

Structure moléculaire et résistance des polymères *

par E. H. Andrews

(Département Matériaux, Queen Mary College, Mile End Road, Londres, Angleterre)

Il est apparu qu'il était très difficile d'établir une relation nette entre la résistance et la structure moléculaire des solides. Cet exposé est une revue des efforts réalisés jusqu'à maintenant pour relier ces deux propriétés dans le cas des solides polymères. On y dégage principalement la théorie cinétique de la rupture dans les polymères, basée sur les probabilités de rupture des liaisons, puis les méthodes d'observation directe de la rupture moléculaire par la résonance paramagnétique électronique et les autres techniques, et enfin les théories mécaniques de la rupture. On montre que les développements théoriques récents permettent au moins une synthèse partielle de ces différentes approches et on peut en espérer une description générale et quantitative de la résistance des polymères basée sur leur constitution moléculaire.

I. Introduction

La rupture des solides polymères donne lieu actuellement à une littérature abondante et cette masse d'informations continuera, sans doute, à s'amplifier puisque les polymères ont de plus en plus d'applications technologiques. Naturellement, dans le langage technique, on rassemble sous le mot « résistance » un certain nombre de propriétés, comme la rigidité, la résistance plastique, la résistance à la rupture (traction) et la résistance à la fatigue. Chacune de ces propriétés définit le domaine d'utilisation du solide pour les applications sous contrainte.

Dans cet exposé, nous utiliserons le mot « résistance » pour indiquer la résistance du matériau à la rupture, c'est-à-dire à la création de nouvelles surfaces à l'intérieur de l'échantillon (1). Le point que nous allons envisager est de savoir dans quelle mesure la résistance des solides polymères peut-elle être reliée à, ou déduite de, leur structure moléculaire.

D'après un grand nombre d'observations expérimentales, il est évident que la résistance dans les polymères ne peut être uniquement contrôlée par la structure moléculaire. Pour un polymère donné, de structure moléculaire déterminée, la résistance dépendra généralement de son état morphologique (cristallin ou amorphe), de sa microstructure physique, de la distribution de la masse moléculaire, de la température, de la vitesse d'application de la contrainte, de l'état de contrainte dans l'échantillon, des dimensions de ce dernier, et de l'environnement chimique. Et cette liste des facteurs de variation de la résistance d'un solide est loin d'être exhaustive ! On peut donc se demander si la structure moléculaire a un quelconque rôle caractérisable sur les propriétés de rupture des polymères. Il est certain que ce rôle a été très difficile à définir ou même à constater.

Néanmoins, il est intuitivement évident que la nature des liaisons chimiques dans un solide doit, d'une quelconque façon, influencer ses propriétés de cohésion. Le but de cet exposé est d'explorer comment les liaisons peuvent intervenir et d'expliquer comment les facteurs de variation de la résistance, envisagée plus haut, peuvent en découler.

On a, dans le passé, avancé diverses théories sur la résistance

* Conférence plénière présentée à la 5^e Conférence européenne des plastiques et du caoutchouc, organisée par la Société de Chimie Industrielle, du 12 au 15 juin 1978, à Paris.

mécanique, chaque théorie abordant le sujet d'un point de vue différent. Une approche évidente consiste à relier quantitativement l'énergie d'une molécule de polymère (par exemple des liaisons C - C formant son squelette) et la résistance à la traction du solide. Comme nous le verrons, de telles corrélations ont été mises en évidence expérimentalement. Un raffinement de cette approche consiste à considérer la rupture de liaison comme un processus chimique activé, analogue à la décomposition thermique. Ce qui conduit à ce qui est désigné comme la « théorie cinétique de la rupture », théorie qui rend compte correctement de la dépendance temps/température de la rupture dans les polymères fragiles.

Une troisième approche, à caractère essentiellement expérimental, consiste à utiliser la résonance paramagnétique électronique ou les techniques spectroscopiques infrarouge pour observer directement la rupture des molécules dans les polymères sous contrainte. Le nombre de points de rupture peut être déterminé et on peut évaluer leur contribution à la déformation macroscopique et aux phénomènes de rupture. Une description relativement complexe ressort de telles études ainsi que nous le verrons plus loin.

II. Corrélations directes

On peut facilement calculer la résistance théorique d'un solide par détermination de l'énergie potentielle d'interaction entre ses atomes constitutifs (4). Le résultat est convenablement exprimé par :

$$\sigma_f = \alpha E \quad (1)$$

où σ_f est la contrainte théorique de rupture à la traction, α est une constante dépendante du solide, mais ayant une valeur moyenne de 0,1, et E est le module d'Young du solide.

Dans les matériaux préparés spécialement (par exemple les fibres à graphite et les cristaux à whisker), des valeurs expérimentales de α sont proches de 0,05, en accord à un facteur 2 près avec la résistance théorique. Les solides en masse présentent, cependant, des valeurs de α qui sont typiquement de l'ordre de 10^{-3} ou moins. Ceci est en grande partie attribuable à l'existence dans le solide de tensions concentrées sur les défauts.

Les résistances théoriques à la traction des molécules de polymères peuvent être calculées à partir de l'énergie de rupture des liaisons du squelette, normalisée à l'unité de surface. Mark (5) a calculé des valeurs de 15 000 MN/m² pour la cellulose orientée. Pour une gamme de polymères à groupes latéraux de tailles différentes, les résultats de Vincent (6) suggèrent une gamme de 6 000 à 30 000 MN/m² pour la résistance idéale des solides polymères. Les résistances expérimentales sont 200 fois plus faibles (α vaut $\sim 0,0005$).

Mark (5) a admis que les solides polymériques pouvaient, cependant, se rompre par d'autres processus que la rupture de la chaîne principale. Il a calculé que si cela se produisait par la seule rupture des interactions de Van der Waals (intermoléculaires), la résistance de la cellulose serait entre 900 MN/m² et 270 MN/m² selon que les molécules sont isolées ou non. La résistance à la traction mesurée est d'environ 500 MN/m², laissant supposer, en première approximation, que la rupture des liaisons secondaires contrôle le processus de rupture de ce matériau. Cependant les polymères thermodurcissables, à réseaux moléculaires entièrement covalents ont également des résistances très faibles comparées aux valeurs théoriques, de sorte que cette faible résistance ne peut être attribuée à l'absence de rupture des liaisons primaires.

Vincent (6) a défini la « résistance critique à la traction » pour les polymères comme étant la contrainte de rupture du matériau lors du passage de l'état fragile à l'état ductile (figure 1). Il a trouvé une relation linéaire entre cette quantité et le nombre de liaisons du squelette par unité de surface. Ce nombre a été défini comme :

$$= \frac{\text{Nombre de liaisons/surface}}{\text{masse du motif de répétition}}$$

La relation de Vincent est représentée sur la figure 2, la pente de la droite étant de $3,6 \times 10^{-18}$ MN. Pour que la résistance théorique soit observée, la pente devrait être de 61×10^{-16} MN, soit 150 fois

Une quatrième et plus récente approche est basée sur l'utilisation des théories mécaniques de la rupture pour étudier le comportement à la rupture de la masse, et d'en déduire par une analyse appropriée la contribution de la structure moléculaire. Pour que les théories mécaniques nous donnent une quelconque information sur l'énergie moléculaire, les équations utilisées doivent nécessairement faire intervenir des paramètres moléculaires. Le tout premier énoncé de la mécanique de rupture, la théorie de Griffith (2) contient effectivement un tel paramètre, à savoir l'énergie de surface du solide. Aucune des théories suivantes ne possédait un tel paramètre jusqu'à la publication de notre « théorie généralisée de la mécanique de rupture » de surface (3). Cette théorie emploie le paramètre \mathcal{S}_0 , analogue à l'énergie de surface de Griffith qui est la moitié de l'énergie nécessaire pour rompre d'une unité de surface des liaisons interatomiques dans le plan de rupture. (La fraction 1/2 apparaît parce que \mathcal{S}_0 se rapporte à l'unité de surface dans la zone de la fissure et qu'il apparaît donc ainsi deux telles surfaces pour un seul plan de rupture.)

Les domaines d'études envisagés ci-dessus sont repris plus en détail dans ce qui suit.

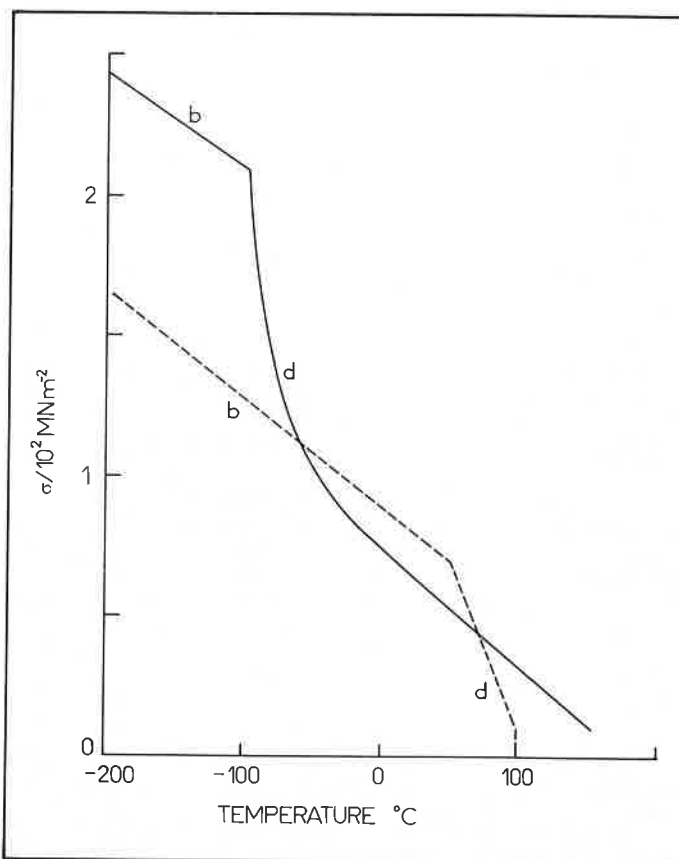


Figure 1. Contrainte de rupture fragile ou limite élastique en fonction de la température pour deux polymères : — polyoxyméthylène, — — polyméthacrylate de méthyle. b : rupture fragile, d : limite élastique. Noter la cassure de chaque courbe à la transition fragile-ductile. (D'après Vincent, réf. 6.)

plus. Ainsi, bien que la section droite de la molécule exerce manifestement une influence sur la fragilité des polymères, la valeur de la résistance macroscopique est apparemment si faible qu'elle conduit à écarter toute intervention directe de la rupture moléculaire.

Naturellement ce paradoxe peut être facilement expliqué en faisant appel à l'existence de défauts générateurs de contraintes qui concentrent la tension appliquée à un tel degré que la résistance théorique est atteinte à leurs extrémités. Cependant, parce que l'on peut

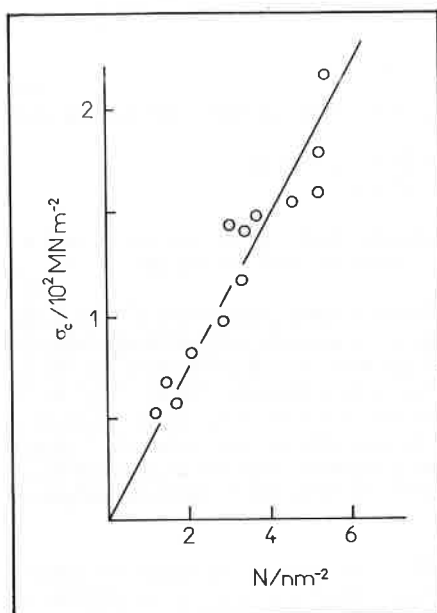


Figure 2. « Contrainte critique » en fonction du nombre N de liaisons du squelette par unité de surface pour 14 polymères. (D'après Vincent, réf. 6.)

expliquer par cet argument n'importe quelle différence entre les résistances théorique et réelle, l'explication est qualitative et n'est pas satisfaisante, car elle n'apporte rien à la compréhension de notre problème. C'est pour cette raison que les idées sur la mécanique de rupture (MR) ont obtenu une diffusion importante. Notre discussion principale sur la MR est reportée en fin d'exposé, mais il peut être utile de l'évoquer dès maintenant.

La MR décrit les conditions de propagation d'une fissure existante. Pour une petite fissure dans un grand échantillon, la longueur de la fissure entre explicitement dans l'expression « d'énergie de rupture », et cela élimine les incertitudes liées à de tels défauts.

« L'énergie de rupture » est définie comme étant l'énergie requise pour créer une unité de surface de la fissure et elle doit être égale à l'énergie fournie par le système quand la fissure se propage. L'énergie fournie est habituellement exprimée en terme de « vitesse de libération d'énergie » $-\partial\mathcal{E}/\partial A$ où \mathcal{E} est l'énergie totale emmagasinée et A est la surface de la fissure (1). L'énergie de rupture que nous appellerons \mathcal{S} , est alors simplement cette valeur de la vitesse de libération de l'énergie (sa valeur critique) à laquelle la fissure se propage :

$$-(\partial\mathcal{E}/\partial A)_{\text{crit}} = \mathcal{S} \quad (\text{II})$$

La vitesse de libération de l'énergie peut être calculée, à tout instant, à partir des contraintes des déformations appliquées et de la géométrie de l'échantillon (y compris la longueur de la fissure), ainsi \mathcal{S} peut être mesurée. Si le matériau est parfaitement élastique, et si la propagation de la fissure est quasi statique, le paramètre de résistance \mathcal{S} doit alors être identique à l'énergie superficielle (définie comme la moitié de l'énergie pour rompre les liaisons interatomiques de l'unité de surface). C'était le critère original de Griffith concernant la rupture des solides cassants.

La plupart des solides ne sont cependant pas parfaitement élastiques et \mathcal{S} dépasse de beaucoup l'énergie de rupture des liaisons \mathcal{S}_0 . L'énergie en excès est dissipée dans des déformations plastiques ou viscoélastiques. Des chercheurs (7, 8, 9) ont récemment démontré que certains solides polymères peuvent être cassés aux conditions de $\mathcal{S} \sim \mathcal{S}_0$. Les élastomères réticulés deviennent de plus en plus élastiques quand la température s'élève et quand on diminue la vitesse d'application de la contrainte. Dans des conditions suffisamment extrêmes, on atteint une valeur \mathcal{S}_0 limite de \mathcal{S} , qui est indépendante des modifications ultérieures de vitesse et de température, et elle reflète la résistance du réseau moléculaire en l'absence des processus de pertes viscoélastiques. Cette valeur se situe typiquement entre 20 et 100 J/m².

Ces chiffres sont naturellement très élevés, comparés aux énergies physicochimiques superficielles (20-100 mJ/m²), mais on doit se rappeler que ces dernières ne reflètent que les interactions secondaires entre les atomes alors que \mathcal{S}_0 englobe la rupture des liaisons primaires. Cependant cela ne rend pas totalement compte de la grandeur de \mathcal{S}_0 puisque même des molécules de polymère entièrement alignées et disposées de façon parfaitement compacte ne demanderaient qu'entre 1 et 10 J/m² pour rompre les liaisons du squelette C - C.

La réponse à cette anomalie a été fournie par Lake et Thomas (10) qui ont remarqué que dans un réseau tridimensionnel, une liaison C - C ne pouvait être rompue que si toutes les liaisons de cette chaîne particulière (c'est-à-dire toutes les liaisons entre deux nœuds de réseau) étaient déformées à la limite de la rupture. Quand une liaison se rompt, l'énergie emmagasinée dans le reste de la chaîne est dissipée de façon irréversible. Ils ont ainsi proposé que dans des systèmes élastomères réticulés \mathcal{S}_0 soit donné par l'énergie nécessaire pour amener la chaîne entière des liaisons C - C au point de rupture, normalisé à l'unité de surface de la rupture. Leur formule théorique est

$$\mathcal{S}_0 = \left(\frac{3}{32}\right)^{1/2} \gamma l U N n^{3/2} \quad (\text{III})$$

où γ est un facteur relatif à la liberté de rotation autour des liaisons C - C,

l , la longueur d'une unité monomère,

U , l'énergie de rupture d'une liaison C - C,

N , le nombre de chaînes du réseau par unité de volume,

n , le nombre d'unités monomère dans la chaîne.

Un très bon accord a été obtenu entre cette théorie et les valeurs limites de \mathcal{S}_0 , déterminées expérimentalement pour une gamme de polymères réticulés, à des températures supérieures à leurs températures de transition vitreuse (7-9). Ainsi, dans les conditions de perte nulle d'énergie mécanique, on peut dire que la résistance des polymères est prévisible d'après leur structure moléculaire.

Bien que l'on n'ait pas contrôlé cette théorie, il est tout à fait possible qu'une équation de la forme III puisse expliquer la relation de Vincent (figure 2). Bien qu'il ait considéré des polymères au-dessous de T_v , on peut appliquer de semblables considérations à la résistance limite des assemblages moléculaires plastiquement déformables, avec des enchevêtrements au lieu des réticulations de la théorie de Lake-Thomas. Par analogie avec l'équation III, \mathcal{S}_0 serait alors régi par N , le nombre de chaînes du réseau par unité de volume et donc par le nombre de liaisons traversant le plan de rupture par unité de surface dans le solide plastiquement orienté avant la rupture.

Finalement, cette approche de la résistance théorique des polymères solides est applicable, non seulement aux réseaux moléculaires aux températures élevées et à faible vitesse de déformation, mais aussi aux grands monocristaux, presque parfaits, qui peuvent être obtenus par polymérisation à l'état solide (PES). Quelques monomères seulement permettent la PES tout en préservant l'intégrité des grands échantillons, c'est le cas de certains poly-diacétylènes. Baughman et al. (11) ont observé, dans ces cristaux, des valeurs de α aussi élevées que 0,04 quand ils sont éprouvés dans la direction de l'axe moléculaire. On attribue cette approche de la résistance théorique à l'absence de défauts, aux parfaits alignements et continuité des molécules dans le monocristal et à l'absence de déformations inélastiques pour la traction axe-chaîne.

En résumé, il est cependant possible, dans certaines conditions, d'observer des résistances dans les solides polymères qui s'approchent de celles directement prévisibles à partir de la structure moléculaire et des énergies de liaison. Les conditions requises sont :

- absence de processus de déformation inélastique,
- et soit une absence de défauts ou d'imperfections structurales qui concentrent la contrainte, soit l'utilisation d'une approche de la rupture qui élimine la dimension du défaut en tant que variable inconnue.

A moins de satisfaire simultanément à ces deux conditions, la représentation est confuse d'abord à cause des défauts qui réduisent la résistance et, ensuite, par les processus de perte mécanique qui augmentent la résistance à la propagation des fissures.

III. Théorie cinétique de la rupture

Jusqu'ici nous avons envisagé l'énergie U de rupture de la liaison comme une quantité constante, indépendante de la vitesse d'application de la contrainte et de la température. La théorie cinétique de la rupture est bâtie autour du concept que la rupture des liaisons est un processus activé analogue à la dissociation thermique. L'énergie U de rupture mécanique des liaisons devient cet apport d'énergie externe qui, avec l'énergie thermique des atomes, produit un nombre significatif de processus de rupture de liaisons. U devient ainsi une quantité variable, fonction de la température et de la fréquence des ruptures de liaisons (qui à son tour peut être reliée à la vitesse de propagation d'une fissure ou à la durée de vie d'un échantillon sous charge).

La figure 3 nous aide à le comprendre plus facilement. L'état A représente une liaison interatomique non rompue et l'état B la même liaison rompue. On doit fournir une énergie d'activation ΔG_{AB} pour obtenir le passage $A \rightarrow B$. Le taux final de rupture des liaisons est donné par :

$$v = v_0 \{ [A] \exp(-\Delta G_{AB}/kT) - [B] \exp(-\Delta G_{BA}/kT) \} \quad (IV)$$

où v_0 est proportionnel à la température thermodynamique T , k est la constante de Boltzmann, et

$[A]$, $[B]$ sont les concentrations des espèces dans les états A et B respectifs.

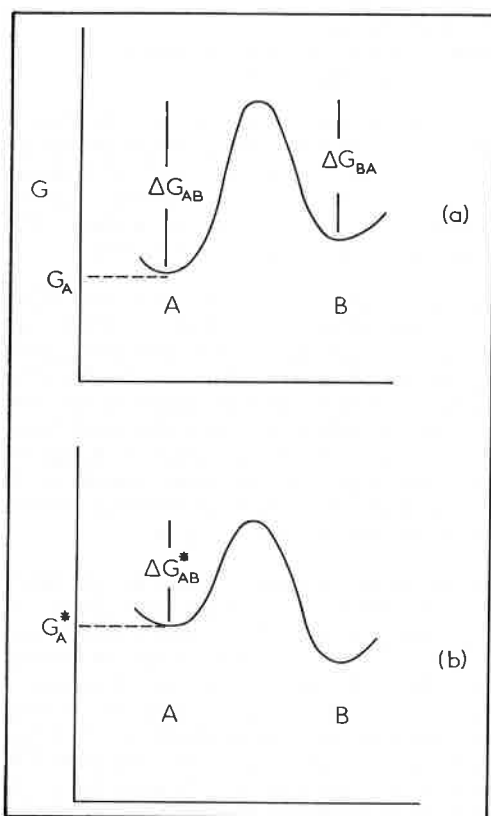


Figure 3. Diagrammes d'énergie libre pour la rupture activée d'une liaison interatomique. A est l'état intact et B l'état rompu de la liaison. a : au repos, b : sous tension.

Évidemment, aussi longtemps que le matériau est au repos, l'énergie libre G_B de l'état B dépasse celui de l'état A et il ne se produira pas de rupture des liaisons. Si maintenant l'énergie de déformation est emmagasinée dans le matériau par application d'une contrainte, et si l'énergie peut être libérée par rupture de la liaison, c'est-à-dire par le processus $A \rightarrow B$, l'énergie d'activation effective ΔG_{AB} sera réduite de la quantité correspondante (voir la figure 3b) :

$$\Delta G_{AB}^* = \Delta G_{AB} - \beta\sigma \quad (V)$$

où ΔG_{AB}^* et ΔG_{AB} se rapportent respectivement aux liaisons sous contrainte et au repos,

σ est la contrainte appliquée sur la liaison, et β est le « volume d'activation ».

Il faut une contrainte minimale avant que la réaction $A \rightarrow B$ ne puisse être amorcée, cette contrainte étant donnée par

$$\sigma_0 = (G_B - G_A)/\beta \quad (VI)$$

c'est-à-dire que c'est la contrainte exigée pour rendre G_A^* égal à G_B . Comme la contrainte continue à augmenter, G_{AB}^* diminue progressivement jusqu'à ce que la réaction $A \rightarrow B$ prédomine. En fin de compte, l'énergie libre due à la contrainte G_A^* de l'état A, se rapprochera de l'énergie libre de l'état activé et la rupture de liaison se produira par action mécanique directe sans l'aide de l'apport thermique. (Cette condition n'est jamais atteinte avec précision car la fréquence des processus activés thermiquement augmente simultanément).

Ainsi, en résumé, l'énergie U de rupture mécanique de liaison, considérée jusqu'à maintenant comme une constante est, en fait, une quantité variable possédant des valeurs limites inférieure et supérieure :

$$(G_B - G_A) < U < \Delta G_{AB} \quad (VII)$$

Entre ces limites, une rupture globale des liaisons peut arriver lors de l'application d'une contrainte, mais à une vitesse contrôlée par la température. La résistance mécanique d'un solide parfaitement élastique devrait donc dépendre du temps et de la température dans les limites définies par l'équation VII. Ces théories peuvent être aussi bien appliquées au déclenchement de la rupture ou à la propagation d'une fissure par rupture cumulative des liaisons à son extrémité.

La dépendance de la résistance des polymères rigides avec le temps et la température est bien connue. Si le temps de formation de la fissure t_f est mesuré en fonction de la contrainte et de la température, et si t_f est inversement proportionnel à la fréquence v de rupture des liaisons, il s'ensuit que :

$$\ln t_f = C + \frac{\Delta G_{AB} - \beta\sigma}{kT} \quad (VIII)$$

où C est une constante.

et la vitesse de réaction inverse ($B \rightarrow A$) est supposée négligeable.

La courbe de $\ln t_f$ en fonction de σ/T donne alors à la fois β et ΔG_{AB} . Zhurkov et Tomashevsky (12) ont obtenu des valeurs de ΔG_{AB} pour une gamme de polymères et ils ont trouvé un bon accord avec les énergies d'activation de la dissociation thermique du matériau en question.

Polymères	ΔG_{AB} (kcal/mole)	ΔG (thermique)
PVC	35	32
Polystyrène	54	55
PMMA	54	52-53
Polypropylène	56	55-58
Teflon	75	76-80
Nylon 6	45	43

La faiblesse de la théorie cinétique vient de ses limites en ce qui concerne la rupture fragile (elle ne tient pas compte des processus de perte) et de son impossibilité à considérer explicitement la phase de propagation de la rupture. Nous verrons plus loin comment les concepts de la théorie cinétique peuvent être combinés avec la théorie mécanique de rupture pour obtenir une formulation très cohérente de la théorie de rupture.

IV. Observation de la rupture moléculaire dans les polymères

Nous nous sommes référés, ci-dessus, au calcul de Mark qui avait, superficiellement, suggéré que les solides polymères ne cédaient que

par rupture des liaisons de Van der Waals. Ce qui n'est pas le cas et c'est démontré largement par les études de résonance électronique du

spin des polymères sous contrainte. Si une chaîne à liaison covalente casse, un doublet de radicaux libres est créé aux extrémités de rupture et ceux-ci sont capables d'absorber de l'énergie électromagnétique (microonde) lorsqu'ils sont placés dans le champs magnétique élevé d'un spectromètre de ESR.

En pratique, les radicaux primaires (« spins » non appariés) disparaissent très rapidement, et se transforment soit en radicaux secondaires plus stables, soit en radicaux peroxydes par combinaison avec l'oxygène. Néanmoins, la production de radicaux libres quels qu'ils soient dans un polymère sous contrainte est le signe d'une rupture de la chaîne principale.

Ce sujet a été largement passé en revue dans de récentes publications (13, 14), et nous ne mentionnerons ici que les conclusions générales.

Bien que la spectrométrie de ESR est le principal outil d'observation de la rupture moléculaire, la spectroscopie IR a également fait ses preuves. Des spécialistes russes ont signalé deux expériences distinctes. La première (15) consiste à utiliser les pics d'absorption IR pour mesurer directement la concentration des groupes moléculaires terminaux avant et, après avoir mis sous charge, réalisant une mesure absolue des processus de rupture. Le tableau suivant en donne un exemple pour le polyéthylène :

Fréquence du pic IR (cm ⁻¹)	Groupe terminal	Concentration × 10 ⁻¹⁸ . cm ⁻³	
		avant charge	après charge
910	RHC = CH ₂	18,8	25,6
1 379	R - CH ₃	40,0	60,0
1 710	RCOOH	2,2	3,4
1 735	RCOH	13,4	20,6
	Total	74,4	109,6

L'augmentation de 35 × 10¹⁸ groupes/cm³ est supposée être égale à deux fois le nombre de ruptures de chaîne. Ce nombre paraît être de un à deux ordres de grandeur plus élevés que le nombre correspondant de radicaux libres observés en ESR ; toutefois du fait de la disparition rapide des radicaux libres au-dessus de T_v, ce n'est pas entièrement surprenant.

La deuxième utilisation de la spectroscopie IR (16) permet d'évaluer la répartition de la contrainte sur les liaisons primaires, à partir des faibles déplacements des pics d'absorption résultant de la contrainte. Une telle expérience montre de manière typique qu'une faible proportion des liaisons subit une contrainte beaucoup plus forte que la contrainte nominale moyenne. Il existe une contrainte critique au-dessus de laquelle la population des liaisons est nulle et cette

V. Mécanique de rupture et structure moléculaire

La mécanique de rupture traite des conditions nécessaires pour qu'une fissure existante puisse se propager dans le solide. Il existe une variété de théories de la mécanique de rupture, mais elles utilisent toutes un paramètre qui est supposé atteindre une valeur critique pour que la croissance de la fissure se produise. Les théories associent ce paramètre à des quantités mesurables (par exemple, la contrainte appliquée et la longueur de la fissure) de façon que l'on puisse déterminer sa valeur critique à partir des valeurs de la contrainte, de la déformation, de la longueur de la fissure, etc., pour lesquelles on observe la propagation de la fissure. Selon la théorie utilisée, le paramètre en question peut être le facteur (K) de l'intensité de la contrainte, la vitesse de libération de l'énergie (G), l'intégral du profil de Rice (J), ou la dislocation (δ) conduisant à la fissure. La résistance du solide est alors caractérisée d'une manière acceptable par les valeurs critiques de tels paramètres (K_c, G_c, J_c, δ_c).

La plupart des théories de la mécanique de rupture ne contient cependant pas de références explicites aux propriétés physiques du

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

viscoélastique et plastique dans l'échantillon. La théorie généralisée montre que :

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_0 \Phi(\dot{c}, T, \varepsilon_0) \quad (\text{IX})$$

où \mathcal{S}_0 est l'énergie superficielle (définie comme l'énergie nécessaire pour casser les liaisons interatomiques d'une unité de surface du plan de rupture), et Φ , une fonction de perte dont la valeur dépend du matériau, de la vitesse de propagation de la fissure, de la température et de l'état global de déformation dans le corps. Ainsi \mathcal{S} n'est pas exactement égale à la somme de \mathcal{S}_0 et de l'énergie perdue, mais il dépend de \mathcal{S}_0 de manière multiplicative.

La fonction de perte Φ se réduit à l'unité pour un solide parfaitement élastique et, si non, elle est donnée par la théorie sous une forme explicite, impliquant la distribution de l'énergie de déformation dans l'échantillon et les caractéristiques de perte d'énergie du solide (voir la référence 3).

L'une des vérifications les plus directes de la théorie s'est révélée être l'étude de la rupture d'adhésion où la « fissure » se propage le long de l'interface entre deux solides plutôt que d'une façon cohésive dans un seul solide. En utilisant l'équation IX et une série d'assemblages adhésifs comprenant du caoutchouc SBR lié à des substrats plastiques. Andrews et Kinloch (8, 18) ont pu déterminer des valeurs de \mathcal{S}_0 qui correspondent de très près au travail thermodynamique de l'adhésion, W_A , calculé d'une façon entièrement indépendante. Puisque W_A est par définition l'énergie pour briser les liaisons secondaires interatomiques d'une unité de surface de l'interface, la théorie a été clairement justifiée. Quand on introduit des liaisons primaires dans l'interface, ils ont trouvé que $\mathcal{S}_0 \gg W_A$, mais \mathcal{S}_0 pouvait encore être expliqué comme étant l'énergie réellement nécessaire pour briser les liaisons traversant le plan de rupture.

Andrews et Fukahori (19) ont appliqué l'équation IX à la rupture d'une série de polymères très déformables (caoutchouc styrène-butadiène, caoutchouc éthylène-propylène, polyéthylène basse densité et PVC plastifié). En mesurant \mathcal{S} directement à partir des expériences de propagation des fissures et en calculant Φ à partir de la mesure de distribution des déformations autour des fissures, ils ont trouvé que l'équation IX décrivait correctement les valeurs obtenues à des vitesses de déformation différentes. Ils en ont déduit des valeurs de \mathcal{S}_0 et ont trouvé qu'elles correspondaient de très près aux énergies minimales de rupture obtenues par d'autres méthodes à haute température et faibles vitesses (c'est-à-dire aux conditions de comportement élastique quand les pertes tendent vers zéro). Les valeurs de \mathcal{S}_0 sont également bien en accord avec les calculs théoriques basés sur l'idée que pour conduire à la rupture, une chaîne entière du réseau (c'est-à-dire entre les nœuds) doit être activée avant qu'une seule liaison C - C de cette chaîne ne se rompe.

Puisque \mathcal{S} peut être exprimé simplement en terme de contraintes appliquées et de géométrie de l'échantillon, il est évident que l'équation IX établit un lien direct entre la résistance macroscopique

et \mathcal{S}_0 , qui est un paramètre d'interaction moléculaire. On admet que \mathcal{S}_0 n'est pas simplement l'énergie superficielle de la chimie physique, excepté dans le cas particulier d'un interface à liaisons secondaires. Cependant, \mathcal{S}_0 est contrôlé exclusivement par la structure moléculaire et supramoléculaire et est normalement proportionnel à l'énergie de dissociation des liaisons C - C.

En définitif, il est maintenant possible, pour la première fois, de combiner la théorie cinétique avec la mécanique de rupture par l'intermédiaire du paramètre \mathcal{S}_0 . En nous reportant à l'équation VII, nous voyons que l'énergie qui doit être apportée mécaniquement pour casser les liaisons n'est pas exprimée par une seule valeur mais se situe entre des limites, sa valeur réelle étant fonction de la vitesse et de la température selon la théorie cinétique. Ainsi nous pouvons écrire :

$$\mathcal{S}_0 = \mathcal{S}_0(v, T) \quad (\text{X})$$

et, en première approximation, que \mathcal{S}_0 doit être proportionnel à l'énergie U de dissociation des liaisons :

$$\mathcal{S}_0 = \alpha U = \alpha[\Delta G_{AB} - kT \ln(v_0/v)] \quad (\text{XI})$$

où ΔG_{AB} est l'énergie d'activation de rupture des liaisons en l'absence de contrainte,

et v , la fréquence de rupture des liaisons ; \mathcal{S}_0 est alors proportionnel à la vitesse c de propagation des fissures. Les limites dans lesquelles l'équation XI est valable sont, naturellement, celles données par l'équation VII.

L'équation complète de la résistance macroscopique à la rupture \mathcal{S} est obtenue en substituant XI à IX. Ainsi :

$$\mathcal{S} = \alpha[\Delta G_{AB} - kT \ln(v_0/v)]\Phi(\dot{c}, T, \varepsilon_0) \quad (\text{XII})$$

Cette équation présente une double dépendance vis-à-vis de la vitesse et de la température, c'est-à-dire qu'elle fait intervenir la théorie cinétique pour la première parenthèse et la fonction de perte pour la seconde. Tant que le comportement est élastique, la dépendance vitesse/température observée découlera du terme de la théorie cinétique. Ces conditions seront susceptibles de s'appliquer pour de très faibles vitesses de propagation des fissures, pour des contraintes et déformations appliquées faibles ($\varepsilon_0 \rightarrow 0$) et à des températures soit beaucoup plus basses ou beaucoup plus élevées que la T_g du polymère. Dans des conditions de croissance rapide des fissures, de contraintes appliquées élevées et de températures intermédiaires, le terme de perte domine généralement le terme vitesse/température de la résistance.

La variation réelle de \mathcal{S}_0 avec la structure moléculaire d'un polymère à l'autre n'a pas encore été étudiée dans le détail. Cependant, puisque la valeur de U pour les liaisons C - C ou C - O du squelette ne varie pas exagérément d'un polymère à l'autre, il est évident que \mathcal{S}_0 sera contrôlé par deux facteurs de structure moléculaire, à savoir :

- i) la surface effective de la section droite des molécules, donnant lieu à la relation de Vincent, et
- ii) le nombre de liaisons du squelette entre les nœuds de réticulation ou les enchevêtrements, donnant lieu à une contribution du réseau à \mathcal{S}_0 selon la théorie de Lake et Thomas (10).

VI. Conclusion et bibliographie

Bien qu'aucune description mathématique ne puisse recouvrir tous les phénomènes de rupture, on commence, à un degré satisfaisant, à en voir émerger l'ensemble. C'est le résultat de la synthèse de plusieurs approches différentes qui tentent d'expliquer et de décrire la rupture dans les polymères. Il est maintenant possible de dire que nous possédons les outils théoriques nécessaires pour relier quantitativement la résistance des solides polymères et leurs structures moléculaire et supramoléculaire.

Bibliographie

- (1) E. H. Andrews, *Fracture in Polymers*, Oliver and Boyd, 1968, p. 37.
- (2) A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. (Lond.)*, 1920, **A221**, 163.
- (3) E. H. Andrews, *J. Mater. Sci.*, 1974, **9**, 887.
- (4) A. H. Cottrell, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, 1964, **A282**, 2.
- (5) H. Mark, *Cellulose and its Derivatives*, ed. E. Ott, Interscience, 1943, 1001.
- (6) P. I. Vincent, *Polymer*, 1972, **13**, 558.
- (7) G. J. Lake et P. B. Lindley, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, **9**, 1233.

- (8) E. H. Andrews et A. J. Kinloch, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, 1973, **A332**, 385.
- (9) A. Ahagon et A. N. Gent, *J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.)*, 1975, **13**, 1903.
- (10) G. J. Lake et A. G. Thomas, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, 1967, **A300**, 108.
- (11) R. H. Baughman, H. Gleiter et N. Sendfeld, *J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.)*, 1975, **13**, 1871.
- (12) S. N. Zhurkov et E. E. Tomashevsky, *Physical Basis of Yield and Fracture*, Inst. of Physics, London, 1966, 200.
- (13) H. H. Kausch et K. L. De Vries, *Int. J. of Fracture*, 1975, **11**, 727.
- (14) E. H. Andrews et P. E. Reed, *Advances in Polym. Sci.*, 1978, **27**.
- (15) S. N. Zhurkov et V. E. Korsukov, *J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.)*, 1974, **12**, 385.
- (16) S. N. Zhurkov, V. I. Vettegren, V. E. Korsukov et I. I. Novak, *Proc. 2nd Int. Conf. on Fracture*, Chapman and Hall, London, 1969, 545.
- (17) S. N. Zhurkov, V. S. Kuksenko et A. I. Slutsker, *Ibid.*, 531.
- (18) E. H. Andrews et A. J. Kinloch, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, 1973, **A332**, 401.
- (19) E. H. Andrews et Y. Fukahori, *J. Mater. Sci.*, 1977, **12**, 1307.