de salamis autour de 15%. On peut penser que si le rôle d'arrêt est prépondérant avec 6% de salamis, au taux de 15%, une contribution en termes d'amélioration du taux d'amorçage par les capsules proches des salamis peut aussi jouer dans ce cas.

Nous verrons après l'analyse morphologique ce qu'il en est.

III) Analyse du comportement plastique

III-1) Détermination du module d'élasticité

Le module est déterminé à l'aide de la courbe contraintedéformation de la figure 18 ci-dessous; la pente de la partie linéaire correspond au module élastique. Il est légèrement plus élevé pour le produit C94S6, 1541 MPa contre 1484 MPa dans le PS choc C85S15.


Figure 18: courbe contrainte-déformation des PS chocs C94S6 et C85S15

III-2) Contrainte au seuil et à la rupture

La courbe contrainte-déformation de la figure 18 nous donne la contrainte au seuil d'écoulement σ_y et à la rupture σ_r des deux mélanges. Les valeurs obtenues sont des valeurs intermédiaires, comprises entre celles obtenues pour les capsules et les salamis: on obtient un σ_y de 20 MPa et un σ_r de 17 MPa pour le PS choc C94S6 contre un σ_y de 18 MPa et un σ_r de 16 MPa pour le PS choc C85S15.

III-3) Déformation au seuil et à la rupture

Tout comme les contraintes au seuil et à la rupture, les déformations au seuil ϵ_y et à la rupture ϵ_r sont obtenues à partir de la courbe contrainte vraie-déformation vraie de la figure 18. Le PS choc le plus ductile des deux est le C85S15 avec une valeur de ϵ_y égale à 1,6% et ϵ_r égale à 35% contre 1,8% et 32% pour le C94S6. L'écart demeure cependant faible dans ce comportement en traction.

Le tableau 8 ci-dessous présente un récapitulatif des paramètres caractéristiques en plasticité de ces deux PS chocs.

Produits	E(MPa)	σ <mark>y(MPa)</mark>	σ p(MPa)	ε y(%)	ε r(%)
C94S6	$1541{\pm}65$	20,1±1,1	$17,3\pm0,5$	1,8±0,2	31,9±1,6
C85S15	1494 ± 42	18,7±1,2	$16, 1\pm 0, 5$	$1,6\pm0,2$	$34,7\pm0,7$

Tableau 8: Paramètres du comportement plastique

III-4) Étude de la variation de volume

La variation de volume a été étudiée selon l'approche explicitée dans le paragraphe II-2-4 du chapitre 3: soit donc une étude en fonction de la déformation nous renseignant sur les phénomènes cavitationnels et les craquelures, et une étude de la cinétique de la déformation cavitationnelle.

Nous avons représenté la variation de volume $\Delta V/V$ en fonction de la déformation longitudinale ε_{L} au cours d'un essai de traction uniaxiale sur la figure 19. Les résultats ne diffèrent évidemment pas de ceux obtenus au chapitre 3 pour les matériaux de référence quant au fait que la déformation est bien obtenue par cavitation et craquelures.

Comme au chapitre 3, les évolutions de la contrainte et de la déformation en fonction du temps sont examinées pour les deux matériaux au cours d'un essai classique (figures 20 a et b), puis pour des essais après prédéformation jusqu'à σ_p . Ces résultats sont présentés sur les figures 21 et 22 pour les mélanges C94S6 et C85S15 respectivement.



Figure 19: Variation de volume au cours d'un essai de traction uniaxiale simple.



Figure 20a: Evolution de la contrainte et de la déformation longitudinale avec t. dans le PS choc C94S6



Figure 20b: Evolution de la contrainte et de la déformation longitudinale avec t. dans le PS choc C85S5



Figure 21: Evolution de la contrainte et de la déformation longitudinale avec t d'une éprouvette prédéformée (cas du C94S6)



Figure 22: Evolution de la contrainte et de la déformation longitudinale avec t d'une éprouvette prédéformée (cas du C85S15)

Les résultats montrent que le produit C94S6, après avoir été sollicité en traction soit jusqu'au seuil d'écoulement, soit jusqu'au plateau (figure 21), se déforme en atteignant un niveau de contrainte max égal à σ_p de l'essai classique dans un temps voisin de celui observé pour ce dernier (figure 20-a). Dans les deux cas, le comportement cavitationnel qui intervient dès la remise en charge présente deux régimes, le second de vitesse plus élevée démarrant lorsque la contrainte atteint σ_p et conduisant à la rupture sans décélération.

Dans le cas du C85S15, la prédéformation jusqu'au plateau de l'essai simple (figure 22) induit lors de la remise en charge un comportement cavitationnel important, avec une transition au niveau de contrainte σ_p vers un régime de cavitation très intense, mais avec un ralentissement progressif comme celui observé dans l'essai initial (figure 20-b). Le temps mis pour atteindre la contrainte plateau est similaire.

Dans tous les cas (y compris sur les matériaux de référence), on constate donc que la prédéformation a induit la cavitation des particules et amorcé la création d'une microstructure de craquelures sans doute fragilisée par le cycle en contrainte, ce qui explique la décroissance de l'allongement à la rupture.

III-5) Cinétique de fluage

Tout comme pour les produits "purs", PS choc C et S, une étude en fluage des mélanges est réalisée pour compléter l'analyse du comportement en traction à vitesse imposée. La figure 23 est une illustration de la cinétique de variation de volume en fluage des PS choc C94S6 et C85S15 à un niveau de contrainte de 0.83 σ_p . La capacité d'arrêt des grosses particules à morphologie salamis est bien mise en évidence par la chute de la pente du régime stationnaire. Des problèmes de plus forte dispersion des résultats pour ces mélanges à niveau de contrainte plus élevé ne nous permet malheureusement pas une comparaison directe avec les produits de référence.



Figure 23: Variation de volume en fonction du temps en fluage

IV) Analyse morphologique

IV-1) Étude des faciès de rupture

IV-1-1) Faciès de rupture en CT

Les faciès de rupture des PS chocs C94S6 et C85S15 sont tous fortement blanchis, ce qui atteste d'une propagation stable de la fissure tout comme dans le PS choc S.

L'observation en microscopie électronique à balayage laisse voir des empreintes de capsules déchaussées comme dans le cas du PS choc C mais aussi une ou deux marques attestant de la présence d'un salami déstructuré (figure 24); il n'est pas possible de distinguer les deux produits par l'observation de ces faciès.

IV-1-2) Faciès de rupture en choc Charpy

Les faciès de rupture du PS choc C85S15 sont blanchis sur toute la section non entaillée; ce qui témoigne d'une propagation stable ductile.

Dans le cas du PS choc C94S6 les faciès ne sont pas tous blanchis uniformément: pour des ligaments non fissurés inférieurs à 2,5 mm, ce produit présente un faciès mixte. la propagation qui est stable sur toute la section non entaillée devient mixte pour des faibles ligaments non fissurés. Le faciès observé (figure 25) présente des étirements de matière en écailles caractéristiques des craquelures rompues dans les zones fibrillées.



Figure 24: faciès de rupture typique en CT du PS choc C94S6



Figure 25: faciès de rupture en choc Charpy du PS choc C94S6

IV-2) Observation des micromécanismes de déformation en traction uniaxiale.

IV-2-1) Le PS choc C94S6

Le blanchiment, hétérogène comme dans le matériau C, apparaît après le crochet de traction qui se situe à 1,8% de déformation comme l'indique la figure 18. La déformation est stoppée à différents stades sur le plateau d'écoulement et on observe au microscope électronique la microstructure déformée, après une attaque acide (paragraphe II-4-2 du chapitre 2).

Les premières observations faites à un taux de déformation faible (environ 3%) nous révèlent des lignes sombres perpendiculaires à la direction de traction; lorsqu'on va plus loin en déformation ($\varepsilon_L=5\%$), on constate que ce sont des zones de forte cavitation de capsules et des structures fibrillées qui vont d'un salami à un autre (voir figure 26). On remarque que ces cavitations sont plus intenses au voisinage des salamis, sans doute en raison de l'amplification de contrainte plus forte évaluée par Wrotecki [3], mais peut-être aussi à cause des distorsions des capsules observées lors de la caractérisation à l'état non déformé.

IV-2-2) Le PS choc C85S15

Dans ce cas le crochet de traction apparaît plus tôt (vers environ 1,65%) et le blanchiment est plus diffus. Le faciès observé correspond à ϵ_{L} =8% (voir figure 27); une observation préliminaire de zones déformées à un taux de 5% n'a révélé que des zones cavitées et déstructurées. A ce taux de déformation plus élevé, nous voyons nettement des craquelures d'une largeur d'environ 1µm qui partent de salamis à salamis. La matrice environnante est également très fortement déstructurée et par comparaison avec le cliché de la figure 26 qui a subi la même attaque chimique, il est aisé de conclure qu'en plus du déchaussement des capsules par cette attaque chimique, nous observons la trace d'un réseau de fibrillations à moins forte localisation que dans le matériau C94S6. Cette cavitation est d'autant plus accentuée que le taux de déformation est élevé.



4µm



Figure 26: Clichés de M.E.B. du PS choc C94S6 maintenu déformé

٨,



4μm



2µm

Figure 27: clichés de M. E.B. du PS choc C85S15 maintenu déformé.

,•

V) Conclusion

L'introduction de grosses particules à morphologie salamis dans un produit renforcé par des petites capsules conduit à une évolution spectaculaire des paramètres mécaniques et morphologiques de la déformation:

-dans le produit C94S6, l'effet de localisation des bandes déformées demeure dominant, en raison du nombre limité de salamis. Cependant ces derniers ont déjà la capacité de stabiliser les craquelures et ainsi de contribuer à l'amélioration nette de l'énergie dissipée en propagation de fissure.

-dans le C85S15, la capacité d'arrêt des craquelures par les salamis devient importante, ainsi que leur rôle dans l'optimisation de l'amorçage par les capsules. L'observation morphologique révèle clairement cette capacité accrue de dissipation d'énergie par fibrillation.

Le comportement à l'amorçage est fortement influencé par les salamis en régime statique, les effets étant moins contrastés en dynamique, avec cependant une certaine synergie, bien que modeste, dans les mélanges

La synergie observée en propagation est plus spectaculaire; du PS choc C au PS choc C94S6 l'énergie de propagation est multipliée par environ 5 et pour le PS choc C85S15 par un peu facteur voisin de 6 en régime dynamique.

On peut donc conclure que l'intérêt de ces mélanges réside dans leur comportement à l'impact où ces produits présentent d'excellentes capacités tant à la résistance à l'amorçage de fissures que dans la phase de propagation. Les matériaux étudiés ne présentent pas un caractère de modèle puisqu'il n'y a pas eu possibilité de maîtriser les fractions volumiques ou les distances interparticulaires entre renforts. Le comportement de ces mélanges s'interprête néanmoins de façon satisfaisante, au moins au plan semi-quantitatif sur la base des hypothèses de la littérature (Bucknall, Hobbs, Maestrini, Wrotecki) sur les rôles respectifs des deux types de morphologies utilisées.

- 1: J. G. WILLIAMS, M. J. CAWOOD, Polymer Testing, 9, 15 (1990)
- 2: S. Y. HOBBS, Polym. Eng. Sci., 26, 74 (1986)
- 3: C. WROTECKI, Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1987)
- 4: C. MAESTRINI, L. MARTI, H. H. KAUSCH, Polym., 37, 1607 (1996)
- 5: C. MAESTRINI, L. CASTELLANI, M. MERLOTTI, M. VIGHI, Polym., 33, 1557 (1992)

Conclusions générales et perspectives

Le comportement mécanique de mélanges de polymères à matrice Polystyrène renforcé par des élastomères a été examiné en combinant les études de plasticité et de rupture avec les analyses morphologiques à l'état déformé par microscopies électroniques.

Cette étude a dans un premier temps permis d'identifier les caractéristiques de la réponse mécanique de matériaux qui diffèrent par la structure et la taille des renforts (morphologie capsules de petite taille ou morphologie salamis de taille plus élevée). Bien que ces matériaux ne présentent pas de cohérence en terme d'évolution de paramètres microstructuraux comme la fraction volumique et la nature du caoutchouc, la fraction volumique des renforts ou les distances interparticulaires, les résultats obtenus ont pu être interprétés à partir des données de la littérature. Sans ambiguité, les mécanismes de plasticité sont exclusivement le fait de cavitations et de craquelures.

Pour tous les essais statiques (CT, Traction uniaxiale à vitesse imposée, Fluage), le recours à l'extensomètrie vidéo a permis une approche cinétique plus détaillée des paramètres mécaniques, et en particulier a permis une détermination moins ambigue des grandeurs caractéristiques d'amorçage de fissures. Le choc Charpy instrumenté a constitué l'outil complémentaire pour évaluer la réponse des matériaux en conditions d'impact.

Le PS choc à morphologie capsules présente une bonne résistance à l'amorçage, tout en se révélant fragile en traction et en résistance à la propagation de fissure. Au plan microstructural, la forte localisation de la déformation dans des bandes fibrillées qui absorbent les capsules sans capacité d'arrêt conduit à un endommagement interne des craquelures et à la rupture prématurée;

Le PS choc à morphologie salamis résiste moins bien à l'amorçage, mais la microstructure déformée par craquelures est stabilisée en raison de la capacité d'arrêt des particules de salamis, ce qui confère au matériau sa ductilité nettement supérieure et sa bonne capacité à dissiper l'énergie en propagation.

L'évaluation de mélanges à bipopulation de particules, salamis et capsules met en évidence l'effet de synergie important obtenu sur les comportement caractéristiques du à la grandeurs rupture. particulièrement en régime de propagation de fissures en conditions d'impact. Nous attribuons ce résultat principalement à la capacité d'arrêt des particules salamis par un effet géomètrique de stabilisation des craquelures amorcées par les capsules ainsi que l'a proposé Hobbs. Cet effet se combine avec l'amplification de la capacité de genèse des craquelures par les capsules à proximité des grosses particules de salamis comme on peut le déduire des travaux de Wrotecki; ceci se manifeste sur le comportement à l'amorçage de façon plus modeste que l'effet obtenu en propagation.

La préoccupation industrielle pour ce type de produit est d'avoir de bonnes propriétés de tenue au choc, en général évaluées par essais de choc lzod, tout en obtenant un bon aspect de surface. La brillance de surface est bonne avec une morphologie capsules de taille voisine de 300nm, alors qu'avec des salamis de taille supérieure à 1 μ m, cette propriété n'est plus garantie. En fait un mélange à faible de taux de salamis réalise le compromis nécessaire et acceptable entre bon aspect et bonne tenue au choc.

L'analyse du comportement mécanique présentée ici montre par quels mécanismes l'introduction d'un faible pourcentage de salamis permet de répondre au problème sur le plan de la tenue au choc. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en dispersant différents taux de particules de salamis à distribution étroite de taille dans le matériau. Dans ces conditions une modélisation réaliste serait plus envisageable, aussi bien sur les mécanismes d'arrêt des craquelures que sur le stade de nucléation.



RÉSUMÉ

Ce travail constitue une contribution à l'étude du comportement plasticité et rupture de mélanges de polymères à matrice en Polystyrène et renfort de particules composites à base d'élastomère. L'influence de la morphologie et de la taille des particules de renfort a été examinée dans le cas d'inclusions de structure capsule de petite taille (0.3 nm) ou salami de taille plus élevée (>1 mm). L'étude de la rupture statique et dynamique indique que le matériau à morphologie capsules présente une meilleure résistance à l'amorçage que celui à morphologie salami. La situation est inverse pour la résistance à la propagation de fissure. L'association des deux types de particules fait apparaître un effet de synergie important pour le régime de propagation de fissure en impact dès l'introduction de faibles taux de salamis dans un mélange à morphologie capsule. La combinaison des essais de mécanique de la rupture avec l'étude de la plasticité et l'analyse morphologique suggère que cette synergie résulte principalement de la capacité des particules salamis à stabiliser les craquelures amorcées par les capsules.

Mots-clés: Polystyrène choc, comportement Plastique, Mécanique de la rupture, particules d'élastomère, Morphologie.

ABSTRACT

This work is a contribution to the study of the mechanical behaviour of Polystyrene-based high impact blends. The influence of particle morphology and size has been considered in the case of composite elastomer particles which are either small capsules (0.3 nm) or larger salamis (>1 mm). Analysis of the fracture behaviour reveals that blends with capsule morphology have a better resistance to fracture initiation than the blends with salamis, whereas the opposite is observed for the resistance to crack propagation. Combining both types of particles results in synergistic behaviour under impact conditions, resistance to crack propagation being enhanced with the introduction of small amounts of salamis in a capsule blend. Combining fracture analysis with plasticity and morphological observations suggests that this synergistic behaviour comes from the ability of the salami particles to stabilize the crazes initiated by the small capsules.

Keywords: High-impact polystyrene, Plastic behaviour, Fracture mechanic, rubber particles, Morphology.