

# Endommagement et rupture des polymères amorphes résistant au choc

## Une vue basée sur la mécanique des milieux continus

Robert Schirrer et Christophe Fond

Les propriétés mécaniques des polymères constituent un sujet extrêmement vaste. Cet exposé est donc un simple guide dans le dédale des mécanismes d'endommagement restreint aux polymères choc amorphes. Les polymères choc amorphes industriels sont quasiment toujours des assemblages plus ou moins complexes de plusieurs phases très différentes les unes des autres, à des échelles largement supérieures à la macromolécule. Les bonnes propriétés finales découlent alors de mécanismes de synergie entre ces phases, beaucoup plus que de mécanismes moléculaires individuels. Les explications données pour le renforcement des polymères amorphes peuvent également s'appliquer aux semi-cristallins, soit parce qu'on y ajoute des nodules élastomères, soit parce qu'à la température d'usage, la phase amorphe est au-dessus de sa transition vitreuse et joue le rôle de renfort.

Nous n'avons donc pas cherché à donner une vision moléculaire des mécanismes d'endommagement. En effet, la plupart des mécanismes s'expliquent assez bien à partir de considérations de mécanique des milieux continus appliquées à l'échelle de la microstructure des polymères choc. Les mécanismes moléculaires sont bien entendu présents de manière sous-jacente : le choix de tel ou tel élastomère comme charge du polymère vitreux fragile se fera en fonction de propriétés bien définies de l'élastomère (tension de surface, élongation maximale, souplesse...) qui seront obtenues par le chimiste *via* une structure moléculaire bien choisie. Mais cette structure moléculaire n'intervient dans les bonnes propriétés d'endommagement que de manière indirecte à travers un aspect du comportement mécanique tels le module d'élasticité ou l'extensibilité maximale par exemple (figure 1). Ainsi, le mécanicien peut s'affranchir de remonter à l'échelle moléculaire, ce qui permet de résoudre un grand nombre de problèmes impossibles à traiter à cette échelle.

On trouvera souvent l'expression « polymères à usage structural » ci-après. Contrairement au sens habituel du chimiste, le mot « structural » n'a pas ici de rapport avec la structure chimique du polymère, mais avec l'usage qui en est fait en tant que matériau, à savoir construire un objet qui

devra avoir des qualités de résistance mécanique. Pour le concepteur d'une pièce à usage mécanique, la première question qui se pose est le choix du matériau qu'il va utiliser pour construire l'objet. Si l'on considère très schématiquement les avantages et les inconvénients des polymères pour un usage structural, on peut montrer qu'ils sont souvent excellents si l'on regarde le rapport « propriétés/masse spécifique », mais on peut aussi montrer qu'ils sont assez médiocres en valeur absolue comparativement aux autres matériaux.

La microstructure des polymères à usage structural est souvent très compliquée, mal définie et multi-échelle. Cela va du copolymère à blocs aux mélanges divers en passant par les semi-cristallins. L'un de ces cas de figure nous intéresse particulièrement : celui des mélanges d'une matrice rigide amorphe et d'un élastomère qui y est incorporé sous forme d'une phase de forme géométrique bien définie. La clé de tels assemblages dont des exemples sont donnés ci-après réside dans le contraste élevé de leurs propriétés de raideur, qui peut conduire à un comportement mécanique tenace. Rappelons que la ténacité est la capacité d'un matériau à se rompre en consommant beaucoup d'énergie et après une déformation irréversible importante. On est donc amené à étudier le comportement des polymères vitreux, des élastomères, et enfin de leur mélange.

### Propriétés mécaniques et microstructures macromoléculaires

L'image mécanique macromoléculaire très simplifiée que l'on peut se faire des propriétés de déformation d'un **amorphe vitreux** est celle d'un assemblage de longues molécules ayant entre elles des enchevêtrements topologiques (nœuds) et de fortes interactions de « frottement » en cas de mouvement (van der Waals) ; ce sont surtout ces interactions de « frottement » entre molécules qui assurent la cohésion et font que l'ensemble est un solide. Ce qui est important est que ces propriétés sont très dépendantes de la température et qu'elles disparaissent à température élevée. Le thermo-

plastique est dit « vitreux » quand la température d'utilisation est en dessous de  $T_g$  et que ces deux propriétés sont actives. Le module d'élasticité est élevé, le seuil de plasticité aussi, la déformation à la rupture est faible.

L'image d'un **amorphe élastomère** est celle d'un assemblage de longues molécules ayant entre elles des enchevêtrements topologiques

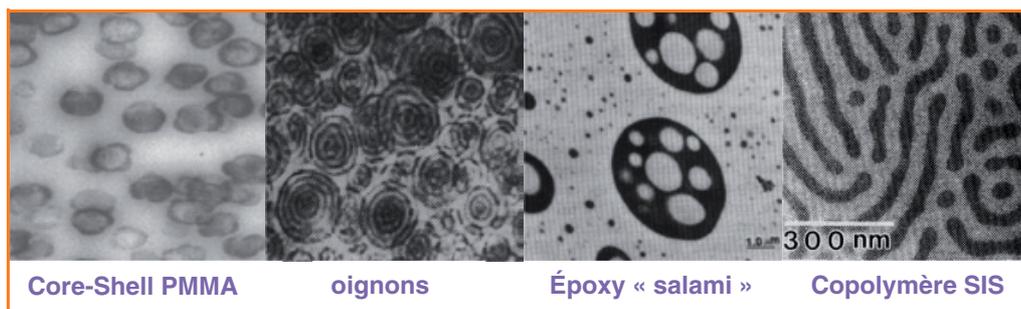


Figure 1 - Exemples de microstructures optimisées pour les propriétés mécaniques.

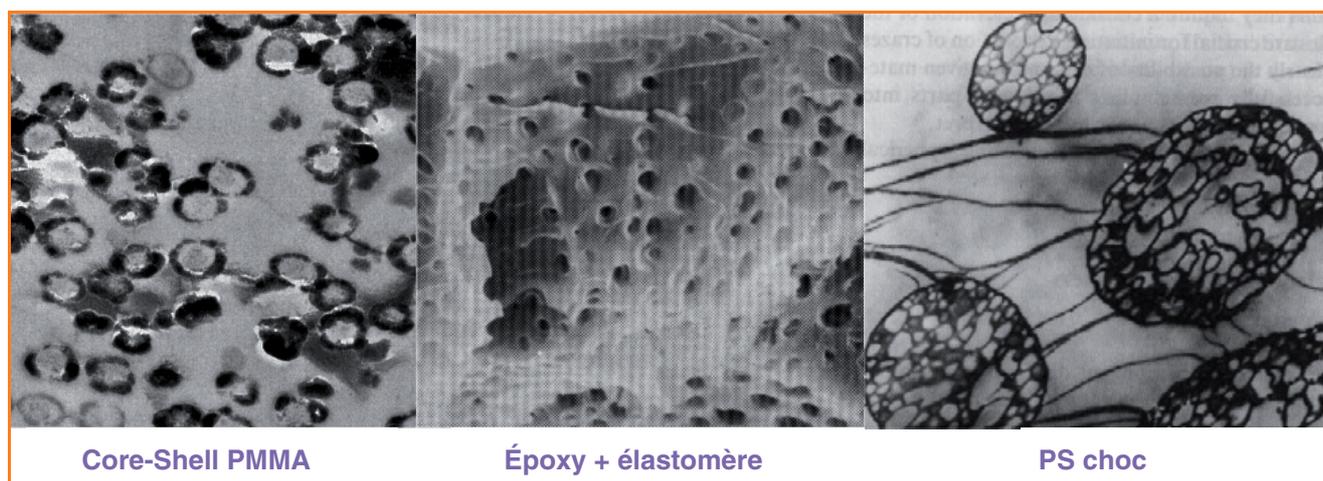


Figure 2 - Exemple d'endommagement de microstructures classiques.

ou des jonctions chimiques et de faibles interactions de frottement en cas de mouvement. Seuls les nœuds topologiques ou chimiques assurent la cohésion et font que l'ensemble est un solide. En général, tout polymère amorphe vitreux est un élastomère quand la température d'utilisation est supérieure à  $T_g$ . Le module d'élasticité est faible, la déformation à la rupture est très grande. Si les nœuds sont des jonctions chimiques, ils sont irréversibles et l'élastomère conserve ses propriétés mécaniques jusqu'à sa température de destruction par combustion. Si les nœuds sont topologiques, ils vont s'ouvrir à haute température, et du point de vue de la mécanique, l'élastomère devient un liquide visqueux.

### Endommagement mécanique

La notion d'endommagement d'un matériau doit nécessairement se référer à une propriété du matériau en quantifiant la dégradation de celle-ci en fonction de l'histoire du matériau. Le plus souvent, ce terme d'endommagement est associé aux propriétés mécaniques et dans la majorité des cas, on parle de la dégradation du module d'élasticité par la formation de cavités ou discontinuités dans le matériau (figure 2). Si des cavités se forment, la contrainte n'est transmise que par une partie de la section mise sous charge. On peut alors définir simplement le nouveau module d'élasticité comme étant lié à la projection des défauts sur une section de surface normale à la contrainte. Évidemment, cette définition historique simple a été considérablement améliorée ultérieurement. On examinera les divers mécanismes d'endommagement des polymères amorphes homogènes.

Lorsque des nodules d'élastomère beaucoup moins rigide que la matrice sont ajoutés à un vitreux pour le renforcer, ils agissent essentiellement comme un « écran à cisaillement » (figure 3). En effet, le module de compressibilité volumique du caoutchouc est du même ordre de grandeur que celui de la matrice alors que son module de cisaillement est quasiment nul par rapport à celui de la matrice. Or l'interface entre matrice et nodule assure la continuité des déplacements et les contraintes sont égales au produit des déformations par les modules. Il en résulte que si le tenseur de déformation dans la matrice est complet (avec une partie déviatorique\* et une partie hydrostatique),

seule la partie hydrostatique créera des contraintes dans le nodule en caoutchouc car seul le module de compressibilité volumique est non nul. Dans ces conditions, le seul endommagement que le nodule peut subir est une cavitation. Au moment où le nodule « cavite », il relâche la composante hydrostatique des déformations dans la matrice en libérant le volume nécessaire pour cela. En conséquence, le champ de contraintes autour du nodule dans la matrice est considérablement modifié, puis les interactions entre les nodules vont piloter la diffusion de l'endommagement qui envahira progressivement l'échantillon.

- Si le seuil de cavitation est inférieur au seuil de plasticité, la matrice sera encore dans son régime élastique quand les nodules caviteront. Il en résultera un blanchiment précoce du matériau, peu de plasticité de la matrice, donc peu d'énergie consommée durant l'endommagement.
- Si le seuil de cavitation est supérieur au seuil de plasticité, la contrainte de cavitation ne sera jamais atteinte dans les nodules, les nodules en interagissant vont faire diffuser le mécanisme de plasticité de la matrice, et l'endommagement sera très consommateur d'énergie. On aura alors un polymère dissipatif, sauf en sommet de fissure : comme il n'y a pas de cavitation, les champs de contraintes triaxiales ayant une forte composante dilatationnelle ne pourront être relâchés par la cavitation.
- Si le seuil de cavitation est égal au seuil de plasticité, alors le cas est idéal : la diffusion de la plasticité donnera la ténacité

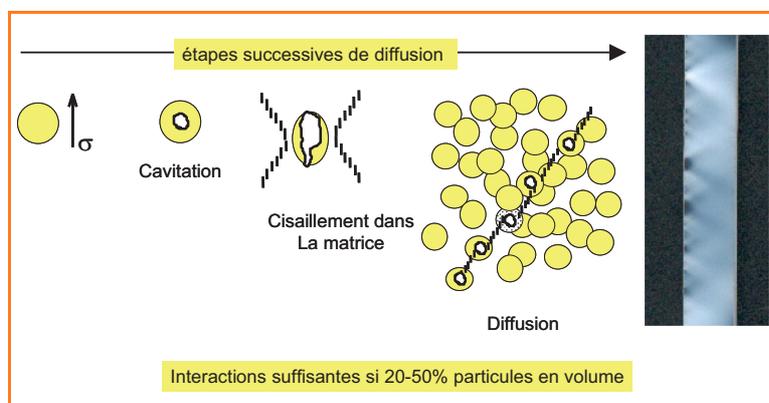


Figure 3 - Mécanisme de cavitation pour des nodules élastomères dans une matrice rigide.

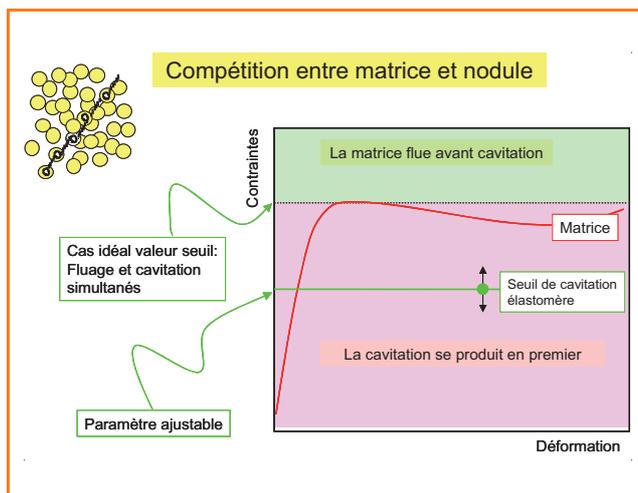


Figure 4 - La compétition entre cavitation et cisaillement en fonction du seuil de cavitation de l'élastomère.

et la diffusion de la cavitation des nodules permettra le relâchement des contraintes hydrostatiques en sommet de fissure (figure 4).

Si on se limite au comportement mécanique d'endommagement et de rupture d'un polymère choc assez simple, c'est-à-dire composé d'une matrice rigide et d'une charge de particules d'élastomère qui cavitent, on peut résumer le comportement avec le schéma suivant : à très basse température (ou très haute vitesse de déformation), l'élastomère est passé en dessous de sa transition vitreuse et ne joue plus son rôle normal de renforçant. Au-dessus de ce seuil, l'élastomère aura les bonnes propriétés caoutchoutiques, et celles-ci seront assez invariantes dans une large gamme de températures par définition même d'un élastomère. On peut alors distinguer trois cas (figure 5).

À assez basse température (ou assez haute vitesse de déformation), le seuil de plasticité de la matrice est très élevé. Les contraintes que la matrice peut transmettre aux nodules élastomères sont très élevées et ils vont caviter bien avant que la matrice n'entre en plasticité. Le matériau sera globalement très rigide, peu déformable avant endommagement intensif par cavitation. La cavitation envahira rapidement le matériau et la rupture suivra en se localisant à un point faible, la déformation globale moyenne restant assez faible. L'énergie dissipée n'est pas très grande, car peu de plasticité de la matrice aura eu lieu. Le matériau va rapidement blanchir et s'opacifier à cause des propriétés de diffusion de la lumière des cavités dans l'élastomère.

À très haute température (ou très basse vitesse de déformation), le seuil de plasticité de la matrice est très bas. Les contraintes qui peuvent être transmises aux nodules sont donc faibles et seront incapables de les faire caviter. Le matériau sera assez facilement déformable par plasticité de la matrice sans cavitation. L'énergie dissipée sera importante grâce à la plasticité de la matrice. Par contre, l'absence de cavitation sera défavorable lorsqu'il s'agit d'un sommet de fissure par exemple, où il y a de fortes contraintes triaxiales qui nécessitent une augmentation de volume pour être relâchées.

Enfin, entre ces deux extrêmes, il y a la zone pour laquelle le polymère a été optimisé : le seuil de plasticité de la matrice correspond également au seuil de cavitation des nodules

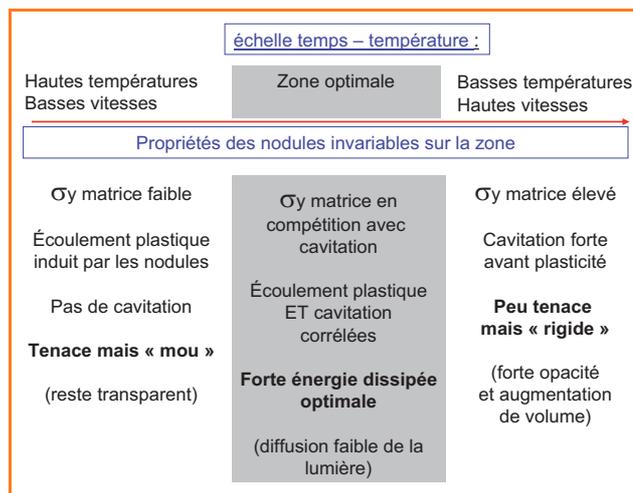


Figure 5 - Vue globale du temps et température.

en élastomère. Les deux mécanismes vont donc s'auto-entretenir, conduisant à une grande stabilité de l'endommagement qui va envahir tout le matériau sans rupture. Celle-ci interviendra très tard dans le processus, après une consommation d'énergie maximale. Le matériau va s'opacifier doucement et progressivement à cause de la cavitation. Et surtout, en sommet de fissure il est capable de créer par cavitation un volume qui relâchera et diffusera les contraintes triaxiales.

\* *Déviatorique* : termes qui ne sont pas sur la diagonale de la matrice des contraintes.

## Bibliographie

- Ashby M., Brechet Y., Salvo L., *Sélection des Matériaux et des Procédés de Mise en Œuvre*, Collection *Traité des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **2001**, p. 141-174.
- Kausch H.-H., Heymans N., Plummer C., Decroly P., *Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques et Physiques*, Collection *Traité des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **2001**.
- Oudet C., *Polymères, Structure et Propriétés*, Masson, Paris, **1998**.
- Reyne M., *Les Plastiques, Polymères. Transformation et Applications*, Hermès, Paris, **1992**.
- Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., *Structure and Properties of Polymers*, collection *Material Science and Technology*, VCH, Weinheim, **1998**.
- Ward I.M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester, **2004**.
- Kausch H.-H., *Crazing in Polymers, Advances in Polymer Science 91/92*, Springer Verlag, Berlin, **1991**.
- Brostow W., Cornelius R.D., *Failure of Plastics*, Hanser Publishers, Munich, **1986**.
- Roulin-Moloney A.C., *Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites*, Elsevier Applied Science, Londres, **1989**.



R. Schirrer

Robert Schirrer est directeur de recherche et Christophe Fond est professeur à l'Institut Charles Sadron, Strasbourg\*.



C. Fond

\* Institut Charles Sadron, CNRS UPR 22, 23 rue du Liess, BP 84047, 67034 Strasbourg Cedex 2  
Courriels : schirrer@ics.u-strasbg.fr, cfond@ics.u-strasbg.fr