HAL
open science

Renforcement des polymères semi-cristallins

Laurent Corté

To cite this version:

Laurent Corté. Renforcement des polymères semi-cristallins. Physique [physics]. ESPCI ParisTECH, 2006. Français. NNT : . tel-00012108

HAL Id: tel-00012108

https://pastel.hal.science/tel-00012108

Submitted on 10 Apr 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Par

Laurent CORTÉ

Sujet

RENFORCEMENT DES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS

Soutenue le vendredi 13 janvier 2006 devant le jury composé de :

Madame Noëlle BILLON	Rapporteur
Monsieur Han MEIJER	Rapporteur
Monsieur Pierre-Gilles de GENNES	Président
Madame Françoise BROCHARD-WYART	Examinateur
Madame Elizabeth BOUCHAUD	Examinateur
Monsieur Michel GLOTIN	Examinateur
Monsieur Ludwik LEIBLER	Directeur de thèse

A mes parents.

Remerciements

Je remercie Ludwik Leibler tout d'abord de m'avoir accueilli au sein de l'équipe Matière Molle et Chimie et surtout de m'avoir encadré et suivi – quoi qu'il en dise – au cours de ces quatre années. Nos discussions furent et sont toujours pour moi une source précieuse d'enseignements autant scientifiques qu'humains, à un point que je découvre encore et qu'il ne soupçonne sans doute pas. Merci pour avoir fait découvrir au Candide que je suis une nouvelle façon de réfléchir qui me suivra bien au de-là des polymères semi-cristallins !

Je suis reconnaissant à Madame Noëlle Billon et Monsieur Han Meijer pour avoir accepté de rapporter ce travail. Les polymères semi-cristallins m'avaient été présentés par Madame Noëlle Billon lors d'un stage sur le soufflage des bouteilles de PET. Six ans plus tard, ce fut un plaisir de vous soumettre ce travail et de connaître vos commentaires. I am very thankful to Professor Han Meijer not only for reviewing my work but also for having so much enthusiasm and time to discuss with me before, during and after the oral defence. I hope that this work will find its place in your very broad vision of polymer mechanical behaviour.

Je remercie Monsieur Pierre-Gilles de Gennes pour avoir accepté de présider le jury ainsi que Mesdames Elizabeth Bouchaud, Françoise Brochard-Wyart et Monsieur Michel Glotin pour y avoir participé. J'ai été très honoré de découvrir votre intérêt pour mon travail et de répondre à vos questions auxquelles nous pourrons, je l'espère, donner suite. Cet honneur était à la hauteur de mon émotion (grande, je vous l'assure).

L'ensemble de ce travail est le fruit d'une collaboration étroite avec la société Arkema. Il a été suivi par Messieurs François Beaume et Gilles Hochstetter que je remercie pour leur soutien et leur implication tout au long de cette étude. L'intérêt pratique que représente ce travail fut pour moi une motivation essentielle. Pour cela, je remercie également toutes les équipes du Cerdato et du GRL et en particulier Messieurs Nicolas Amouroux, Anthony Bonnet, Patrick Borg, Benoît Ernst, François Fernagut, Pierre Gérard, Laurent Gervat, Michel Glotin, Christophe Navarro pour toutes ces discussions qui m'ont permis de progresser.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la participation et le savoir-faire si généreusement partagé de nombreuses personnes que je remercie ici dans le désordre mais avec la même importance… Patrick Coupard, Fabrice Monti et Patrick Bassoul pour la

microscopie optique et le MET; les Sylvies (Tencé-Girault et Lebreton) pour les mesures et analyses en rayons-X; Michèle Milléquant et James Lesec pour la SEC; Cyrille Matthieu et Agnès Gosnet pour les observations MEB; Fabrice Montezin et David Pinçon pour les campagnes d'injection.

Je tiens à remercier ici ceux qui m'ont progressivement mis sur les rails de la recherche : Messieurs André Pineau et Jean-François Agassant pour leurs enseignements à l'Ecole des Mines de Paris et pour leurs encouragements constants; Messieurs François Court, Francis Lecroisey, Easan Sivaniah, le Professeur Takeji Hashimoto et son équipe de l'université de Kyoto pour ma première et inoubliable expérience d'apprenti chercheur, au Japon de surcroît!

Il m'est impossible de m'en tenir là… Quatre ans représentent beaucoup de découvertes ! Adam l'English man in Paris, Daï que j'ai suivi de Kyoto à Paris, Steve avec qui je soufflais à la pause de midi, Hélène qui le vaut bien, Fabienne et son chat, Patrick et sa bonne humeur, Laurent et sa moto, Anne-Claire qui rougit, Yoav le dévoreur de pastèques, Valéry et son rire, François et ses croquis, Corinne et les critiques de cinéma, Sophie et ses fou-rires, Ilias et les dieux grecs, Anne-Valérie et ses histoires belges, Michel et nos discussions devant l'imprimante, Michèle ah ! si j'avais seulement la moitié de votre énergie !, Sylvie et nos Paris-Serquigny, Nathalie – Sylvia – Marie-France secrétaires de choc, Ludwik et nos conversations imprévues et imprévisibles, Stéphane camarade squasheur, Chantal et son Alban, Mathilde et son Jérémy, Fabrice et son chat, Emanuela e l'operaio addetto ai traslochi, Philippe et la grande cuisine, Sandrine et ses montagnes, Cécile ma voisine prof de golf, Nicolas mon voisin papa, Gaëlle ma voisine maman, Maxime qui grimpe et qui pédale, qui pédale et qui grimpe, Boris qui m'a supporté comme chef, Maria et ses probablements, Nathalie qui rougit plus qu'Anne-Claire, Anne-Carinne future reine de l'extrusion, Amanda et ses cookies, Juan et ses chillaquiles verdes, Séverin et ses madeleines à la liqueur, Ramy et mon humour... La famille est grande. Si je ne me retenais pas, j'ajouterais un chapitre.

Et puis il y a celles et ceux qui m'écoutaient le soir, et parfois le matin, le midi et la nuit aussi leur raconter des histoires obscures de polymères à renforcer avec un intérêt feint mais tellement réconfortant… Ceux-là se reconnaissent. Malheureusement pour eux les histoires ne sont pas prêtes de s'arrêter. Merci !

Table des Matières

Introduction **3**
Références *8*

Notations **9**

Chapitre 1: Etude bibliographique **11**
Notions de mécanique de la rupture *12*
Préparation des systèmes renforcés *20*
Principe général du renforcement *22*
Les paramètres du renforcement *25*
Origine physique de la distance interparticulaire critique, L_c *40*
Conclusion *46*
Références *48*

Chapitre 2: Caractérisation des dispersions par analyse d'image **51**
Introduction *54*
Experimental *57*
Results and Discussion *58*
Conclusion *70*
Appendix A: Average ligament thickness *72*
References *73*

Chapitre 3: Dispersions de polymères nanostructurés **75**
References *85*

Chapitre 4: Renforcer sans perdre en module **87**
Introduction *90*
Experimental *91*
Results *95*

Discussion *103*
Conclusion *109*
References *110*

Chapitre 5: Organisation cristalline et renforcement 113
Introduction *116*
Experimental *118*
Results *120*
Discussion *127*
Conclusions *130*
References *131*

Chapitre 6: Les effets de mise forme et d'orientation cristalline 135
Structure cristalline des barreaux injectés. *137*
Sensibilité à l'effet de peau *142*
Sensibilité à l'orientation cristalline *150*
Références *167*

Chapitre 7: Modélisation du renforcement 169
Introduction *171*
Model *173*
Comparison with experimental data *185*
Conclusion *191*
References *192*

Conclusion 195

Annexes 199
A1 – Techniques expérimentales. *201*
A2 - Effets des conditions d'extrusion sur les dispersions PA/SBM. *207*
A3 - Dispersions de SBM dans d'autres matrices PA. *211*
A4 – Choc à basse température. *215*
A5 – Observations de l'endommagement. *219*
A6 - Effets du traitement thermique. *223*
A7 – Observations MET de l'organisation cristalline *225*
A8 – Sensibilité aux conditions d'injection. *239*

Introduction

En 1972, Renault inaugure avec la R5 le premier pare-choc en polymère sur des automobiles de série (cf. Figure 1a). En 2005, les matières plastiques représentent environ 10% du poids d'une automobile et 100 kg de plastique remplacent entre 200 et 300 kg d'autres matériaux[1]. On les retrouve autant dans les pièces de carrosserie, de l'habitacle intérieur (cf. Figure 1b) que dans les câbles, tuyaux, réservoirs et conduits d'aération. Cette utilisation croissante de matières plastiques s'étend bien au delà de l'industrie automobile. Au cours des cinquante dernières années, les progrès scientifiques et techniques dans les domaines de la mise en forme et de la modification des polymères ont permis d'améliorer considérablement leurs propriétés mécaniques, optiques, chimiques, isolantes, conductrices, barrières, etc… et de combiner ces performances à la légèreté, au faible coût et à la facilité de mise en forme des polymères.

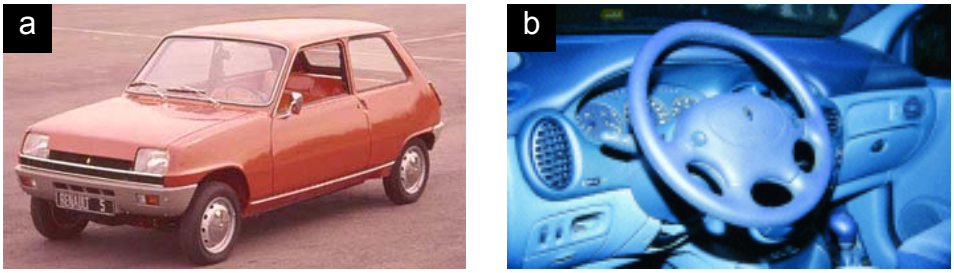


Figure 1: a. *En 1972, Renault inaugure le premier pare-choc de série en matière plastique. Un véhicule des années 1970 comporte environ 25 kg de matière plastique.* ***b.*** *En 2005, une voiture moderne contient plus de 100 kg de plastique.*

Les polymères thermoplastiques semi-cristallins tels que les polyoléfines et les polyamides sont particulièrement intéressants pour leurs bonnes propriétés mécaniques (module élevé ~1GPa), leur tenue thermique (températures de fusion ~100-200°C) et leur résistance aux

solvants (non soluble dans la plupart des solvants organiques). La nette amélioration de leur résistance au choc par l'incorporation de particules d'élastomère fut une avancée majeure dans le domaine des polymères. En dispersant des particules d'élastomère de dimensions microniques ou submicroniques dans une matrice polymère semi-cristalline, il est possible d'augmenter considérablement l'énergie dissipée lors d'un choc et de passer d'un comportement fragile à un comportement ductile comme l'illustre la Figure 2. Cette technique de renforcement est largement utilisée aujourd'hui. Toutefois, les mécanismes sous-jacents sont complexes et soulèvent encore de nombreuses questions auxquelles nous nous sommes intéressés lors de ce doctorat.

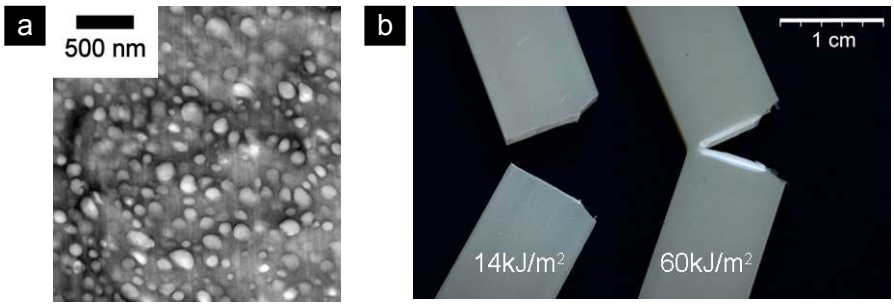


Figure 2: a. *Dispersion de particules de copolymère éthylène-propylène maléisé dans une matrice de polyamide-12 (microscopie électronique à transmission).* ***b.*** *Echantillons post-mortem après un test de choc pour le polyamide-12 pur (à gauche) et renforcé par la dispersion montrée en* ***a*** *(à droite). Les valeurs en kJ/m^2 indiquent les énergies dissipées lors du choc normalisées par la section utile des éprouvettes.*

L'ensemble de ce travail a été effectué dans le laboratoire Matière Molle et Chimie (Unité Mixte de Recherche ESPCI-CNRS 7167) sous la direction du Professeur Ludwik Leibler. Il est le fruit d'une étroite collaboration avec la société Arkema qui produit et développe de nombreux additifs, matrices thermoplastiques et systèmes polymères renforcés. Notre motivation initiale a porté sur l'utilisation de particules structurées de copolymères à blocs dans l'idée d'obtenir des matériaux à la fois rigides et super-résistants. Par la suite, les résultats obtenus nous ont poussé à élargir nos recherches à l'étude plus générale des mécanismes de rupture et de renforcement des polymères semi-cristallins.

Les additifs de renforcement traditionnels sont des particules constituées majoritairement d'élastomère qui, en cavitant lors d'une sollicitation, redistribuent les contraintes dans le matériau et permettent la déformation plastique étendue de la matrice. L'utilisation de telles particules molles entraîne inévitablement une diminution significative du module élastique du

système et le renforcement obtenu se fait alors au détriment de la rigidité. Une façon de palier ce problème consiste à utiliser des dispersions de particules inorganiques rigides où la décohésion à l'interface particule/matrice se substitue à la cavitation. Cependant, le renforcement obtenu avec cette méthode n'est généralement pas aussi satisfaisant qu'avec des particules d'élastomère et est limité par la formation d'agrégats qui fragilisent le matériau[2,3]. L'alternative qui nous concerne ici consiste à disperser des particules structurées ne contenant qu'une faible fraction d'élastomère (moins de 40% en masse). Les copolymères à blocs sont des candidats idéaux pour obtenir de telles dispersions : les blocs de nature chimique différente s'autoassemblent naturellement pour former des structures de dimensions nanométriques (~10 à 100 nm) et la quantité d'élastomère peut être facilement contrôlée en choisissant la nature et la dimension des blocs. L'emploi de tels additifs structurés pose alors de nouvelles questions à propos de la préparation des systèmes renforcés et des effets de la structuration des particules sur les mécanismes de dispersion.

Répondre à ces questions amène naturellement à s'interroger plus généralement sur les mécanismes à l'origine du renforcement. Les nombreuses recherches consacrées à ce sujet apportent déjà plusieurs réponses et montrent que le renforcement est essentiellement lié au confinement de la matrice entre les particules. Lorsque ce confinement est suffisant, les ligaments de matrices entre les particules cavitées se déforment plastiquement dissipant ainsi l'énergie du choc avant qu'une rupture fragile ne se propage dans le matériau[4]. En particulier, il ressort de ces travaux qu'il existe un confinement minimum nécessaire pour obtenir la ductilité, caractéristique de la matrice semi-cristalline et indépendant de la taille et de la nature des particules[5]. L'existence d'une telle grandeur critique est aujourd'hui admise et bien documentée. Toutefois, les modèles proposés ne parviennent pas à décrire complètement la réalité du phénomène. Prédire dans quelles conditions et comment un polymère semi-cristallin sera renforcé reste un défi scientifique et technique ambitieux et délicat.

Au cours de ce doctorat, nous avons abordé ces problèmes en réalisant diverses expériences sur des systèmes de polyamide renforcé par des additifs élastomères traditionnels et des copolymères à blocs. Le rôle de l'organisation cristalline de la matrice est un aspect peu étudié jusqu'à récemment, qui nous a interpellé plus particulièrement. En effet, les polymères semi-cristallins sont par nature des matériaux hétérogènes dont les propriétés mécaniques sont intimement liées à leur organisation cristalline. Il serait donc prévisible que les propriétés mécaniques des systèmes renforcés et par là même l'efficacité du renforcement dépendent aussi

de l'organisation cristalline de la matrice. Dans ce mémoire, nous montrons que le renforcement est non seulement sensible à l'organisation cristalline de la matrice mais que cette dernière est un paramètre clé du renforcement au même titre que la dispersion des particules.

Je profite de cette introduction pour avertir le lecteur que les essais de choc Charpy entaillé utilisés ici ne mesurent qu'une réponse globale et macroscopique des échantillons délicate à interpréter en terme de mécanismes de rupture locaux (cf. annexe A1 sur les techniques expérimentales). Cette étude aurait certainement bénéficié d'une caractérisation mécanique plus rigoureuse de nos systèmes avec des essais mieux contrôlés. Conscients de cette limitation, nous nous sommes efforcés dans l'ensemble de ce mémoire de décrire le plus complètement possible les essais de rupture en présentant à la fois l'évolution de la force d'impact et les faciès de rupture des échantillons.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

Le chapitre 1 est une étude bibliographique présentant un état de l'art du renforcement des polymères semi-cristallins.

Le chapitre 2 présente une méthode d'analyse d'image utilisée dans les chapitres suivants pour caractériser des dispersions de particules à partir d'observations en microscopie électronique à transmission.

Les chapitres 3 et 4 concernent l'utilisation de dispersions de copolymères à bloc pour renforcer les polymères semi-cristallins. Dans le chapitre 3, nous comparons deux copolymères, l'un ayant une structure lamellaire et l'autre une structure cocontinue, et montrons qu'ils se dispersent très différemment. Les propriétés mécaniques de ces systèmes sont ensuite étudiées dans le chapitre 4 et comparées à celles de systèmes renforcés classiques.

Dans les chapitres 5 et 6, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au rôle de l'organisation cristalline de la matrice. Des observations microscopiques et un traitement thermique mettent en évidence dans le chapitre 5 que des différences d'organisation cristalline peuvent avoir des effets dramatiques sur le renforcement. Dans le chapitre 6, nous examinons les effets de la mise en forme sur l'efficacité du renforcement. En particulier, nous montrons que l'efficacité du renforcement est fortement corrélée à l'orientation cristalline de la matrice.

En nous appuyant sur ces observations et sur les nombreux travaux de la littérature, nous proposons dans le chapitre 7 une théorie expliquant l'origine d'une distance interparticulaire critique contrôlant la transition ductile-fragile. Ce modèle prévoit la température de transition

ductile-fragile et prend en compte les effets liés à l'organisation et à l'orientation cristalline de la matrice.

L'ensemble de ces travaux à l'exception des chapitres 1 et 6 ont été publiés ou sont soumis pour publication dans différentes revues scientifiques de langue anglaise. Ces articles sont reproduits dans chacun des chapitres après une brève introduction présentant les motivations de l'étude et donnant quelques informations complémentaires. Pour conclure, nous résumons les principaux résultats de cette étude qui, loin d'apporter des réponses définitives, soulèvent à leur tour de nombreuses questions et, nous l'espérons, susciteront d'autres recherches.

Références

1 Etude européenne, *European Plastic Converters* : www.eupc.org/markets/auto.htm (2001).

2 Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles *Polymer* **40**, 2347-2365 (1999).

3 Wilbrink, M.W.L., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Toughenability of Nylon-6 with $CaCO_3$ filler particles: new findings and general principles *Polymer*, **42**, 10155-10180 (2001).

4 Yee, A.F. & Pearson, R.A. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies *J. Mat. Sc.* **21**, 2462-2488 (1986).

5 Wu, S. Phase structure and adhesion in polymer blends : A criterion for rubber toughening *Polymer* **26**, 1855-1863 (1985).

Notations

D	Distance centre-à-centre entre particules
E	Module d'Young
E'	Module élastique
E''	Module visqueux
F_{max}	Force maximum avant rupture
G'	Module de cisaillement élastique
G''	Module de cisaillement visqueux
d	Diamètre de particule
d_n	Diamètre moyen (en nombre) de particule
I_p	Indice de polymolécularité
J	Résilience Charpy ou Izod sur barreau entaillé
K_I,K_{II},K_{III}	Facteur d'intensité des contraintes pour les modes d'ouverture I, II et III.
K_T	Facteur de concentration de contrainte
L ou L_0	Distance interparticulaire
L_n	Distance interparticulaire moyenne (en nombre)
L_c	Distance interparticulaire critique
M_n	Masse moléculaire moyenne en nombre
M_w	Masse moléculaire moyenne en poids
T	Température
T_{DB}	Température de transition ductile-fragile
T_g	Température de transition vitreuse
V_e	Volume d'élution
Φ	Fraction volumique de particules
$\dot{\gamma}$ ou $\dot{\varepsilon}$	Taux de déformation
σ_Y	Contrainte seuil de plasticité en traction
σ_B	Contrainte limite de rupture fragile
ν	Coefficient de Poisson
DMA	Analyse mécanique dynamique
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
MEB ou SEM	Microscope électronique à balayage
MET ou TEM	Microscope électronique par transmission
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles
EPRm	Copolymère statistique polyéthylène-*co*-polypropylène maléisé

HDPE	Polyéthylène haute densité
PA	Polyamide
PB	Polybutadiène
PET	Poly(éthylène téréphtalate)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PP (iPP)	Polypropylène (isotactique)
PS	Polystyrène
SB	Copolymère dibloc polystyrène-*b*-polybutadiène
SBM	Copolymère tribloc polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-poly(méthacrylate de méthyle)
SBS	Copolymère tribloc polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-polystyrène

Chapitre 1

Etude bibliographique

Ce chapitre dresse un bilan des connaissances sur le renforcement des polymères semi-cristallins par des dispersions de particules. Ce bilan n'est certainement pas exhaustif. Nous nous sommes efforcés d'y faire figurer les résultats les plus significatifs pour la suite de ce mémoire.

Dans une première partie, nous introduisons quelques notions de mécanique de la rupture essentielles pour aborder le renforcement. Les concepts de fragilité et ductilité, les effets de la température, de la vitesse d'impact ou de la géométrie de l'entaille y sont particulièrement développés. Une deuxième partie présente les systèmes renforcés les plus courants et les techniques de préparation de ces systèmes. Le principe général et les mécanismes à l'origine du renforcement sont brièvement décrits dans une troisième partie. Une littérature abondante a été consacrée à l'étude des paramètres gouvernant ce renforcement. En nous appuyant sur ces travaux, nous mettons en évidence dans une quatrième partie comment ces mécanismes dépendent de la morphologie, des conditions expérimentales ou encore de la nature de la matrice et des additifs. Les résultats expérimentaux fournis dans la littérature ont également permis de proposer plusieurs modèles et interprétations qui sont présentés dans une cinquième partie. Toutefois, la compréhension et la maîtrise du renforcement sont encore incomplètes. Pour conclure, nous résumons ces résultats et présentons plusieurs questions qui ont motivées notre étude.

Notions de mécanique de la rupture

Transition ductile-fragile

Pour décrire la rupture d'un matériau, on distingue traditionnellement deux comportements: *fragile* et *ductile*. Cette distinction est parfois ambiguë car elle repose sur différents critères tels que l'énergie dissipée pendant la rupture, l'aspect des faciès ou encore le mode de déformation accompagnant la rupture. Ward et Hadley proposent un critère mécanique simple s'appuyant sur les courbes contrainte-déformation comme l'illustre la Figure 1 [Ward et Hadley 1993]. Si la rupture a lieu dans le régime de déformation élastique (i.e. avant l'écoulement plastique), le comportement est fragile. Dans ce cas, la majeure partie de la déformation est restituée mécaniquement par l'échantillon. L'énergie dissipée pendant la rupture est faible et la propagation de la fissure est souvent instable. En revanche, le comportement est ductile s'il s'accompagne d'une déformation plastique étendue du matériau. Ce type de rupture correspond généralement à des énergies dissipées plus élevées que dans le cas fragile et à une propagation stable de la fissure.

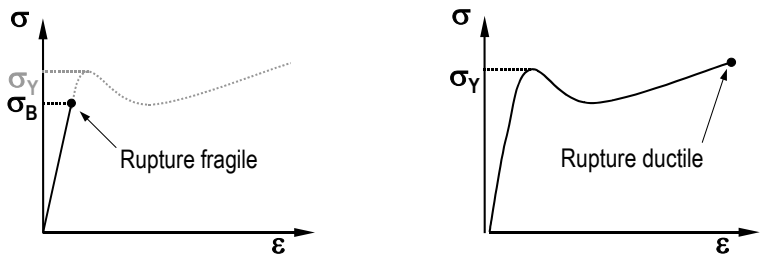


Figure 1: *Courbes contrainte – déformation caractéristiques d'un polymère dans le cas d'une rupture fragile ou ductile.*

Il est important de noter que les notions de fragilité et de ductilité ne caractérisent pas le matériau mais sa fracture. Selon la géométrie de l'échantillon ou les conditions de sollicitation, un même matériau peut se rompre de façon fragile ou ductile. En faisant évoluer les conditions de déformation des moins au plus sévères - en diminuant T, en augmentant $\dot{\gamma}$ ou en introduisant une entaille de plus en plus profonde par exemple - le comportement d'un matériau peut passer de ductile à fragile. On parle de *transition ductile-fragile*. L'influence de la géométrie est illustrée dans la section suivante au travers de l'effet d'entaille. En pratique, les essais sont souvent réalisés à des vitesses de déformation fixées et le paramètre variable

est la température. La température à laquelle se produit la transition est appelée *température de transition ductile – fragile*, T_{DB}.

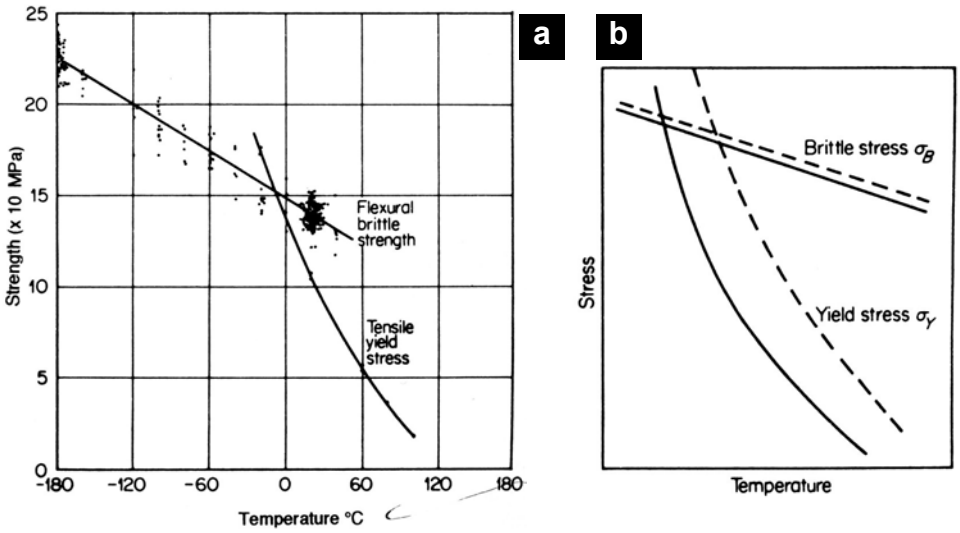


Figure 2: a. *Effet de la température sur les contraintes de rupture fragile, σ_B, et d'écoulement plastique, σ_Y, du PMMA. [Vincent 1961]* ***b.*** *Schéma illustrant les effets de la vitesse de déformation sur la transition ductile – fragile: (——) vitesse faible, (– – –) vitesse élevée. [Ward et Hadley 1993]*

De nombreux aspects de la transition ductile-fragile peuvent s'interpréter selon l'hypothèse de Ludwig-Davidenkov-Orowan appliquée initialement aux métaux [Orowan 1949]. La transition ductile-fragile y est présentée comme le résultat d'une compétition entre deux mécanismes de rupture indépendants. D'une part, un mécanisme de rupture fragile résulte de l'ouverture et de la coalescence catastrophique de microfissures. Dans le cas simple d'une traction uniaxiale, ce phénomène peut être caractérisé par une contrainte critique dite de rupture fragile, σ_B (*brittle strength*). D'autre part, le mécanisme de rupture ductile se produit après la déformation plastique du matériau. Il est caractérisé par le seuil d'écoulement plastique, σ_Y (*yield stress*). Ainsi, la rupture est ductile lorsque σ_Y est inférieure à σ_B et fragile dans le cas contraire. Ces deux grandeurs, supposées indépendantes, varient très différemment avec les conditions de déformation, T et $\dot{\gamma}$. En effet, σ_B dépend essentiellement de la structure et des défauts du matériau, mais est très peu sensible aux variations de T ou de $\dot{\gamma}$. Au contraire, σ_Y dépend de la mobilité des chaînes de polymère et décroît fortement lorsque T augmente ou $\dot{\gamma}$ diminue. On retrouve donc un comportement ductile ($\sigma_Y < \sigma_B$) pour les températures élevées ou les faibles vitesses de déformation et un comportement fragile ($\sigma_Y > \sigma_B$) pour les basses températures ou les grandes vitesses de déformation. Cette dépendance en

température est illustrée sur la Figure 2a dans le cas du PMMA. Par ailleurs, augmenter la vitesse de déformation entraîne une augmentation de σ_Y relativement à σ_B et donc une hausse de T_{DB} (cf. Figure 2b).

L'effet d'entaille

En présence d'angles aigus, de défauts ou d'entailles, un matériau initialement ductile peut rompre de façon fragile. Cette fragilité induite par une entaille (*notch sensitivity*) provient du fait qu'une entaille affecte considérablement la distribution des contraintes lors de l'impact. Les images de photoélasticité reproduites Figure 3 montrent une forte concentration de contrainte au voisinage d'une entaille effectuée dans un barreau de PMMA soumis à une flexion 4 points. Estimons approximativement les forces limites de rupture fragile et d'écoulement plastique de barreaux soumis à un choc en flexion de type Charpy, avec et sans entaille.

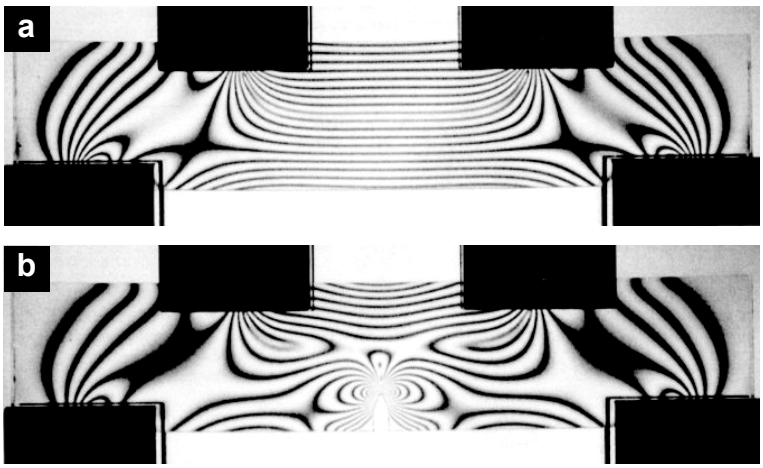


Figure 3: *Images photoélastiques de barreaux de PMMA uniforme (**a**) et entaillé (**b**) soumis à une sollicitation de flexion quatre-points. Les points de contact sont masqués. Les lignes correspondent aux courbes d'isocontrainte. [Theoretical and Applied Mechanics]*

Sans entaille. Considérons d'abord le cas d'un barreau non-entaillé illustré sur la Figure 4a. Lorsque le barreau est soumis à une force d'impact, F, les contraintes sont maximales en compression au voisinage du point d'impact et en traction sur le bord opposé du barreau. La rupture et la déformation plastique s'amorceront toutes deux au voisinage de la zone de traction maximale. A cet endroit, on peut se ramener au cas simple d'une traction uniaxiale selon l'axe 1 comme le montre la photo de la Figure 3a. La contrainte principale de traction, σ_1, est reliée simplement à la force d'impact F par la relation suivante:

$$F = A.\sigma_1 \tag{2.1}$$

où A est un coefficient homogène à une surface dépendant de la géométrie du barreau.

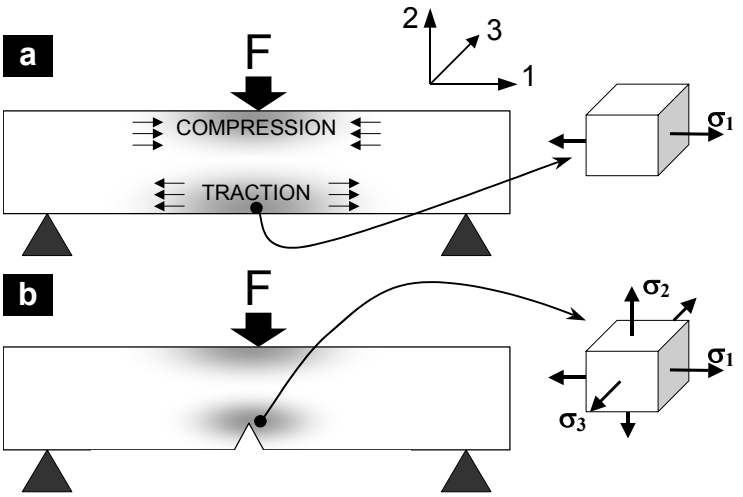


Figure 4: *Barreaux soumis à une flexion trois points sans (**a**) et avec (**b**) entaille. Les zones grises indiquent les régions de contrainte maximale soit en compression soit en traction. Sans entaille, dans la zone de traction maximale, la sollicitation est proche de l'état de traction uniaxiale. Au voisinage de l'entaille, l'état de contrainte est triaxial.*

Selon l'hypothèse de Ludwig-Davidenkov-Orowan, la rupture sera fragile si la contrainte maximale en traction, σ_1, atteint la valeur critique de rupture fragile, σ_B, avant le seuil de plasticité, σ_Y. La force de rupture fragile correspondante, F_B, s'écrit alors:

$$F_B = A.\sigma_B \tag{2.2}$$

La rupture ductile s'amorcera quant à elle si le matériau commence à se déformer plastiquement avant d'avoir atteint σ_B. En utilisant par exemple le critère de plasticité de Tresca (plus adapté pour les polymères se déformant par bandes de cisaillement), la déformation plastique s'amorce lorsque la contrainte de cisaillement maximale atteint un seuil critique, ce qui s'écrit:

$$\mathrm{Max}\left(|\sigma_1 - \sigma_2|, |\sigma_1 - \sigma_3|, |\sigma_2 - \sigma_3|\right) = \sigma_Y \tag{2.3}$$

où σ_1, σ_2 et σ_3 sont les contraintes principales selon les axes 1, 2 et 3 respectivement, et σ_Y est le seuil de plasticité en traction uniaxiale. L'état de contrainte étant uniaxial, seule la composante σ_1 est non-nulle. La déformation plastique commence donc lorsque $\sigma_1 = \sigma_Y$, et la force de limite d'élasticité, F_Y est donnée par:

$$F_Y = A.\sigma_Y \tag{2.4}$$

On retrouve alors:

- La rupture fragile pour $F_B < F_Y$, c'est-à-dire $\sigma_B < \sigma_Y$.
- La rupture ductile pour $F_Y < F_B$, c'est-à-dire $\sigma_Y < \sigma_B$.

Avec entaille. Dans le cas entaillé représenté Figure 4b, la distribution et l'intensité des contraintes sont fortement modifiées au voisinage de l'entaille comme sur la photo de la Figure 3b. L'étude de l'état des contraintes au voisinage d'une entaille ou fissure est un des problèmes canoniques de la mécanique de rupture [François et al. 1995; Broberg 1999]. Considérons une fissure dans un solide élastique. Les composantes, σ_{ij}, du champ de contrainte au voisinage de la fissure sont données par:

$$\sigma_{ij} = \frac{K_\alpha}{\sqrt{2\pi r}} f^\alpha{}_{ij}(\theta) \qquad (\alpha = \text{I, II ou III}) \tag{2.5}$$

où les K_α sont les *facteurs d'intensité des contraintes* pour les modes de chargement I, II et III. Ces facteurs dépendent essentiellement de la géométrie de l'entaille. Par exemple, pour une fissure infiniment fine de longueur 2a dans une plaque infinie soumise à un chargement constant, σ^∞, s'ouvrant en mode I, i.e. perpendiculaire aux faces de la fissure (cf. Figure 5), K_I s'écrit :

$$K_I = \sqrt{\pi a}\sigma^\infty \tag{2.6}$$

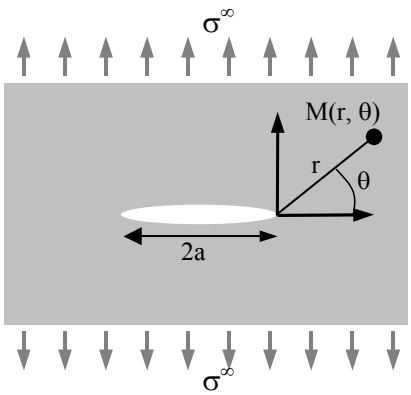


Figure 5 : *plaque infinie percée d'une fissure de longueur 2a et soumise à un chargement de mode I.*

Dans le cas présent, nous nous contentons d'une description approximative et écrivons simplement que la contrainte principale selon l'axe 1, σ_1, est fortement amplifiée au voisinage de l'entaille et atteint une valeur maximale, σ_1^{max}, donnée par:

$$\sigma_1^{max} = K_T.\sigma_1^{\infty} \tag{2.7}$$

où K_T est un coefficient appelé *facteur de concentration de contrainte* dépendant essentiellement de la géométrie de l'entaille et σ_1^{∞} est la contrainte loin de l'entaille donnée par la relation (2.2) comme dans le cas non-entaillé. La rupture fragile se produira si la contrainte σ_1^{max} atteint la valeur critique, σ_B, et la force de rupture fragile, $F_B^{entaillé}$, s'écrit:

$$F_B^{entaillé} = A.\sigma_1^{\infty} = \frac{A.\sigma_B}{K_T} = \frac{F_B}{K_T} \tag{2.8}$$

K_T étant supérieur à 1, $F_B^{entaillé}$ est inférieure à F_B, ce qui signifie qu'un matériau initialement fragile cassera encore plus facilement en présence d'une entaille en raison de la concentration de contrainte.

Les relations (2.5) montrent que la présence d'une entaille affecte non seulement l'intensité mais aussi la distribution des contraintes. Au voisinage de l'entaille, les conditions aux limites sont différentes et la contrainte est répartie dans toutes les directions de l'espace. Les valeurs de σ_1, σ_2 et σ_3 sont non-nulles. Cet état de sollicitation est dit triaxial. Dans le cas considéré ici, la sollicitation en traction selon l'axe 1 reste prépondérante et on a approximativement :

$$\sigma_2 \approx \sigma_3 \approx \Sigma\sigma_1 \tag{2.9}$$

où Σ est un facteur compris entre 0 et 1. Le critère de plasticité (2.3) s'écrit alors:

$$\mathrm{Max}\left(|\sigma_1 - \sigma_2|, |\sigma_1 - \sigma_3|, |\sigma_2 - \sigma_3|\right) = \sigma_Y = (1-\Sigma)\,\sigma_1 \tag{2.10}$$

La déformation plastique s'amorcera donc lorsque σ_1^{max} vérifie la relation (2.10), c'est-à-dire pour une force d'impact, $F_Y^{entaillé}$:

$$F_Y^{entaillé} = A.\sigma_1^{\infty} = \frac{A\sigma_1^{max}}{K_T} = \frac{A\sigma_Y}{(1-\Sigma)K_T} = \frac{F_Y}{(1-\Sigma)K_T} \tag{2.11}$$

La rupture du barreau entaillé sera alors ductile si:

$$F_Y^{entaillé} < F_B^{entaillé} \tag{2.12}$$

ce qui s'écrit :

$$\frac{\sigma_Y}{1-\Sigma} < \sigma_B \tag{2.13}$$

Un matériau cassant de façon ductile en l'absence d'entaille ($\sigma_Y < \sigma_B$) aura deux comportements possibles en présence d'entaille:

- Si (σ_Y <) $\sigma_B < \sigma_Y/(1-\Sigma)$, le matériau devient fragile en présence de l'entaille
- Si $\sigma_Y/(1-\Sigma) < \sigma_B$, le matériau reste ductile même en présence de l'entaille

Ainsi, selon les valeurs de σ_B et σ_Y, certains matériaux sont plus sensibles que d'autres à l'effet d'entaille. On parle aussi de *sensibilité au taux de triaxialité*. Pour des conditions de choc données, ces considérations permettent de distinguer trois types de comportement en rupture comme l'a proposé Orowan [Orowan 1949]. (Le facteur 3 est approximatif et correspond au cas d'une entaille idéalement profonde et aiguë dans un solide infini).

- $\sigma_B < \sigma_Y$: le matériau est fragile.
- $\sigma_Y < \sigma_B < 3\sigma_Y$: le matériau est ductile sans entaille et fragile en présence d'une entaille.
- $3\sigma_Y < \sigma_B$: le matériau est complètement ductile même en présence d'entailles.

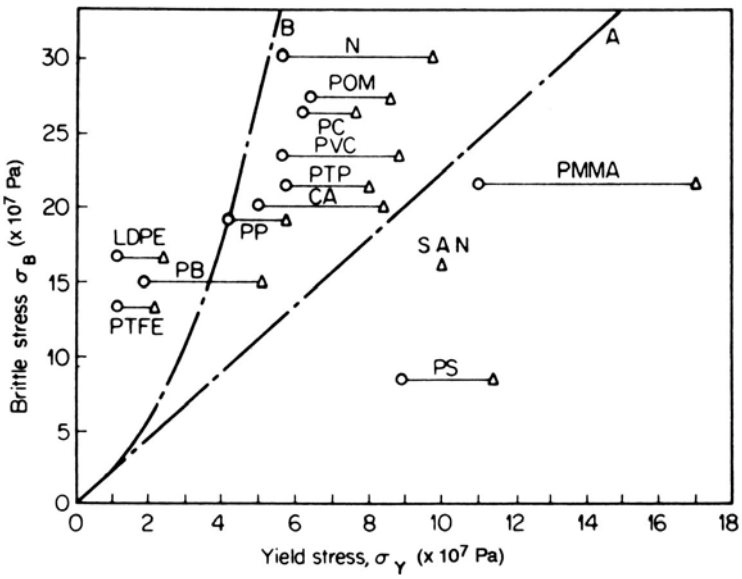


Figure 6: *Diagramme expérimental reproduisant la contrainte de rupture fragile, σ_B, à -180°C en fonction du seuil de plasticité, σ_Y à -20°C (△) et 20°C (○) pour plusieurs polymères. (PMMA polyméthyl méthacrylate; PVC polyvinyl chloride; PS polystyrène ; SAN copolymère styrène et acrylonitrile; CA cellulose acetate; PP polypropylène; N polyamide 6,6; LDPE polyéthylène basse-densité; POM polyoxyméthylène; PB polybutène-1; PC polycarbonate; PTFE polytetrafluoroéthylène.)*

Pour la plage de températures usuelles, les polymères semi-cristallins comme les polyamides ou les polyoléfines se situent généralement dans la seconde catégorie. La Figure 6 montre sur un même graphique les couples de valeurs (σ_B, σ_Y) pour différents polymères de comportement connu [Vincent 1964]. La valeur de σ_B est déterminée en flexion à –180°C et 18 min^{-1}. Une plage de valeurs de σ_Y est obtenue entre –20 et 20°C à 0,5 min^{-1}. Selon l'équivalence température-vitesse de déformation, la valeur de σ_Y à 0,5 min^{-1} et –20°C devrait être représentative de la valeur de σ_Y en choc à 20°C.

Connaissant le comportement en rupture de ces polymères, Vincent délimite approximativement les catégories 1, 2 et 3 en traçant les lignes A et B. La ligne A sépare les matériaux fragiles en présence d'entaille à gauche (catégorie 2) des matériaux toujours fragiles (catégorie 1). La pente de cette ligne est de l'ordre de 2 alors que selon le modèle d'Orowan décrit ci-dessus, cette pente devrait être de l'ordre de 1. Cet écart provient sans doute des différences entre les conditions de mesure de σ_B et σ_Y conduisant à des valeurs de σ_B plus élevées que prévues. Il est également intéressant de noter que la pente de la droite B est approximativement trois fois celle de la droite A, ce qui est en accord avec l'explication fournie par Orowan.

Pour plus de développements et de références sur la mécanique de la rupture et sur le comportement en choc des polymères, on pourra se référer respectivement aux ouvrages de François et al. [François et al. 1995], Broberg [Broberg 1999] et Ward et Hadley (chapitre 7) [Ward et Hadley 1993].

Les essais de choc: les tests Charpy et Izod

Les essais de choc Charpy et Izod sont des techniques fréquemment utilisées pour caractériser la rupture des matériaux. Ces deux essais sont basés sur un même principe: l'échantillon se présente sous forme d'un barreau entaillé de géométrie connue. Ce barreau est percuté par un marteau pendulaire dont on connaît l'énergie cinétique. En mesurant la hauteur à laquelle remonte le marteau après le choc, on déduit l'énergie perdue par le pendule lors de l'impact. Le comportement en choc d'un matériau est alors caractérisé par la donnée de la *résilience*, J, définie par :

$$J = \frac{E}{w(b-a)} \tag{2.14}$$

où E est l'énergie perdue par le pendule lors de l'impact, w et b, l'épaisseur et la largeur du barreau, et a la profondeur initiale de l'entaille.

Dans le cas du test Charpy, le barreau, posé horizontalement, est retenu aux deux extrémités et le marteau vient frapper le barreau au centre comme pour un test de flexion trois-points. Lorsque le barreau est entaillé, l'entaille est placée du côté opposé au point d'impact comme indiqué sur la Figure 7a. Dans le cas du test Izod, le barreau est placé verticalement. L'extrémité inférieure est fixée au support tandis que le marteau vient frapper l'extrémité supérieure (cf. Figure 7b). Sur les appareils plus sophistiqués dits "instrumentés", un capteur de force est placé à l'avant du marteau, ce qui permet de mesurer l'évolution de la force d'impact au cours du choc et d'en déduire une valeur de l'énergie dissipée en fonction du temps. On peut ainsi étudier plus en détail les différentes phases du choc que sont l'amorçage et la propagation de la fissure [Radon 1978].

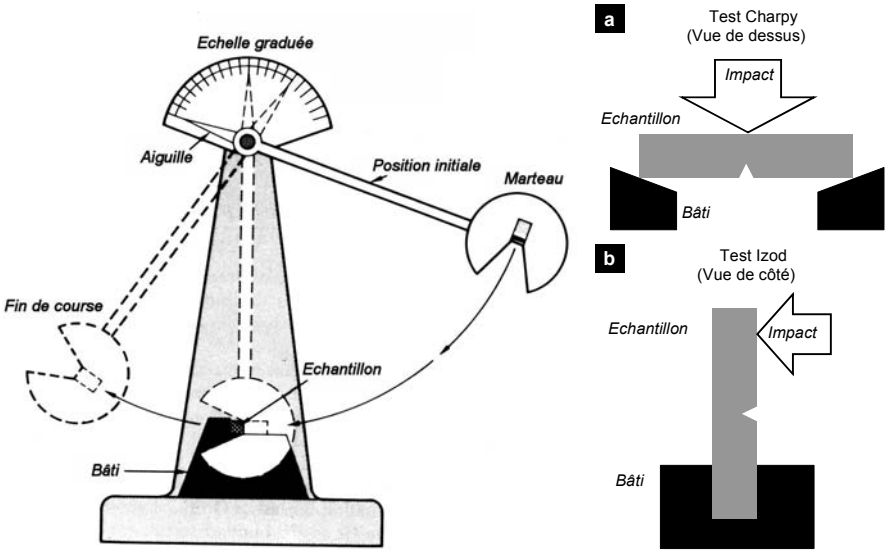


Figure 7 : *Schémas illustrant le mouton pendulaire Charpy utilisé pour les tests de choc [Ward et Hadley 1993] et la position des échantillons entaillés pour les essais Charpy (**a.**) et Izod (**b.**).*

Préparation des systèmes renforcés

Les systèmes renforcés sont généralement obtenus en dispersant un additif sous forme de fines particules dans la matrice semi-cristalline. Dans la plupart des cas, l'additif et la matrice ne sont pas miscibles. Les dispersions sont alors obtenues à haute température en mélangeant l'additif et la matrice à l'état fondu dans une extrudeuse puis figées en trempant le système sous la température de fusion de la matrice. La taille et la distribution de ces dispersions est le résultat de la fragmentation et de la coalescence des gouttelettes d'additif pendant le

mélangeage. Le choix des composants, des conditions de mélangeage et de mise en forme est alors déterminant pour contrôler les morphologies et les propriétés de ces systèmes.

La plupart des additifs utilisés sont constitués en majorité d'élastomère et comportent des fonctions réactives qui permettent d'obtenir des dispersions suffisamment fines et efficaces en terme de renforcement. Dans le cadre de cette thèse, nous nous concentrons essentiellement sur les polyamides. Les additifs utilisés pour les polyamides sont généralement fonctionnalisés par des groupement *anhydride maléique* (MA) incorporés dans ou greffés sur les chaînes d'additif. Les plus communs sont:

- les élastomères maléisés (EP-g-MA, EPDM-g-MA)
- les copolymères à blocs maléisés (SEBS-g-MA)
- les élastomères de type *core-shell* obtenus par synthèse en émulsion.

Les fonctions réactives telles que les groupements *anhydride maléique* (MA) réagissent avec les groupements amines (NH_2) terminaux des chaînes de polyamide. On forme alors des copolymères greffés à l'interface entre la matrice et l'additif. Les réactions de greffage sont décrites sur la Figure 8 et sont réalisées traditionnellement pendant le mélange par *extrusion réactive*. Comme les surfactants dans les émulsions, la présence de copolymères greffés à l'interface additif-matrice permet de stabiliser des dispersions de taille submicronique. Deux interprétations ont été envisagées pour expliquer cet effet: la réduction de la tension interfaciale (effet surfactant) et la réduction de la mobilité de l'interface (effet Marangoni). Toutefois, plusieurs études expérimentales et théoriques montrent que l'effet des copolymères greffés est obtenu pour de très faibles taux de greffage pour lesquels la réduction de tension interfaciale est négligeable. L'effet des copolymères greffés est plutôt attribué à une réduction de la mobilité de l'interface et à une gène stérique des chaînes greffées, qui empêchent la coalescence des gouttelettes.

Contrairement aux deux premières catégories d'additif où la taille et la distribution des particules sont grandement dépendantes du taux de greffage et des conditions d'extrusion, les additifs de type core-shell ont des diamètres bien définis de l'ordre de 0,1 µm à 0,5 µm. Ce sont généralement des particules constituées d'un cœur mou en élastomère (polybutadiène ou copolymère *n*-butyl-acrylate) et d'une écorce dure (copolymère à base de méthyl méthacrylate ou de styrène). Les additifs core-shell classiques utilisés pour renforcer les polymères amorphes tels que le poly(chlorure de vinyl) (PVC), le polycarbonate (PC) ou les polyesters, se dispersent mal et sont peu efficaces dans les polyamides. Pour remédier à ce problème, on

modifie chimiquement les core-shells en y ajoutant des fonctions ou des polymères réactifs qui réagiront avec le polyamide lors du mélange. De telles modifications permettent effectivement d'obtenir des renforcements importants [Oshinski 1995; Lu et al. 1996].

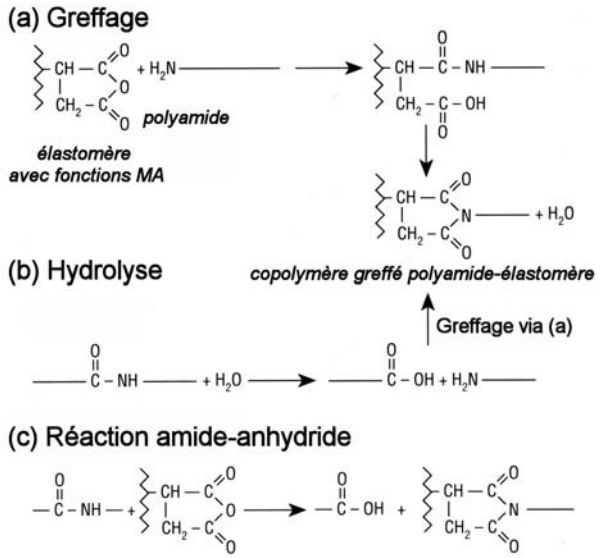


Figure 8 : *Principales réactions de greffage entre les polyamides et les fonctions anhydride maléique des élastomères utilisés pour le renforcement. [Kohan 1995]*

On peut enfin mentionner l'emploi dans quelques cas de particules rigides inorganiques qui permettent d'obtenir à la fois une amélioration des propriétés choc et une augmentation de la rigidité [Bartczak et al. 1999a; Wilbrink et al. 2001; Thio et al. 2002]. Les niveaux de renforcement obtenus à ce jour pour de tels systèmes sont variables selon la nature de la matrice et assez faibles dans le cas particulier des polyamides.

Principe général du renforcement

La dispersion de fines particules peut améliorer considérablement la résistance au choc des polymères semi-cristallins. Par exemple, l'ajout de 20% en masse de particules submicroniques d'élastomère dans un PA-6,6 augmente d'un facteur 60 la valeur de la résilience (Izod entaillé) [Wu 1985]. Au cours des quarante dernières années, cet effet renforçant a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales qui ont permis d'identifier le renforcement comme la combinaison de deux phénomènes : la cavitation des particules et la déformation plastique de la matrice [Donald et Kramer 1982; Yee et Pearson 1986; Muratoglu et al. 1995a; Kayano et al. 1997; Kim et Michler 1998; van der Wal et Gaymans 1999].

D'un point de vue expérimental, l'observation de ces phénomènes lors de test de choc est très délicate. La plupart des travaux se basent soit sur des observations post-mortem, soit sur des essais de traction à faible vitesse. Dans le cas des essais à faible vitesse, les observations sont difficilement transposables aux mécanismes de déformation lors d'un choc car le système se comporte très différemment selon la vitesse de déformation. L'observation d'échantillons cassés ou partiellement cassés met en évidence une séquence d'événements se produisant lors de la propagation de la fissure [Muratoglu et al. 1995a; Kayano et al. 1997 ; van der Wal et Gaymans 1999]. Plusieurs régions peuvent être distinguées au fur et à mesure que l'on s'éloigne du front de fissure (cf. Figure 9). Près du front de fissure, les particules ont cavité et la déformation plastique de la matrice est intense avec des ligaments interparticulaires fortement étirés. Plus loin, les cavités moins allongées révèlent que la déformation plastique est moins prononcée. Enfin, dans une dernière zone plus éloignée, les particules ont cavité sans déformation plastique notable. En montrant que la cavitation est effectivement antérieure à la déformation plastique, ces résultats supportent l'image proposée par Donald, Kramer et Yee selon laquelle la dissipation d'énergie provient de la déformation plastique étendue de la matrice et le rôle principal des particules est de former des vides [Donald et Kramer 1982; Yee 1985].

Considérons le cas illustré sur la Figure 10 d'une fissure initialement au repos dans un système renforcé où toutes les conditions requises pour obtenir le renforcement sont rassemblées (1). Lors d'un choc, la distribution triaxiale des contraintes en tête de fissure entraîne la formation de vides dans les particules, par cavitation ou décohésion à l'interface matrice-particule (2). Ces vides permettent de relâcher localement la contrainte triaxiale et d'amorcer la déformation plastique de la matrice autour des particules cavitées. Au fur et à mesure que la contrainte augmente, la déformation plastique s'étend progressivement dans toute la matrice et dissipe l'énergie de l'impact (3). Enfin, les ligaments de matrice fortement étirés finissent par rompre et la fissure se propage ainsi de façon ductile (4).

La succession de la cavitation, étape d'amorçage, et de la déformation plastique, étape dissipative est aujourd'hui vérifiée et admise. Toutefois, les paramètres moléculaires gouvernant ces mécanismes ne sont pas encore clairement identifiés. L'efficacité du renforcement dépend, de façon souvent très sensible, du choix des additifs, de la morphologie des dispersions, de la structure cristalline de la matrice ou encore des conditions d'impact. L'étude de ces paramètres clés est présentée dans la partie suivante.

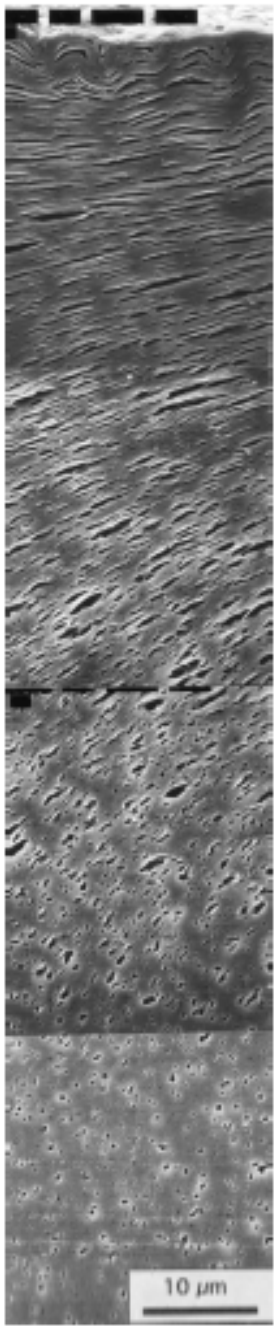


Figure 9*: Images MEB d'une zone de fracture typique dans un échantillon de PP renforcé par des particules d'élastomère. La surface de la fracture est en haut. La fissure s'est propagée de gauche à droite. [van der Wal et Gaymans 1999]*

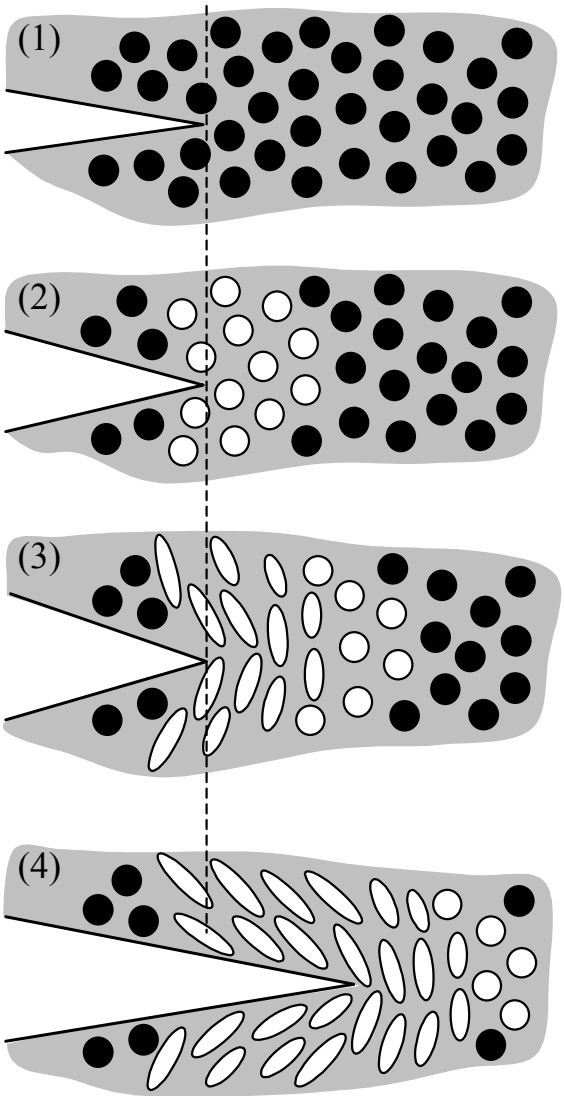


Figure 10 : *Illustration des mécanismes de renforcement des polymères semi-cristallins.*

Les paramètres du renforcement

Les conditions de choc

La Figure 11 représente la résistance au choc entaillé en fonction de la température obtenue typiquement avec un polyamide non renforcé et un polyamide renforcé. On peut distinguer plusieurs régimes.

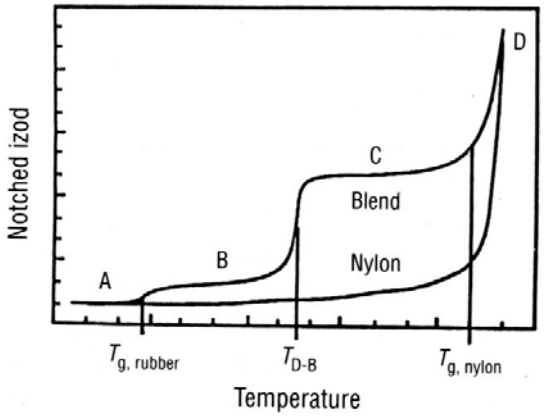


Figure 11 : *Evolution typique de la résilience en choc entaillé en fonction de la température pour un polyamide non-renforcé (Nylon) et renforcé par un élastomère (Blend). [Gaymans et al. 1989]*

(A) Pour de très basses températures inférieures à la température de transition de l'additif ($T_{g\ rubber}$), on n'observe pas de différence entre les systèmes renforcé et non-renforcé. A de telles températures, les particules ne cavitent pas et ne permettent pas de déclencher la déformation plastique de la matrice.

(B) Au dessus de $T_{g\ rubber}$, la cavitation est possible et on observe un léger accroissement de la résilience. La déformation plastique est amorcée au moins en tête d'entaille avant qu'une fissure fragile ne finisse par se propager.

(C) A une température critique, T_{DB}, on observe une transition fragile-ductile avec une brusque augmentation de la résilience. Le renforcement est suffisant pour stabiliser la rupture et la rupture de l'échantillon est complètement ductile.

(D) Enfin, au voisinage de la température de transition vitreuse du polyamide ($T_{g\ nylon}$), les deux systèmes renforcé et non renforcé se comporte de façon complètement ductile car le seuil de plasticité de la matrice chute dramatiquement.

Dans le régime ductile (C), le niveau de renforcement varie aussi avec la température. Des mesures en choc instrumenté montrent que l'évolution de la force lors de l'impact change

significativement avec la température [Kayano et al. 1997]. En particulier, la force maximale avant rupture augmente avec la température comme l'illustre la Figure 12. Ces résultats suggèrent que les mécanismes de déformation dissipant l'énergie du choc sont activés thermiquement. Il serait alors intéressant de vérifier que les mécanismes proposés, essentiellement basés sur la déformation plastique de la matrice, sont compatibles avec cette dépendance en température.

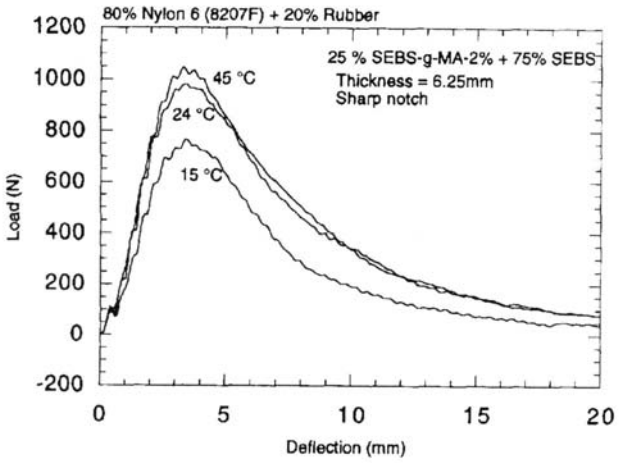


Figure 12 : *Evolution de la force d'impact en fonction de la flèche en choc multiaxial (essai Dynatup) à différentes températures pour des échantillons entaillés de PA-6 renforcé par un mélange (25% SEBS-g-MA-2% + 75% SEBS). [Kayano 1997]*

De la même façon, la vitesse de déformation ou la géométrie d'entaille affectent fortement le seuil de plasticité et la distribution des contraintes. On retrouve des effets importants sur l'efficacité du renforcement.

Les caractéristiques mécaniques

Les travaux de Dijkstra et de Borggreve et al. sur des systèmes renforcés de PA-6 montrent l'importance du module de l'élastomère sur l'efficacité du renforcement [Dijkstra et al. 1991; Borggreve et al. 1989a]. La température de transition ductile-fragile, T_{DB}, croît lorsque le module de l'élastomère augmente comme l'illustre la Figure 13. Pour une morphologie donnée, les auteurs observent que les élastomères ayant les modules les plus faibles présentent les plus basses valeurs de T_{DB} et les plus hautes résiliences à température ambiante.

Un des premiers brevets déposés par DuPont énonce que le module de l'élastomère, $G'_{élastomère}$, doit être inférieur à un dixième du module de la matrice, $G'_{matrice}$, pour atteindre des niveaux de renforcement élevés à une température donnée [Epstein 1979]. L'origine physique et la validité de ce critère sont assez controversées. Il existe principalement deux interprétations correspondant à différents modèles de renforcement présentés dans la cinquième partie de ce chapitre. La première interprétation est liée aux modèles de Wu et Hobbs qui attribuent le renforcement à un recouvrement des champs de contrainte facilitant l'amorçage de la déformation plastique [Hobbs et al. 1983; Wu 1985]. En calculant la concentration de contrainte autour de particules de faible module dans une matrice rigide, Oxborough et Bowden montrent effectivement que le facteur de concentration de contrainte maximal est quasiment atteint lorsque le rapport ($G'_{élastomère}/G'_{matrice}$) est de 10% [Oxborough et Bowden 1974]. Des valeurs plus faibles de ce rapport n'entraînent pas d'augmentation significative de ce facteur.

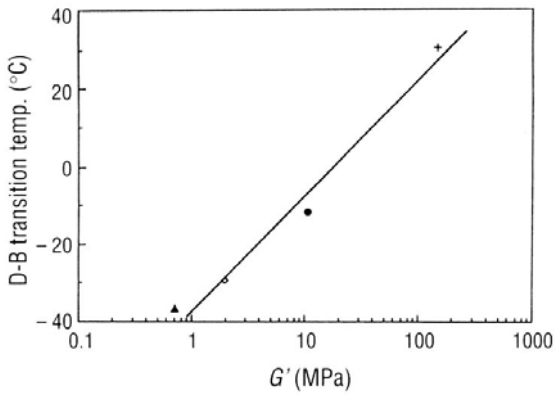


Figure 13 : *Relation entre le module élastique en cisaillement de l'élastomère, G', et la température de transition ductile-fragile, T_{DB} pour des systèmes de PA-6 renforcé. Fraction volumique en élastomère : 20%. Taille moyenne des particules : 0.3 µm. + PE, ● EP, ◇ EPDM, ▲ Butyl Rubber. [Dijkstra et al. 1991]*

La seconde interprétation est liée au rôle de la cavitation dans le renforcement. Les travaux de Gent et de Lazzeri et Bucknall montrent que la contrainte requise pour entraîner la cavitation de particules d'élastomères décroît lorsque le module de l'élastomère diminue [Gent 1978; Lazzeri et Bucknall 2000]. Ainsi, la cavitation et donc le renforcement sont facilités pour les élastomères ayant un faible module élastique. Cet argument est soutenu par les résultats expérimentaux de Borggreve et al. qui montrent que l'efficacité du renforcement varie significativement avec le module de l'élastomère même pour des valeurs inférieures à 10% du module de la matrice [Borggreve et al. 1989b]. Les auteurs suggèrent alors que le

critère sur les modules reflète la capacité du système à caviter plutôt qu'un mécanisme basé sur le recouvrement des champs de contrainte.

La morphologie de la dispersion

Taille de particule maximale, d_{max}

L'existence d'une taille de particule maximale, notée d_{max}, est un premier critère déterminant pour l'efficacité du renforcement, bien mis en évidence par les travaux de Argon et coll. sur des systèmes renforcés avec des particules inorganiques [Wilbrink et al. 2001; Thio et al. 2002 ; Argon et Cohen 2003]. Les auteurs observent dans certains systèmes que la présence de gros agrégats est à l'origine de la rupture fragile comme le montrent les photos de la Figure 14. L'origine physique de d_{max} est qualitativement la même que l'effet d'entaille. Comme pour une entaille, la concentration de contrainte autour d'une particule ayant cavité augmente avec sa taille et il existe une taille critique au delà de laquelle la particule amorce une rupture fragile de la matrice.

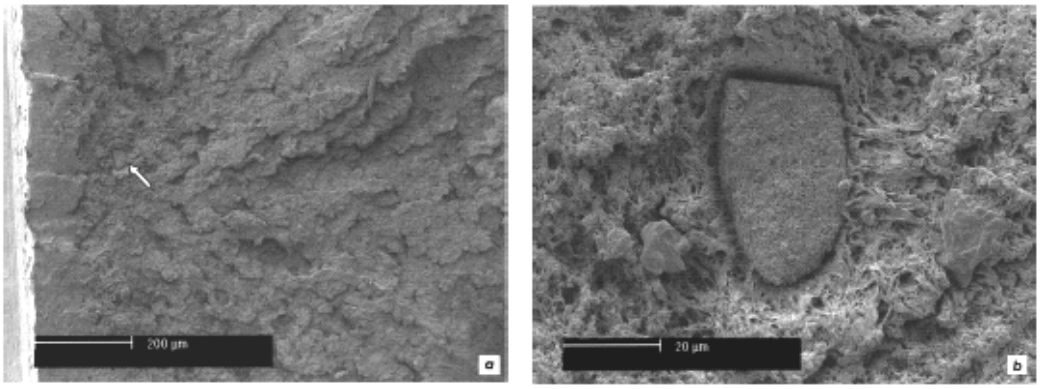


Figure 14 : *Images MEB du faciès de rupture d'un barreau Izod entaillé de PA-6 renforcé par des particules rigides :* ***a.*** *région au voisinage de l'entaille où un gros agrégat de particules a déclenché la rupture fragile;* ***b.*** *image agrandie du même agrégat. [Argon et Cohen 2003]*

Pour estimer quantitativement la valeur de la taille critique, d_{max}, Argon et coll. s'inspirent de la théorie de Griffith reliant la taille d'une fissure à la résistance à la fracture. L'approche de Griffith est basée sur un bilan énergétique considérant deux phénomènes en compétition : la libération d'énergie élastique du matériau qui est favorable à l'avancée de la fissure et la création d'énergie de surface qui s'y oppose. Pour des matériaux élastiques fragiles tels que le verre, le bilan énergétique d'une petite avancée de fissure créant une nouvelle surface dA s'écrit:

$$dW - dU = \Gamma dA \tag{2.15}$$

où dW est le travail extérieur appliqué au matériau, dU la variation d'énergie interne de déformation, Γ l'énergie de surface du matériau et dA l'augmentation de surface de la fissure. Pour une fissure de diamètre d dans un solide infini soumis à une traction uniaxiale, la contrainte macroscopique, σ_B, qui déclencherait la rupture fragile est alors donnée par:

$$\sigma_B = \left(\frac{4}{\pi}\frac{E\Gamma}{d}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.16}$$

où E est le module d'Young. Dans le cas de matériau élasto-plastique, une transition ductile-fragile se produit lorsque $\sigma_B = \sigma_Y$, ce qui définit une taille critique d_{max} donnée par:

$$d_{max} = \frac{4E\Gamma}{\pi\sigma_Y{}^2} \tag{2.17}$$

Selon un raisonnement similaire, Argon et Cohen proposent l'expression suivante pour les systèmes renforcés [Argon et Cohen 2003]:

$$d_{max} = \frac{2}{\pi}\frac{JE}{\left(1-\nu^2\right)\sigma_Y{}^2} \tag{2.18}$$

où J est la résilience de la matrice non-renforcée fragile, ν le coefficient de Poisson et σ_Y la contrainte d'écoulement plastique du matériau renforcé.

En prenant les valeurs suivantes : J = 34.8 J/m^2, E = 1.68 GPa, σ_Y =121-153 MPa pour les systèmes de PA-6 et J = 300 J/m^2, E = 1.48 GPa, σ_Y = 85.6-105 MPa pour les systèmes de iPP, les auteurs obtiennent des diamètres critiques de l'ordre de 4-8 µm pour le PA-6 et 28-40 µm pour l'iPP. Ces ordres de grandeurs sont en accord avec la taille des agrégats observés expérimentalement.

Distance interparticulaire critique, L_c

De manière générale, le renforcement est très sensible à la taille et à la fraction volumique des particules comme le montre la Figure 15 pour des systèmes de PA-6 renforcé avec des dispersions d'EPDM [Borggreve et al. 1987, 1989a, 1989b]. A fraction volumique Φ fixée, la température de transition ductile-fragile T_{DB} diminue lorsque la taille des particules, d, diminue (Figure 15a). A d fixée, T_{DB} diminue lorsque Φ augmente (Figure 15b). Toutefois, ni la taille des particules ni la fraction volumique en élastomère ne caractérisent à elles seules le renforcement. On n'observe pas de nette corrélation entre la résilience, J, et les paramètres d ou Φ comme le montre la Figure 16.

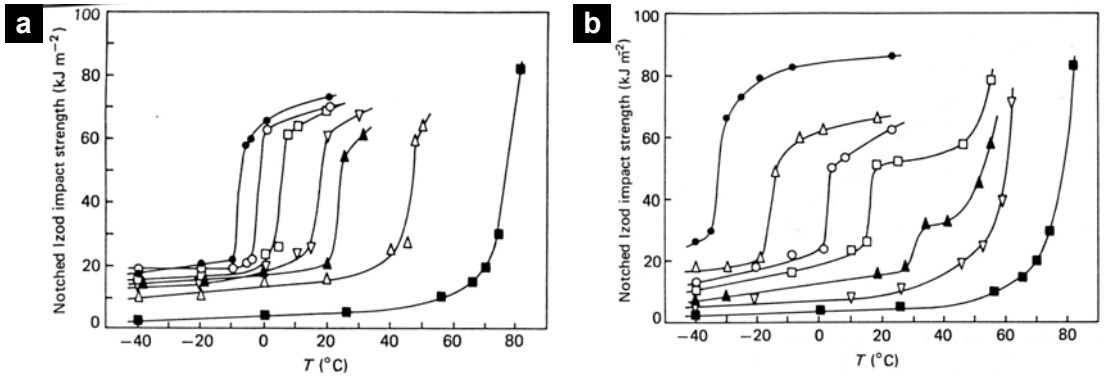


Figure 15 : *Résilience (Izod) en fonction de la température pour des mélanges renforcés de PA-6/EPDM.* ***a.*** *La fraction volumique d'élastomère et l'adhésion interfaciale sont constantes. Taille moyenne des particules (μm) : ■ PA-6 pur ; △ 1,59 ; ▲ 1,20 ; ▽ 1,14 ; □ 0,94 ; ○ 0,57 ; ● 0,48.* ***b.*** *La taille des particules et l'adhésion interfaciale sont constantes. Fraction volumique en élastomère (%) : ■ 0 ; ▽ 2,6 ; ▲ 6,4 ; □ 10,5 ; ○ 13,0 ; △ 19,6 ; ● 26,1. [Borggreve et al. 1987]*

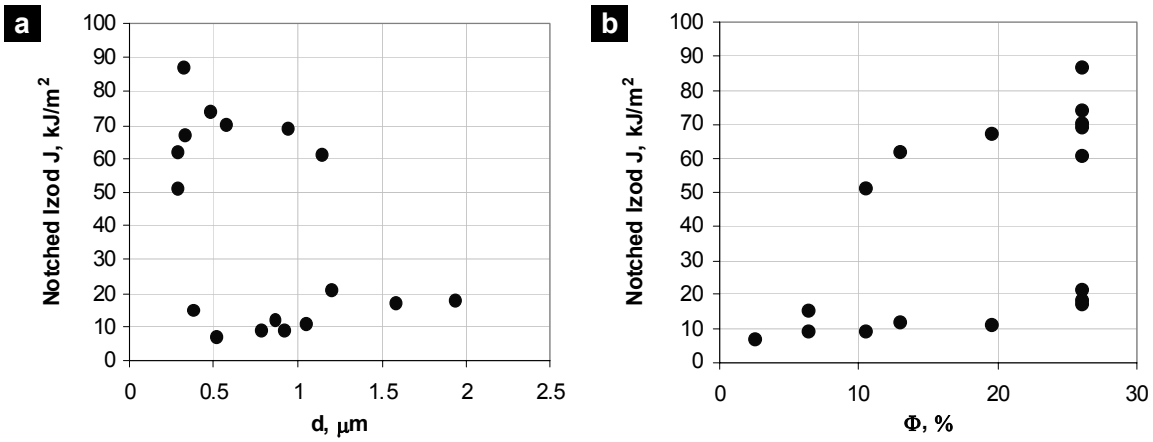


Figure 16 : *Résilience (Izod), J, à 20°C en fonction de la taille moyenne de particules, d, (**a.**) et de la fraction volumique, Φ, (**b.**) pour différents systèmes PA-6/EPDM. Source: [Borggreve et al. 1987].*

En 1985, Wu propose un premier critère morphologique efficace pour caractériser le renforcement [Wu 1985]. Il montre que, dans des conditions de choc données (température, vitesse et géométrie d'échantillon), la transition ductile-fragile est fortement corrélée à la *distance interparticulaire*, L. Cette distance, à ne pas confondre avec la distance entre les centres des particules, correspond à l'épaisseur de matrice confinée entre deux particules voisines, (cf. Figure 17). On parle aussi de *taille du ligament interparticulaire* car le concept physique que traduit ce critère est l'état de confinement de la matrice plus qu'une propriété liée aux particules.

Les travaux initiaux de Wu portent sur un système de PA-6,6/EPDM et sont reproduits sur la Figure 18. Pour des distances interparticulaires, L, supérieures à une valeur critique, L_c,

la rupture est fragile et le renforcement inefficace. En revanche, pour L inférieur à L_c, la rupture est ductile. En outre, la longueur critique L_c ne semble dépendre ni de la taille des particules ni de la fraction volumique en élastomère ce qui suggère que L_c est une grandeur caractéristique de la matrice et non de l'additif. Pour les systèmes de PA-6,6 étudiés, Wu obtient une valeur de L_c d'environ 300 nm.

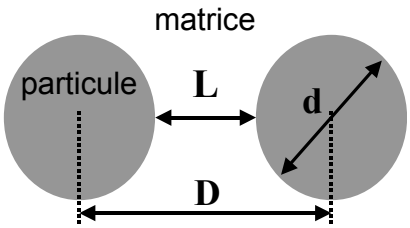


Figure 17 : *Illustration de la distance interparticulaire, L, de la distance entre centres, D, et de la taille de particule, d.*

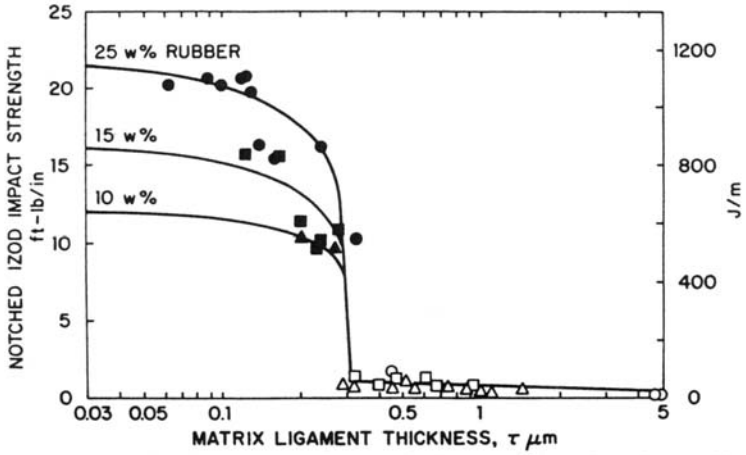


Figure 18: *Résilience (Izod) à 20°C en fonction de la taille moyenne du ligament interparticulaire pour des mélanges PA-6,6/EPDM à différentes fractions massiques en élastomère. Ductile: ● 25wt%; ■ 15wt%; ▲ 10wt%; Fragile: ○ 25wt%; □ 15wt%; △ 10wt% d'élastomère. [Wu 1985]*

Dans son étude, Wu estime la distance interparticulaire, L, à partir de la taille moyenne des particules, d, et de la fraction volumique en élastomère, Φ. La valeur de Φ est choisie expérimentalement et la taille moyenne, d, est mesurée par l'analyse d'images obtenues par *microscopie électronique à balayage* (MEB) ou *à transmission* (MET). A partir de la Figure 17, la relation entre les trois grandeurs, d, D et L s'écrit simplement:

$$L = D - d \tag{2.19}$$

Pour un empilement de particules donné, on peut exprimer L en fonction de d et de Φ. Dans le cas idéal d'une distribution monodisperse de particules sphériques de diamètre d, on obtient la relation suivante [Wu 1985] :

$$L = d\left[C\left(\frac{\pi}{6\Phi}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right] \tag{2.20}$$

où C est une constante géométrique dépendant de la nature de l'empilement des particules: 1,0 pour un empilement cubique; 1,09 pour cubique centré (BCC) et 1,12 pour cubique face centrée (FCC).

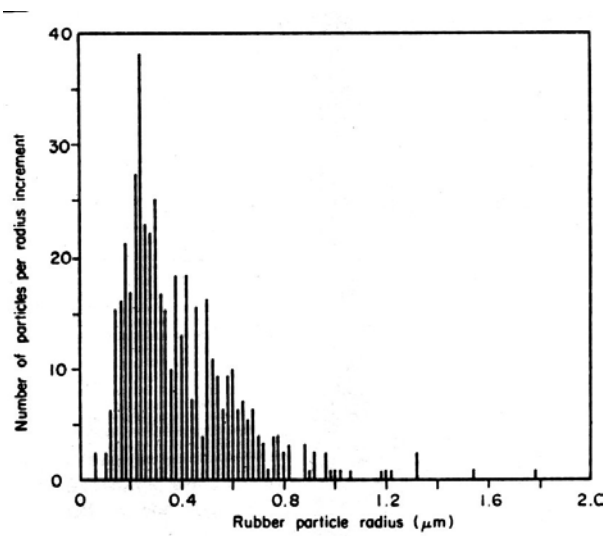


Figure 19 : *Histogramme de la distribution des tailles de particules pour un mélange PA-6,6/élastomère : Φ = 15%, d_n = 0.70 μm. [Wu 1985]*

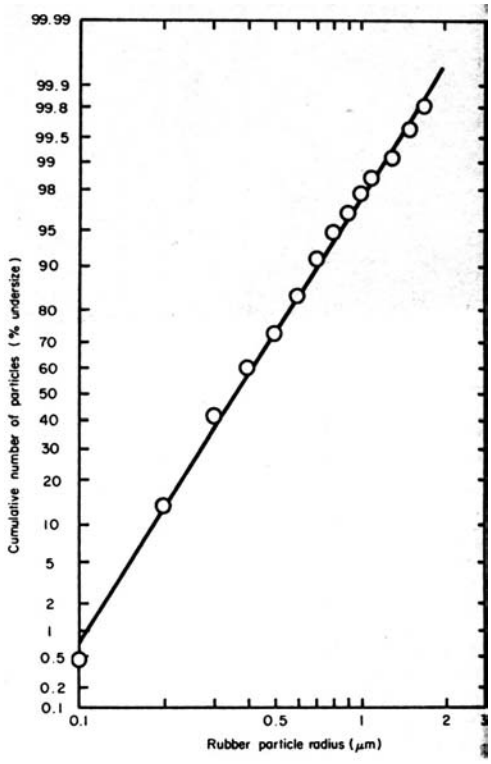


Figure 20 : *Distribution log-normale pour l'échantillon de la Figure 19. [Wu 1985]*

En pratique, la morphologie des mélanges réels est bien plus complexe : l'empilement des particules n'est pas régulier, la forme des particules n'est pas sphérique et il existe une large distribution des tailles de particule comme le montre la Figure 19. Cette distribution de taille obéit généralement à une loi log-normale (cf. Figure 20), décrite par la densité :

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,sd} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln d - m}{s}\right)^2} \tag{2.21}$$

où m et s sont des paramètres de la loi reliés à la taille moyenne en nombre, d_n, et à l'écart type, σ_d, par les relations :

$$d_n = e^{m+\frac{s^2}{2}} \quad \text{et} \quad \sigma_d = e^{2m+s^2}\left(e^{s^2} - 1\right) \tag{2.22}$$

La relation (2.20) doit alors être modifiée pour prendre en compte la distribution en taille de particule. Dans ce cas, la distance interparticulaire moyenne en nombre, L_n est donnée par :

$$L_n = d_n \left[C\left(\frac{\pi}{6\Phi}\right)^{\frac{1}{3}} e^{\frac{s^2}{2}} - 1 \right] \tag{2.23}$$

A la suite des travaux de Wu, plusieurs équipes ont vérifié l'existence d'une distance interparticulaire critique, L_c, sur d'autres systèmes renforcés de polymères semi-cristallins. Nous reportons ici par ordre chronologique quelques résultats trouvés dans la littérature.

Borggreve et al. observent des résultats semblables dans des systèmes PA-6/EPDM [Borggreve 1987]. La Figure 21 indique qu'il y a une nette corrélation entre la résilience, J, et la distance interparticulaire moyenne, L_n, des systèmes présentés sur la Figure 15. A température ambiante, les auteurs obtiennent une distance interparticulaire critique, L_c, d'environ 300 nm. Pour des systèmes de polypropylène isotactique iPP/EPDM, Wu et al. obtiennent une valeur L_c de 150 nm (cf. Figure 22) [Wu et al. 1991]. Bartczak et al. ont renforcé de manière significative du polyéthylène haute densité (HDPE) avec deux types de particules élastomères et inorganiques rigides [Bartczak 1999a, 1999b]. Ils vérifient le critère de Wu dans les deux cas et estiment la valeur de L_c à environ 600 nm indépendamment de la nature des particules comme le montrent les Figure 23 et Figure 24. Plus récemment, Loyens et al. ont étudié le cas du polyéthylène téréphtalate (PET) renforcé par des élastomères [Loyens et al. 2002]. Là encore, les auteurs observent l'existence d'une distance interparticulaire critique, L_c, d'environ 100 nm (cf. Figure 25).

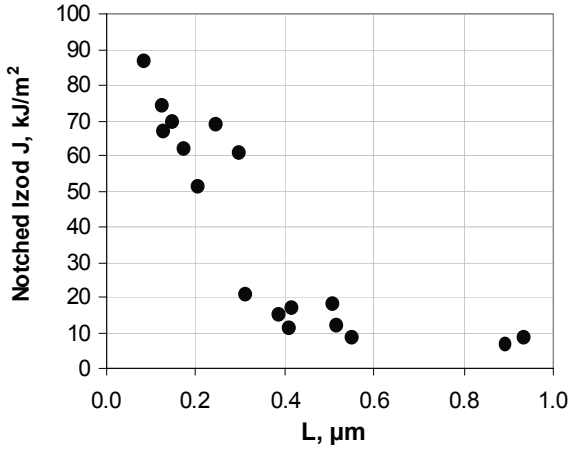


Figure 21 : *Résilience (Izod) à 20°C en fonction de la taille moyenne du ligament interparticulaire pour différents systèmes PA-6/EPDM. Source: [Borggreve et al. 1987]*

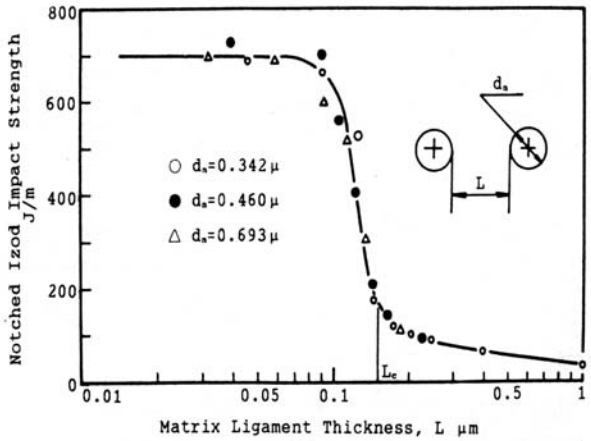


Figure 22 : *Résilience (Izod) à 20°C en fonction de la taille moyenne du ligament interparticulaire pour des mélanges iPP/EPDM avec différentes tailles de particules. d_n (µm): ○ 0,342; ● 0,460; △ 0,693. [Wu et al. 1991]*

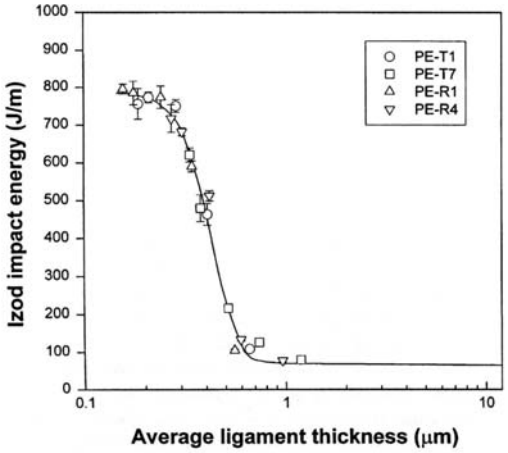


Figure 23 : *Résilience (Izod) à 20°C en fonction de la taille moyenne du ligament interparticulaire pour des mélanges HDPE/EPDM. Les différents symboles correspondent à plusieurs types d'élastomère : ○ Nordel 1070; □ Nordel 2722; △ Engage 8100; ▽ Engage 8400. [Bartczak et al. 1999b]*

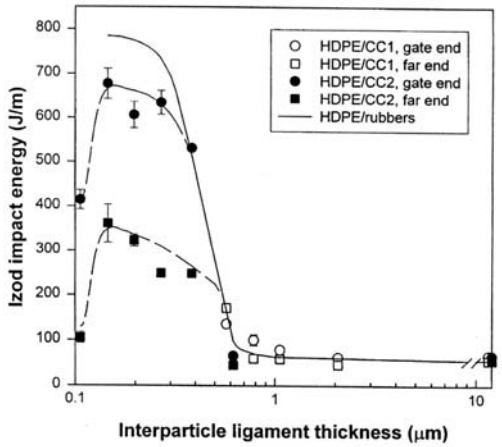


Figure 24 : *Résilience (Izod) à 20°C en fonction de la taille moyenne du ligament interparticulaire pour des mélanges HDPE/particules inorganiques de différentes tailles. d_n (µm): ○ et □ 0,85; ● et ■ 0,41. Les résultats pour les mélanges HDPE/EPDM sont reproduits par la ligne en trait continu. [Bartczak et al. 1999a]*

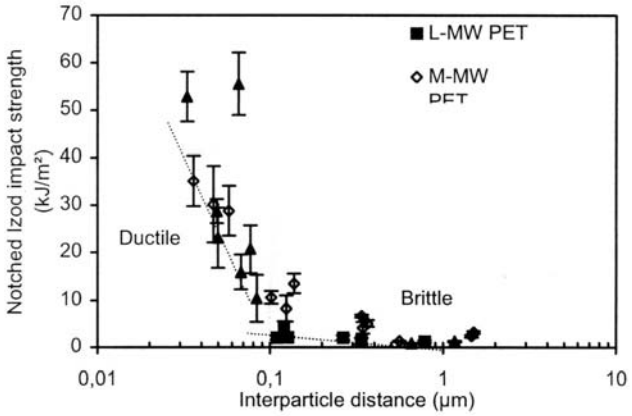


Figure 25 : *Résilience (Izod) à 20°C en fonction de la taille moyenne du ligament interparticulaire pour des mélanges PET/EP. Les différents symboles correspondent à différentes masses molaires de PET. M_n (g/mol) : ■ 18500 ; ◇ 29500 ; ▲ 38400. [Loyens et al. 2002]*

Il est toutefois important de noter que chacun des résultats présentés ci-dessus a été effectué dans des conditions expérimentales fixées (T, $\dot{\gamma}$, géométrie de l'échantillon). En particulier, la distance interparticulaire critique, L_c, varie fortement avec la température. La Figure 26 représente la résilience en fonction de la température pour différentes distances interparticulaires dans les systèmes étudiés par Borggreve et al. Selon la température choisie, la distance interparticulaire critique est différente: environ 120 nm à –20°C et 300 nm à 20°C. A partir de ces données, Borggreve et al. tracent la relation entre L_c et T_{DB}. (cf. Figure 27) et montrent que L_c croît linéairement avec T_{DB} jusqu'à environ 60°C. Au delà de 60°C, la matrice de PA-6 approche de sa transition vitreuse et ses caractéristiques mécaniques changent brutalement.

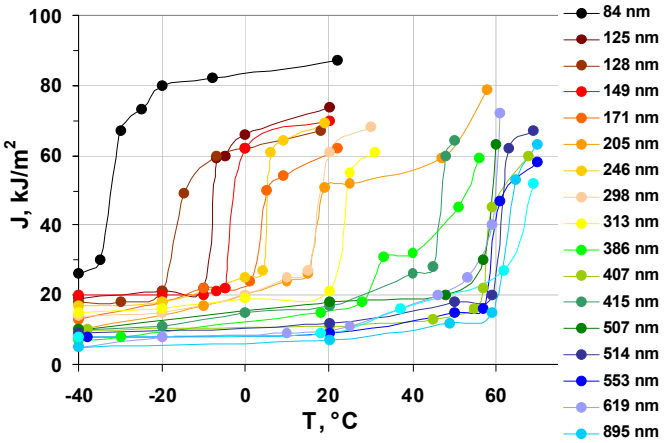


Figure 26 : *Résilience (Izod) en fonction de la température pour des mélanges renforcés de PA-6/EPDM ayant différentes distances interparticulaires. L'adhésion interfaciale est constante. Source: [Borggreve et al. 1987]*

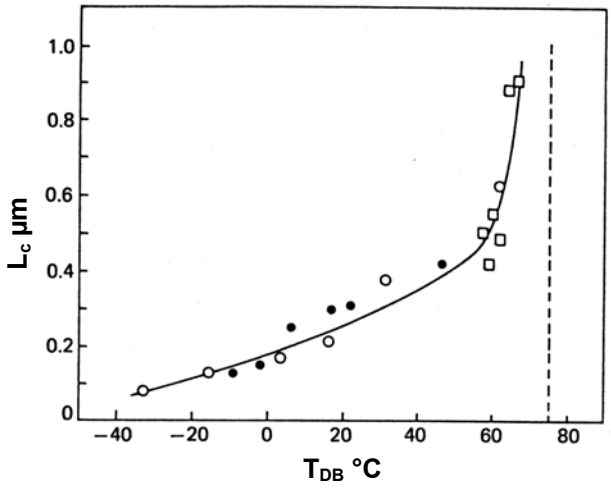


Figure 27 : *Distance interparticulaire critique, L_c, en fonction de la température de transition ductile-fragile, T_{DB} pour différents systèmes de PA-6 renforcé. [Borggreve et al. 1987]*

Taille de particule minimale, d_{min}

Pour une fraction volumique Φ donnée, le critère de distance interparticulaire et la relation (2.23) suggèrent que des particules les plus petites possibles sont optimales pour obtenir le meilleur renforcement. Pourtant, plusieurs travaux ont mis en évidence l'existence d'une taille de particule minimale, d_{min}, en dessous de laquelle le renforcement n'est plus efficace et ce, même lorsque le critère de distance interparticulaire ($L < L_c$) est respecté [Oostenbrink et al. 1990 ; Oshinski et al. 1996a]. Dans les systèmes renforcés de PA-6, cette taille minimale est de l'ordre de 200 nm (cf. Figure 28).

L'existence d'une taille minimale, d_{min}, est attribuée à la cavitation des particules. Lazzeri et Bucknall montrent que la contrainte requise pour la cavitation d'une particule d'élastomère est d'autant plus élevée que celle-ci est petite [Lazzeri et Bucknall 1993, 1995, 2000]. Ainsi, des particules trop petites cavitent peu et les vides créés ne suffisent pas pour générer une déformation plastique étendue et un renforcement important. L'approche développée par les auteurs s'appuie sur un critère énergétique nécessaire (et non suffisant) pour que la cavitation ait lieu. Ce critère compare la densité d'énergie stockée dans une particule donnée, W, à la densité d'énergie stockée dans cette même particule en présence d'une cavité de taille δ, W'(δ). Pour qu'il y ait cavitation, il faut qu'il existe une taille de cavité δ telle que:

$$W'(\delta) < W \qquad (2.24)$$

Pour une particule de taille d, cette condition est vérifiée lorsque la déformation volumique Δ_V de la particule excède une valeur critique Δ_{VC} définie par:

$$\Delta_{VC} = 4\left(\frac{4\Gamma}{3K_r d}\right)^{3/4} + \frac{3G_r F(\lambda_f)}{2K_r} \tag{2.25}$$

où d est la taille de la particule,

Γ l'énergie de surface de l'élastomère,

K_r le module en compression de l'élastomère (*bulk modulus*),

G_r le module de cisaillement de l'élastomère (*shear modulus*),

et $F(\lambda_f)$ est une fonction de l'élongation à la rupture en contrainte biaxiale, λ_f.

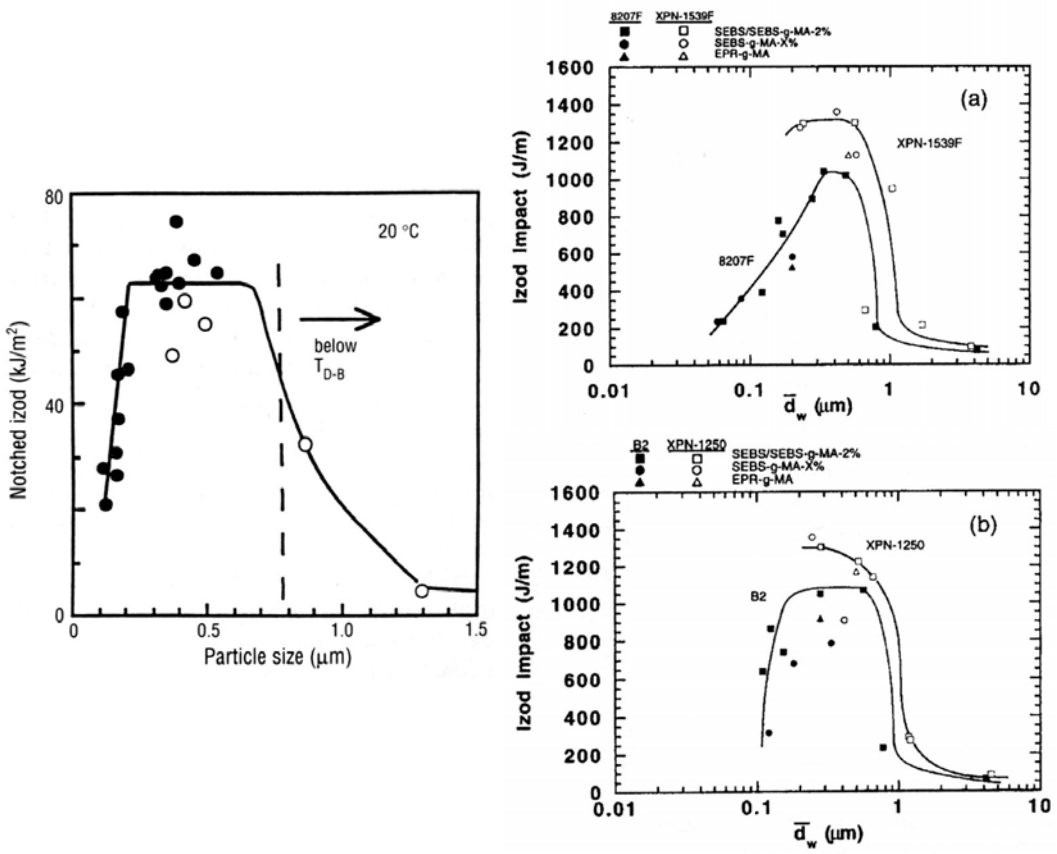


Figure 28 : *Résilience (Izod) à 20°C en fonction de la taille moyenne des particules pour différents systèmes de PA-6 ou PA-6,6 renforcés. Gauche: [Oostenbrink et al. 1990] Droite : [Oshinski et al. 1996a]*

Le principal aspect reflété par l'expression (2.25) est la relation entre la cavitation et la taille de la particule. Pour de grosses particules, le premier terme de l'expression devient négligeable et la déformation volumique critique décroît jusqu'à la valeur asymptotique, Δ_{VClim}, suivante:

$$\Delta_{VC\,lim} = \frac{3G_r F(\lambda_f)}{2K_r} \tag{2.26}$$

On retrouve dans cette valeur asymptotique le fait que les particules ayant un faible module de cisaillement cavitent plus facilement. En revanche, si l'on considère des particules de petites tailles - inférieures à 400 nm pour les élastomères traditionnellement utilisés dans le renforcement - Δ_{VClim} devient négligeable et l'expression (2.25) peut s'écrire:

$$\Delta_{VC} \cong 4\left(\frac{4\Gamma}{3K_r d}\right)^{3/4} \tag{2.27}$$

Cette relation traduit que les grosses particules cavitent plus tôt que les petites particules lors de la déformation. Pour la plupart des polymères, les contraintes d'écoulement, σ_Y, se situent autour de 50 – 100 MPa. Ainsi, ce modèle prédit que pour des particules de taille inférieure à 800 – 300 nm, l'écoulement plastique se produira sans cavitation. Sous réserve que la cavitation ait effectivement un rôle important dans les mécanismes de renforcement, on retrouve ici le critère de taille de particule minimale.

L'organisation cristalline de la matrice

Les effets de l'organisation cristalline de la matrice sur le renforcement, bien que connus dans le milieu de la plasturgie, n'ont été abordés que récemment de façon scientifique. Ils font l'objet des chapitres 6 à 8 de ce mémoire. En étudiant des systèmes renforcés de HDPE, Bartczak et al. observent que les barreaux prélevés loin du seuil d'injection ont une résistance au choc sensiblement plus élevée que ceux prélevés proche du seuil [Bartczak et al. 1999b]. Stimulés par ces observations, des travaux récents de Schrauwen et al. montrent que la mise en forme et l'orientation cristalline de la matrice ont des effets majeurs sur le renforcement [Schrauwen et al. 2002]. Sous réserve que les dispersions soient identiques, les auteurs observent que l'efficacité du renforcement est très différente avec des barreaux injectés ou pressés (cf. Figure 29) ou avec des barreaux découpés parallèlement ou perpendiculairement à la direction d'injection (cf. Figure 30).

Des observations en diffraction des rayons X montrent que ces effets de la mise en forme peuvent être reliés directement à l'organisation cristalline de la matrice qui s'oriente selon les directions d'écoulement lors de l'injection. Par ailleurs, Schrauwen et al. remarquent que l'incorporation de particules exacerbe l'orientation de la matrice, en modifiant probablement les écoulements locaux lors de la mise en forme.

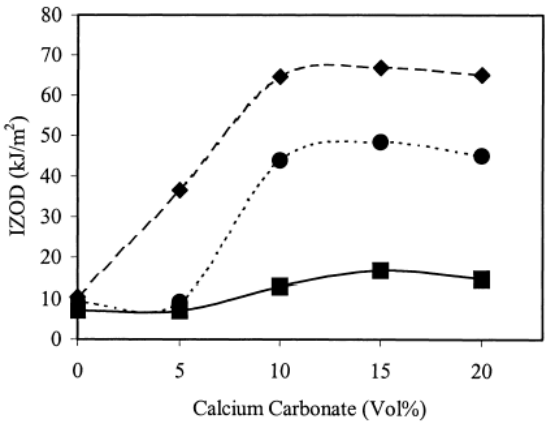


Figure 29: *Résilience Izod de HDPE renforcé en fonction de la fraction volumique en particules $CaCO_3$ pour des barreaux pressés (■) ou injectés et prélevés loin (●) ou près (◆) du seuil d'injection. [Schrauwen et al. 2002]*

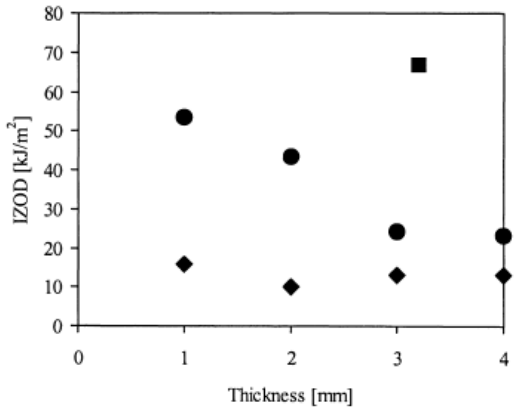


Figure 30: *Résilience Izod de HDPE renforcé par 15% de particules $CaCO_3$ en fonction de l'épaisseur pour des barreaux injectés (■) ou découpés dans des plaques parallèlement (●) et perpendiculairement (◆) à la direction d'injection. [Schrauwen et al. 2002]*

Conformément à ces résultats, les simulations numériques de van Dommelen et al. montrent qu'une orientation unidirectionelle de la matrice a des effets significatifs sur le développement de la déformation plastique [van Dommelen et al. 2003]. Cependant, ces résultats prédisent également que la déformation plastique étendue favorisée par l'orientation cristalline est obtenue pour une direction particulière de sollicitation au détriment des autres directions pour lesquelles la déformation plastique est nettement moins prononcée (cf. Figure 31). Ainsi, la résistance au choc de tels échantillons orientés devrait dépendre significativement de la direction d'impact.

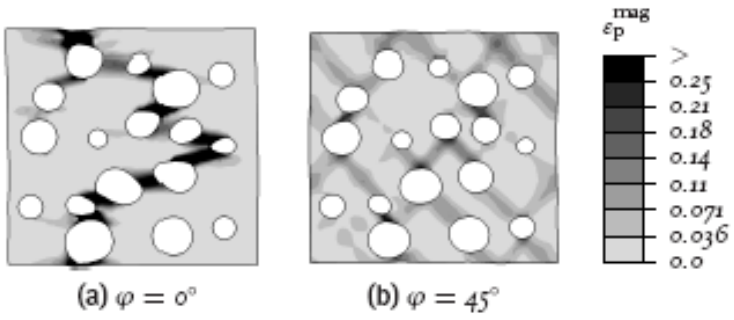


Figure 31: *Influence de l'anisotropie unidirectionelle de la matrice sur l'ampleur de la déformation plastique, ε_p^{mag}, pour des orientations, φ, différentes. [van Dommelen et al. 2003]*

Origine physique de la distance interparticulaire critique, L_c

Modèles de recouvrement des champs de contrainte

Les premiers arguments proposés pour décrire les mécanismes de renforcement sont d'ordre purement mécanique. Dans un premier temps, Hobbs et al. et Wu suggèrent que la différence de module entre l'élastomère et la matrice génère de fortes concentrations de contrainte autour des particules. Lorsque L est suffisamment faible, ces champs de contrainte se superposent ce qui facilite l'amorçage et la propagation de la déformation plastique de la matrice [Hobbs et al 1983; Wu 1985].

Dans un second modèle, Margolina et Wu considèrent également le fait que la cavitation des particules réduit l'état de triaxialité des contraintes et favorise l'amorçage de la déformation plastique [Wu 1988; Margolina et Wu 1988]. La morphologie des systèmes renforcés consiste en une distribution de ligaments interparticulaires plus ou moins épais. Les auteurs justifient alors l'existence d'une distance critique, L_c, de la façon suivante : pour des distances, L, inférieures à L_c, le nombre de ligaments fins percolant au travers du matériau est suffisant pour permettre une déformation plastique étendue; en revanche pour $L > L_c$, les ligaments fins ne sont pas assez nombreux pour empêcher la rupture fragile.

Plusieurs études s'appuyant sur des modèles micromécaniques à éléments finis, en deux ou trois dimensions, ont vérifié que le renforcement est effectivement dû à une déformation plastique importante de la matrice [Fukui et al. 1991; Dijkstra et Bolscher 1994]. Toutefois, ces travaux ne peuvent rendre compte de l'existence d'une distance critique absolue car les deux modèles proposés sont basés sur des notions de champ de contrainte et sont caractérisés par des grandeurs géométriques sans dimensions telles que le rapport de la taille de particule sur la distance entre particules. L'origine physique de le distance critique L_c semble plutôt liée à une caractéristique de la matrice comme le suggèrent fortement les études expérimentales présentées dans la partie précédente.

Modèle des couches orientées

Muratoglu et al. ont proposé les premiers un modèle reliant la distance critique L_c à la structure cristalline du matériau [Muratoglu et al. 1995a]. Ce modèle considère qu'à l'interface avec une seconde phase, la matrice adopte une structure cristalline orientée d'épaisseur bien définie, $L_c/2$. Dans une étude préliminaire, les auteurs se sont intéressés à la

structure cristalline de films minces de PA-6 confinés entre deux couches de substrat comme indiqué sur la Figure 32 [Muratoglu et al. 1995b].

Ordinairement, dans des échantillons massifs, les polymères semi-cristallins adoptent une structure sphérolitique. En revanche, dans les films minces d'épaisseur inférieure à 2 µm, la structure du PA6 est bidimensionnelle avec des agrégats cristallins de type discoïde (cf. Figure 33). Les lamelles cristallines formant ces agrégats se tiennent perpendiculairement à l'interface tandis que l'axe des chaînes y est parallèle comme l'illustre la Figure 34. Cette orientation préférentielle devient plus diffuse et disparaît progressivement à mesure que l'on s'éloigne du substrat. Muratoglu et al. trouvent que l'épaisseur de la couche orientée dans le PA-6 est d'environ 70 nm indépendamment de la nature du substrat.[1] Des analyses structurales par diffraction électronique et rayons-X aux grands angles montrent que les plans cristallins parallèles à la surface du substrat sont ceux qui contiennent les liaisons hydrogènes (plans (001) de la structure α). Les auteurs attribuent alors l'orientation préférentielle de la structure à une minimisation de l'énergie interfaciale lors de la cristallisation. Cette cristallisation préférentielle ou *transcristallinité* avait été observée dans les cas du PA-6,6 et du PA-6,10 où les plans contenant les liaisons hydrogènes s'alignaient parallèlement à l'interface avec le substrat [Keller 1959; Scott 1957].

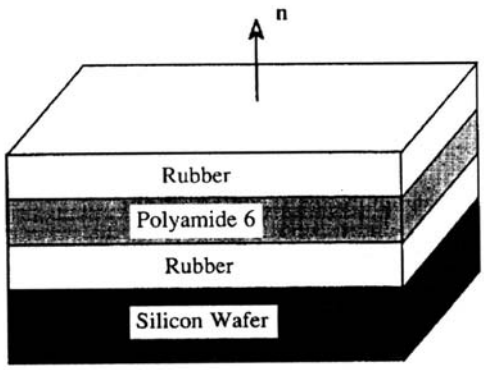


Figure 32 : *Schéma de la préparation de films minces de PA-6 par Muratoglu et al. obtenus par spin-coating et confinés entre deux couches de substrats (soit élastomère soit polystyrène). [Muratoglu et al. 1995b]*

Cette anisotropie de la structure cristalline implique une importante anisotropie des propriétés mécaniques. Lin et Argon montrent que la déformation plastique dans un

1 Dans leurs études suivantes concernant le renforcement au choc, Muratoglu et al. estiment que la couche orientée n'a plus pour épaisseur 70 nm mais 150 nm, ce qui correspond effectivement à $L_c/2$ [Muratoglu et al. 1995a]. Ce changement serait dû au fait que la couche supérieure de substrat utilisé dans l'étude préliminaire ne contribue pas à l'orientation de la structure cristalline comme l'ont montré ultérieurement Bartczak et al. dans une étude similaire sur du HDPE [Bartczak et al. 1999c].

monocristal de PA-6 s'effectue selon trois mécanismes de cisaillement : deux glissements selon l'axe des chaînes pour les systèmes cristallins (001)[010] et (100)[010] et un glissement transverse aux chaînes pour le système (001)[100] [Lin et Argon 1992].[2] Parmi ces trois mécanismes de déformation, le glissement des chaînes du système (001)[010] est celui qui est le plus facilement activé. Par exemple, à température ambiante et en cisaillement pur, la contrainte seuil nécessaire pour amorcer la déformation plastique est de 16,2 MPa pour le système (001)[010] tandis qu'elle est d'environ 23 MPa pour les systèmes (100)[010] et (001)[100].

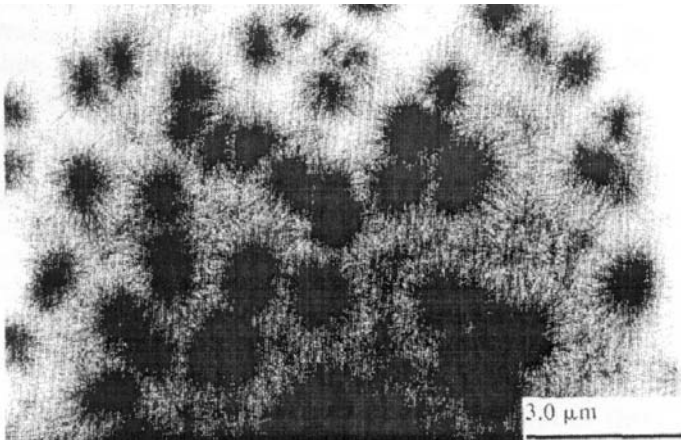


Figure 33 : *Micrographie MET de la structure cristalline de type "discoïde" dans un film mince de PA-6 (épaisseur 0,15µm) confiné entre deux couches de PS (vue de dessus). Le faisceau d'électron détruit le cristal ce qui produit un contraste dû aux variations d'épaisseur entre zones amorphes et zones cristallines détruites. [Muratoglu et al. 1995b]*

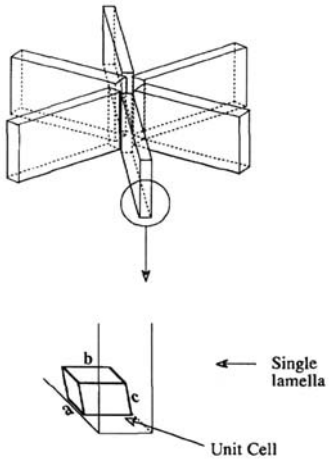


Figure 34 : *Modèle proposé par Muratoglu et al. pour décrire la structure discoïde d'un film très mince de PA-6. L'axe des chaînes et les plans (001) sont parallèles à l'interface avec le substrat. [Muratoglu et al. 1995b]*

Muratoglu et al. suggèrent alors que l'orientation cristalline observée dans les films minces se produit également dans les systèmes renforcés autour des particules [Muratoglu et al. 1995a]. Cette proposition n'a pas été vérifiée expérimentalement dans des échantillons renforcés massifs mais une couche cristalline orientée autour des particules d'élastomère a été mise en évidence dans des films fins de PA-6/EPDM préparés par *spin-coating* (Figure 35).

[2] Conformément à la terminologie cristallographique traditionnelle, les systèmes cristallins de cisaillement énoncés ci-dessus sont décrits par la donnée d'un plan et d'une direction. Le plan est caractérisé par les coordonnées de sa normale (hkl), et la direction par les coordonnées de son vecteur directeur [xyz]. Ainsi, dans le système (hkl)[xyz], les plans (hkl) glissent les uns par rapport aux autres selon la direction [xyz].

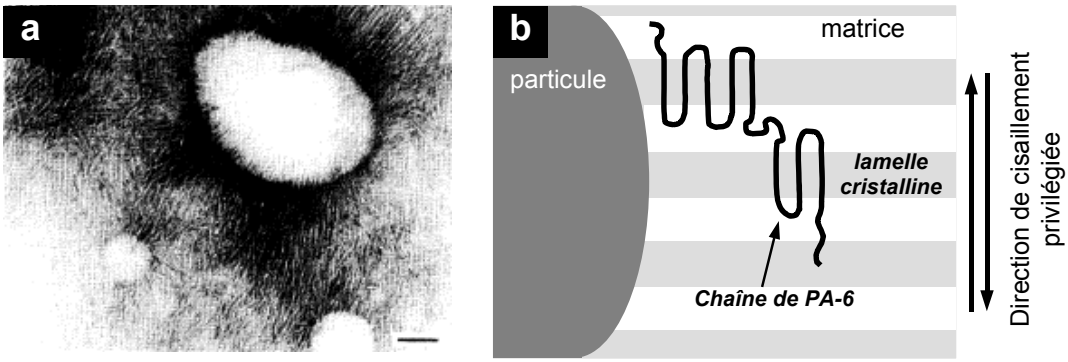


Figure 35 : a. *Micrographie MET d'un film de PA-6/EPDR-g-MA marqué à l'acide phosphotungstique. Les lignes noires sont les zones amorphes et les lignes blanches sont les lamelles cristallines. Les particules ne sont pas marquées et apparaissent en blanc. La barre d'échelle correspond à 100 nm. [Muratoglu et al. 1995a]* ***b.*** *Schéma illustrant la configuration des chaînes au voisinage de l'interface particule/matrice.*

Le modèle est décrit de la façon suivante. Lorsque L est supérieure à L_c, la matrice a une structure cristalline essentiellement isotrope comme l'illustre la Figure 36a. Elle présente un comportement fragile comme le matériau non-renforcé. En revanche, pour $L < L_c$, les couches orientées sont interconnectées et percolent au travers de tout l'échantillon comme l'indique la Figure 36b. Dans un tel matériau, les régions interparticulaires orientées à 45° avec la direction locale de traction se déforment plastiquement par glissement des chaînes (système (001)[010]) et glissement transverse (système (001)[100]). En revanche, les régions interparticulaires orientées perpendiculairement à la direction locale de traction ne se déforment pas ou peu puisqu'elles ne sont pas sollicitées en cisaillement. Ceci permet une importante déformation plastique de la matrice qui s'accompagne de la formation de cavités allongées comme l'illustre la Figure 37.

Vérifications et limitations du modèle des couches orientées

Une série d'études similaires à celles de Muratoglu et al. ont été réalisées sur des systèmes renforcés de HDPE afin de généraliser le modèle des couches orientées à des matrices semi-cristallines ne présentant pas de liaisons hydrogènes [Bartczak et al. 1999a, b, c]. Comme pour le PA-6, les auteurs mettent en évidence l'existence de plans de glissement privilégiés et d'une couche cristalline fortement orientée dans des films minces d'épaisseur inférieure à 300 nm [Bartczak et al. 1992, 1999c]. Dans ce cas, l'origine physique de l'orientation cristalline ne peut s'expliquer par la présence de liaisons hydrogènes, inexistantes dans le HDPE. Elle se justifierait alors par des considérations liées à la cinétique de cristallisation où le substrat agit comme un agent nucléant.

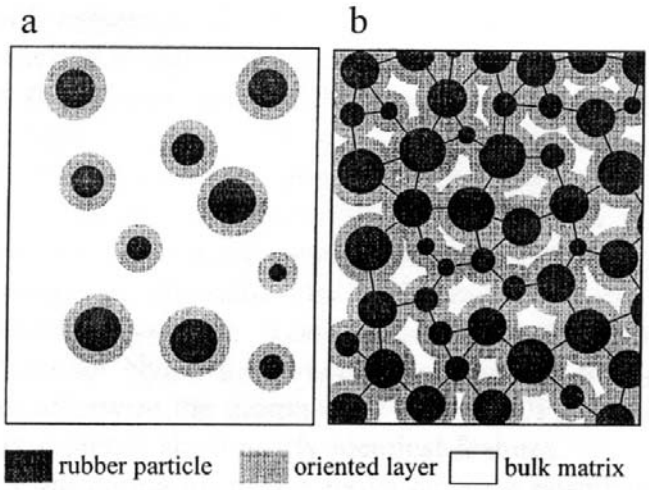


Figure 36 : *Représentation schématique de la structure des mélanges renforcés. Les particules de renforcement sont en noir, la matrice cristalline isotrope en blanc et la couche de matrice orientée en gris.* ***a.*** *L est supérieure à deux fois l'épaisseur de la couche orientée, le comportement est fragile.* ***b.*** *L est inférieure à deux fois l'épaisseur de la couche orientée, une structure fortement orientée avec une résistance plastique réduite s'étend dans tout le matériau. Les lignes noires représentent l'orientation des lamelles cristallines dans les ligaments interparticulaires. [Muratoglu et al. 1995a]*

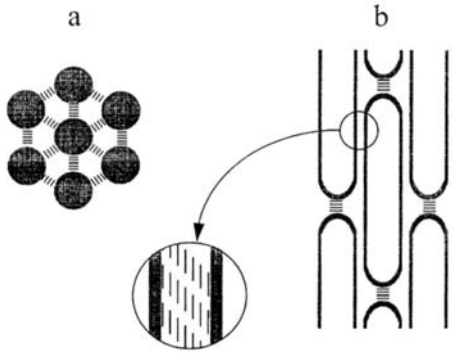


Figure 37 : *Schémas illustrant les mécanismes de déformation d'un élément de matrice renforcée sollicité en traction.* ***a.*** *avant et* ***b.*** *après la déformation plastique. Les traits parallèles entre les particules ou les cavités représentent les plans de cisaillement privilégiés (plans (001) pour le PA-6). [Muratoglu et al. 1995a]*

Le modèle des couches orientées a été traité par la suite par plusieurs études basées sur des calculs par éléments finis. Les simulations réalisées par Tzika et al. considèrent une distribution de particules tridimensionnelle et régulière [Tzika et al. 2000]. Les particules sont modélisées par des vides et la matrice présente deux types de comportement: un comportement anisotrope sur une couche d'épaisseur $L_c/2$ autour des particules et un comportement isotrope pour le reste. Ces simulations confirment que la déformation plastique de tels systèmes est très sensible à l'état de confinement de la matrice et au taux de triaxialité des contraintes. En particulier, lorsque le critère $L < L_c$ est vérifié, la matrice se déforme par

bandes de cisaillement multiple (*multiple shear banding*) dans les ligaments interparticulaires. Ces bandes sont orientées à 45° par rapport aux directions des contraintes principales et correspondent à un glissement des plans cristallographiques de faible résistance plastique. Ces résultats sont reproduits sur la Figure 38 qui compare les cas d'une matrice isotrope ($L >> L_c$) et d'une matrice anisotrope ($L < L_c$).

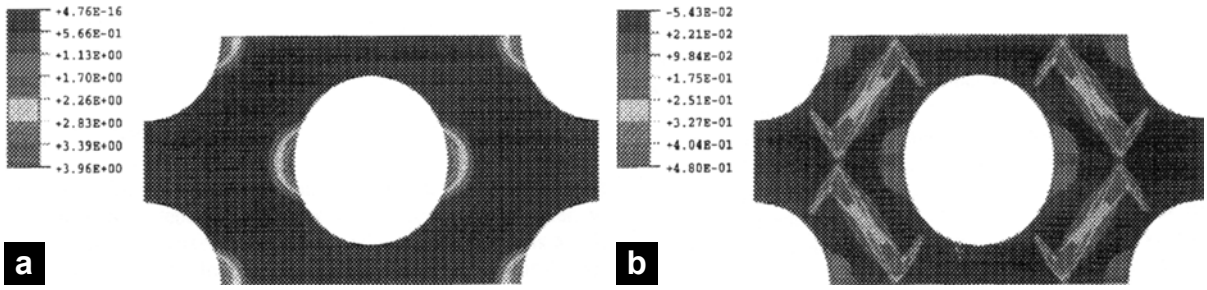


Figure 38 : *Déformation plastique équivalente d'un élément représentatif dans les cas où la matrice a un comportement isotrope, $L >> L_c$ (**a**) et anisotrope, $L < L_c$ (**b**). Dans le second cas, on distingue les bandes de cisaillement où peut se propager la déformation plastique. [Tzika et al. 2000]*

Plus récemment, de nouvelles simulations s'appuient sur des distributions aléatoires de particules et traduisent plus fidèlement la nature composite – alternance de lamelles cristallines et amorphes – de la matrice [van Dommelen et al. 2003; Parsons et al. 2003]. Comme dans les travaux Tzika et al., ces modèles observent qu'une couche cristalline orientée percolant au travers du matériau permet une déformation plastique étendue et réduit localement la triaxialité des contraintes. Toutefois, les travaux de van Dommelen et al. suggèrent qu'une orientation globale de la matrice générerait des dissipations d'énergie plus importantes que dans le cas de couches orientées.

Le modèle des couches orientées permet ainsi de relier l'existence d'une distance interparticulaire critique à une grandeur caractéristique de la matrice semi-cristalline mais il présente des limitations car il ne peut rendre compte de la dépendance en température de L_c (cf. Figure 27) ou des effets de la mise en forme (cf. Figure 29 et Figure 30). Par ailleurs, à part les études préliminaires sur film mince, il n'existe pas d'observations claires de couches orientées dans des systèmes renforcés massifs. On pourrait en outre s'attendre à ce que les conditions de mise en forme (vitesse de refroidissement, cisaillement…) fassent varier significativement la structure cristalline et donc l'efficacité du renforcement.

Conclusion

La fragilité des polymères semi-cristallins en présence d'une entaille provient de leur sensibilité à des états de contrainte triaxiaux. L'incorporation de particules permet de réduire considérablement cette fragilité en redistribuant les contraintes dans le matériau et en favorisant la déformation plastique de la matrice. On peut par cette méthode obtenir un comportement ductile dans des conditions où le polymère seul est fragile. Expériences et théories mettent bien en évidence d'une part le rôle de la cavitation ou de la décohésion des particules permettant de redistribuer localement les contraintes et d'autre part le rôle de la déformation plastique de la matrice à l'origine de la dissipation d'énergie et du renforcement. Les nombreuses études consacrées à cette technique ont également permis de déterminer plusieurs critères caractérisant l'efficacité du renforcement. Les critères les plus pertinents concernent les caractéristiques mécaniques de la matrice et de l'additif (rapport des modules, adhésion) et surtout la morphologie (tailles de particule maximale et minimale, distance interparticulaire critique).

L'existence d'une distance interparticulaire critique, L_c, caractéristique de la matrice et indépendante de la nature des particules est particulièrement intéressante car elle semble gouverner la transition ductile-fragile. Parmi les modèles proposés, seul le modèle microscopique de Muratoglu et coll. parvient à expliquer l'origine physique de cette longueur critique. Ce modèle est basé sur le phénomène de transcristallinité et suggère qu'une couche cristalline fortement orientée d'épaisseur bien définie se forme autour des particules. Lorsque la matrice est suffisamment confinée (i.e. le critère de Wu est vérifié: $L < L_c$), ces couches orientées percolent au travers du matériau et permettent une déformation plastique très étendue. Cependant, à l'issue de cette étude bibliographique, nous remarquons que plusieurs questions subsistent et que le modèle des couches orientées ne rend pas compte de tous les aspects du renforcement. Nous mentionnons ici, de façon non-exhaustive, quelques-unes de ces questions:

La dépendance en température de la distance interparticulaire critique n'est pas expliquée par le modèle des couches orientées. Plus encore, le fait que la distance interparticulaire critique varie avec la température de transition ductile-fragile n'est pas cohérente avec l'idée d'une couche orientée d'épaisseur fixée et bien définie.

D’un point de vue expérimental, il existe peu d’observations claires des couches orientées. Les seules observations d'une croissance radiale des lamelles cristallines autour des particules ont été obtenues sur des films minces et non dans des systèmes renforcés massifs.

Par ailleurs, les mécanismes de formation de la couche orientée restent à éclaircir. En particulier, les explications basées sur la cinétique de cristallisation sont contradictoires avec l'idée que l'épaisseur de la couche orientée est une caractéristique intrinsèque de la matrice. En effet, on pourrait s'attendre à ce que les conditions de mise en forme (vitesse de refroidissement, sollicitations mécaniques…) fassent varier significativement cette épaisseur.

Outre les problèmes liés à l’existence d’un confinement critique, le renforcement fait intervenir des phénomènes complexes qui suscitent encore des recherches actives. Par exemple, les critères mécaniques d'adhésion entre matrice et particule ou les mécanismes de cavitation des particules sont essentiellement décrits qualitativement et restent difficiles à prévoir quantitativement.

Références

Argon A.S. et Cohen R.E. 2003 *Polymer*, **44**, 6013

Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E. 1992 *Macromolecules*, **25**, 5036

Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E.et Weinberg M. 1999a *Polymer*, **40**, 2331

Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E.et Weinberg M. 1999b *Polymer*, **40**, 2347

Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E.et Kowalewski T. 1999c *Polymer*, **40**, 2367

Baumann U.D. 1998 *Master's Thesis*, MIT, Cambridge, MA

Borggreve R.J.M., Gaymans R.J., Schuijer J. et Ingen Housz J.F. 1987 *Polymer*, **28**, 1489

Borggreve R.J.M., Gaymans R.J. et Schuijer J. 1989a *Polymer*, **30**, 71

Borggreve R.J.M., Gaymans R.J. et Eichenwald H.M. 1989b *Polymer*, **30**, 78

Broberg K.B. 1999 Cracks and fracture *Academic Press*, Cambridge

Dijkstra K., Oostenbrink A.J. et Gaymans R.J. 1991 *Conference on Deformation and Fracture of Polymers*, Plastics and Rubber Institute, Cambridge, 39

Dijkstra K. et Bolscher G.H.T. 1994 *J. Mater. Sci*., **29**, 4286

Doerr T.P. et Taylor P.L. 1994 J. *Chem. Phys.*, **101**, 10107

Donald A.M. et Kramer E.J. 1982 J. *Mater. Sci.*, **17**, 1765

Epstein B.N. 1979 *U.S. Patent* 4,174,358, Nov. 13, DuPont

Flexman E.A. 1978 *Int. Conf. Toughened Plastics*, Plastics and Rubber Institute, London, 14

Flexman E.A. 1979 *J. Polym. Engin. Sci.*, **19**, 564

François D., Pineau A. et Zaoui A. 1995 Comportement mécanique des matériaux, *Hermès*, Paris

Fukui T., Kikuchi Y. et Inoue T. 1991 *Polymer*, **32**, 2367

Gaymans R.J. et Borggreve R.J.M. 1989 *Contemporary Topics of Polymer Science*, Culbertson B.M. Editor, 6, 461

Gent A.N. 1978 *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, New York, 419

Hobbs S.Y., Bopp R.C. et Watkins V.H. 1983 *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 380

Holmes D.R., Bunn C.W. et Smith D.J. 1955 *J. Polym. Sci.*, **17**, 159

Kayano Y., Keskkula H. et Paul D.R. 1997 *Polymer*, **38**, 1885

Kayano Y., Keskkula H. et Paul D.R. 1998 *Polymer*, **39**, 2835

Keller A.J. 1959 *Polym. Sci.*, **35**, 161

Kohan M.I. 1995 *Nylon Plastics Handbook*, Hanser Editor

Loyens W. et Groeninckx G. 2002 *Polymer*, **43**, 5679

Lazzeri A. et Bucknall C.B. 1993 *J. Mater. Sci.*, **28**, 6799

Lazzeri A. et Bucknall C.B. 1995 *Polymer*, **36**, 2255

Lazzeri A. et Bucknall C.B. 2000 *ACS*, June

Lin L. et Argon A.S. 1992 *Macromolecules*, **25**, 4011

Lu M., Keskkula H.et Paul D.R. 1996 *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1467

Majumdar B., Paul D.R. et Oshinski A.J. 1997 *Polymer*, **38**, 1787

Margolina A. et Wu S. 1988 *Polymer*, **29**, 2170

Muratoglu O.K, Argon A.S., Cohen S.E. et Weinberg M. 1995a *Polymer*, **36**, 921

Muratoglu O.K, Argon A.S., Cohen S.E. 1995b *Polymer*, **36**, 2143

Muratoglu O.K, Argon A.S., Cohen S.E. et Weinberg M. 1995c *Polymer*, **36**, 4787

Narisawa I., Ishikawa M. 1990 *Crazing in Polymers*, Kausch H.H. Editor, 2, 375

Oliveira F.A. et Taylor P.L. 1994 *J. Chem. Phys.*, **101**, 10118

Oostenbrink A.J., Molenaar L.J., Gaymans R.J. 1990 *6th Annual Meeting of Polymer Processing Society*, Nice

Orowan E. 1949 *Rept. Prog. Phys.*, **12**, 185

Oshinski A.J. 1995 *PhD Thesis*, University of Texas, Austin

Oshinski A.J., Keskkula H. et Paul D.R. 1996a *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 623

Oshinski A.J., Keskkula H. et Paul D.R. 1996b *Polymer*, **37**, 4891

Oshinski A.J., Keskkula H. et Paul D.R. 1996c *Polymer*, **37**, 4909

Oshinski A.J., Keskkula H. et Paul D.R. 1996d *Polymer*, **37**, 4919

Oxborough R.J. et Bowden P.B. 1974 *Phil. Mag.*, **30**, 171

Scott R.G. 1957 *J. Appl. Phys.*, **28**, 1089

Schrauwen B.A.G., Govaert L.E., Peters G.W.M. et Meijer H.E.H. 2002 *Macromol. Symp.,* **185**, 89

Radon J.C. 1978 *J. Poly. Sci.,* **22**, 1569

Theoretical and Applied Mechanics (TAM 224/ CEE 210), Internet:
http://www.tam.uiuc.edu/courses/TAM224/Lab_manual/

Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E. et Weinberg M. 2002 *Polymer*, **43**, 3661

Tzika P.A., Boyce M.C. et Parks D.M. 2000 *J. Mech. Phys. Solids*, **48**, 1893

van Dommelen J.A.W., Brekelmans W.A.M. et Baaijens F.P.T. 2003 *Mechanics of Materials*, **35**, 845

Vincent P.I. 1961 *Plastics*, **26**, 141

Vincent P.I. 1964 *Plastics*, **29**, 179

Ward I.M. et Hadley D.W. 1993 *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley Editor

Wilbrink M.W.L., Argon A.S., Cohen R.E. et Weinberg M. 2001 *Polymer*, **42**, 10155

Wu S. 1983 *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **21**, 699

Wu S. 1985 *Polymer*, **26**, 1855

Wu S. 1988 *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 549

Wu X., Zhu X. et Qi Z. 1991 *8th International Conference on Deformation*, Yield and Fracture of Polymers, Young R.J. Editor, **78**, 1

Yee A.F. 1985 *Proc. Conf. Toughening of Plastics*, London

Yee A.F. et Pearson 1986 *J. Mat. Sci.*, **21**, 2462

Zhurkov S.N. et Tomashevsky E.E. 1966 *Conference on the Physical Basis of Yield and Fracture*, Oxford, 200

Chapitre 2

Caractérisation des dispersions par analyse d'image

Dans ce chapitre, nous présentons une méthode d'analyse d'image utilisant la microscopie électronique à transmission (MET) pour caractériser les morphologies de mélanges de polymères où une phase minoritaire est dispersée sous forme de particules dans une autre phase. Cette méthode a deux objectifs : reconstruire la distribution réelle en taille de particules et estimer la distribution en distance interparticulaire.

Le premier objectif est essentiellement un problème de stéréologie qui consiste à décrire une dispersion en trois dimensions à partir d'observations en deux dimensions. Les images obtenues en MET correspondent à des projections en deux dimensions de films ultraminces d'une épaisseur d'environ 100 nm. Pour reconstruire les distributions réelles en taille de particule, nous prenons en compte les effets de section et de projection au moyen d'un algorithme de Schwartz-Saltikov. Dans un second temps, nous estimons la distribution en distance interparticulaire en étendant le modèle de Wu. Cette méthode simple permet d'obtenir une description plus précise des morphologies mais repose sur des hypothèses fortes (particules sphériques, dispersion isotrope, empilement aléatoire des particules sur un réseau périodique). Les étapes et limitations de la méthode sont illustrées tout au long du chapitre par des exemples pratiques sur des systèmes renforcés de polyamide-12. Dans les chapitres suivants, nous utilisons ce travail pour étudier la relation entre le renforcement et la dispersion des particules dans la matrice.

Analysis of polymer blend morphologies from transmission electron micrographs.

Laurent Corté, Ludwik Leibler

Matière Molle et Chimie, Ecole Supérieure de Physique Chimie Industrielle (UMR ESPCI-CNRS 7167), 10 rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 05, France

Polymer **46**, 6360-6368 (2005).

Thermomechanical properties of polymer blends seem to depend on their morphology on microscales and in particular on the size of the dispersed phase particles and/or their distances (ligament thickness). Precise characterization of morphologies by few simple geometrical parameters is often a quite delicate task, in particular because of the strong polydispersity of these systems. We present here a simple method based on image analysis of transmission electron micrographs (TEM) to estimate both distributions in particle size and ligament thickness. We first reconstruct three dimensional distributions in particle size from two dimensional measurements and show in particular that corrections from section thickness become significant when thickness is comparable to particle size. Knowing the distribution in particle size, we extend the model initially proposed by Wu to estimate the distribution in ligament thickness. This method provides a more detailed relation between the distribution in particle size and the distribution in ligament thickness. Advantages and limitations of the method are illustrated by practical examples on polyamide-12 systems filled with various particle dispersions.

Introduction

Polymer blending offers an extraordinary rich range of new materials with enhanced characteristics regarding optical, chemical or mechanical performances[6,7]. For instance, the mechanical properties of a given polymer can be greatly modified – either improved or worsened - by incorporating particles of a second minority phase. Most often, the quality of the morphology (size, continuity, homogeneity, orientation…) is crucial for the final performances of these heterogeneous materials. In particular, Wu showed that the impact resistance of semi-crystalline polymers toughened with rubber particles is intimately related to the average ligament thickness, L_n, which is defined as the average surface-to-surface distance between neighbored particles[8]. In given impact conditions, a toughened system exhibits a ductile behavior when L_n is lower than some critical value while it gets brittle for larger values of L_n. Recent studies suggest that toughening efficiency also depends on several other parameters such as particle size[9], crystalline orientation[10] or more generally crystalline organization of the matrix[11] which are often strongly processing-dependent. Still, the quantitative characterization of the blend morphologies is of paramount importance. For example, Figure 39a and Figure 39b show micrographs of two distinct samples of polyamide-12 toughened by blending with the same copolymer. The impact toughness of these two samples are very different. Indeed, their notched Charpy impact toughness at 25°C are 100 kJ/m^2 and 80 kJ/m^2 respectively. Are the morphologies as different as impact experiments could suggest? Qualitatively, they look very similar but can one be certain? In fact, micrograph b is an image of the injected sample shown on image a after a thermal treatment (quiescent melting and recrystallization) which in principle does not alter the dispersion morphology. On the other hand, the dispersion shown on Figure 39c looks much denser than those on Figure 39a or b. One could expect very different mechanical properties. Yet, it is the same sample as in Figure 39a but the ultrathin section observed under TEM is about twice thicker. Hence, quantitative techniques which characterize particle dispersions are essential tools to understand how impact performances depend on the blend morphology and how they can be controlled in terms of compounding and processing.

Here, we present a fairly simple method based on image analysis of transmission electron micrographs to determine both distributions of particle sizes and ligament thicknesses. Image analysis is traditionally performed with scanning electron microscopy (SEM). In the present study, we use transmission electron microscopy (TEM) which provides additional information

at finer scales about the possible nanostructure of the particles and/or the crystalline organization of the matrix. Unlike SEM which shows cross-sections of the bulk morphology, TEM shows a 2D projection of a thin section of about 50-100 nm thick. In order reconstruct the true 3D distribution in particle size, we consider some specific features of the TEM technique as illustrated in Figure 40. A "cross-section" effect, which also exists with SEM, arises from the fact that the observed micrograph is a 2D section of randomly cut particles. As a result, the apparent diameter of a particle on the image is smaller than its real diameter as soon as the particle is not cut through its center. This is the case of particles 1 and 3 in Figure 40. Such effect implies that raw measurements overestimate the fraction of small particles. On the other hand, a "projection" effect, which is more specific to transmission microscopy, comes from the finite thickness of the thin section. All the particles which center is inside the thin film appear on the image with their real diameter as shown in Figure 40 for particle 2. Hence, this latter effect can counterbalance the former cross-section effect. We correct both effects using a Schwartz-Saltikov algorithm for sections of finite thickness[12,13].

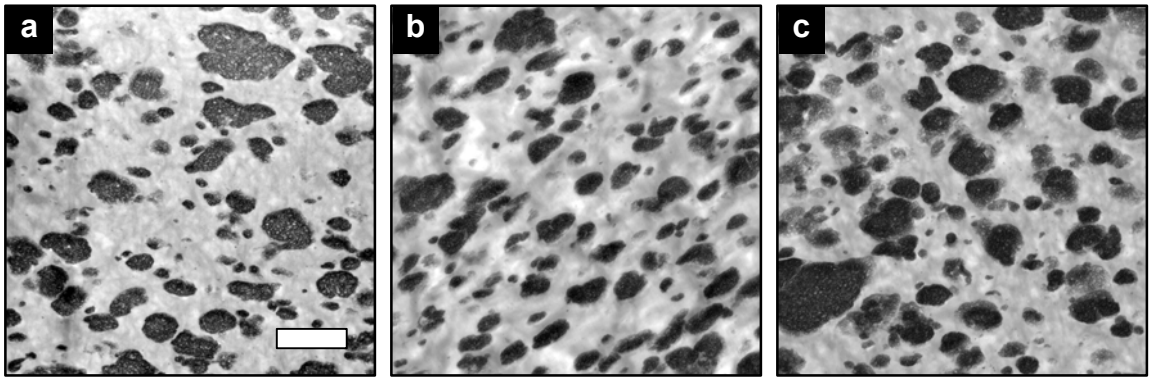


Figure 39: *Transmission electron micrographs of polyamide-12 toughened with 30% SBM particles.* ***a.*** *morphology of an injected sample.* ***b.*** *same sample as in a after a thermal treatment where the polyamide matrix was melted and recrystallized under quiescent conditions.* ***c.*** *same sample as in a but observation is done on a thicker ultrathin section.*

Unlike particle size and concentration which are rather well-controlled and measured, the ligament thickness is difficult to measure in a straightforward way. This difficulty is mostly due to the ambiguous definition of "neighbored particles" and to the reconstruction of true three-dimensional (3D) distributions from two-dimensional (2D) measurements. A first model proposed by Wu infers the average ligament thickness given the distribution in particle size[8]. Particles are assumed to be spherical, of same diameter and regularly packed on a periodic lattice. The average ligament thickness, L_n, is then estimated as follows:

$$L_n = d_n\left(C\left(\frac{\pi}{6\Phi}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right) \tag{3.1}$$

where d_n is the number average particle diameter, Φ the filler volume fraction and C a constant characterizing the lattice. This initial formula has later been modified in several subsequent studies, in particular to consider cases with a distribution in particle sizes[14,15]. However, the proposed expression only gives an average value of the ligament thickness while the shape of the whole distribution may have a significant role. For instance, the ability to initiate and propagate plastic deformation may be more sensitive to the fraction of thinner ligaments. Recently, Sigalov et al. developed an alternative and rigorous method which measures directly on the image the 2D distribution in ligament thickness[16]. The authors have captured significant effects of packing on the distribution in ligament thickness. In particular, they found that the ligament thickness distribution evolves during processing due to changes in particle packing alone. Such phenomenon could not be measured with the previous indirect method which assumes a lattice-like packing of particles.

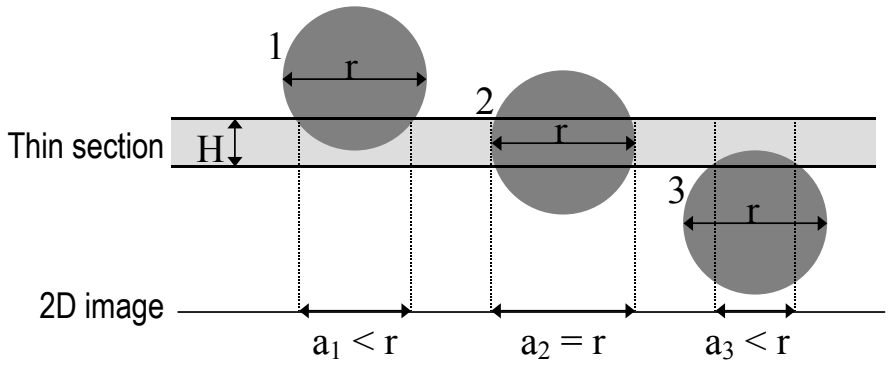


Figure 40: *Transmission microscopy shows a two-dimensional projection of a thin section. Particles 1, 2 and 3 have the same diameter, r. The center of particles 1 and 3 are above and below the thin section, respectively. Their apparent diameters a_1 and a_3 are smaller than their real diameter r (cross section effect). The center of particle 2 is inside the thin section. It appears on the image with its real diameter (projection effect).*

The intermediate method proposed here extends the indirect model of Wu to estimate the whole 3D distribution in ligament thickness. Once the 3D distribution in particle size has been determined, we deduce the corresponding distribution in ligament thickness assuming that particles are spherical and arranged on a periodic lattice. These calculations provide additional details about the morphology and in particular, an estimation of the standard deviation in

ligament thickness. The paper is organized as follows. The algorithm to correct TEM measurements and reconstruct the 3D distribution in particle size is given in a first part. A second part presents the estimation of the distribution in ligament thickness. Practical cases on polyamide-12 systems filled with copolymer particles illustrate the interests and limitations of each step. In particular, we use these examples to discuss the accuracy of the method and the restrictions induced by the lattice-like packing assumption.

Experimental

Materials

The method presented here has been applied to toughened polyamide-12 systems provided by Arkema. Here, the impact fillers are a polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly(methyl methacrylate) triblock copolymer (SBM) and a polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly[(methyl methacrylate)-*stat*-(*tert*-butyl methacrylate)] triblock copolymer (SB(MT)) which can react with the polyamide matrix. The synthesis of reactive SB(MT) block copolymers is described in a previous study[17]. Blending was achieved by extruding together the filler and the semicrystalline matrix. Different particle sizes and ligament thicknesses were obtained by varying the reactivity between the filler and the matrix as well as the processing conditions. More details about the preparation, morphology and performances of these systems can be found in other studies[11,18].

Characterization

Particle dispersions were characterized by transmission electron microscopy (TEM) using stained ultrathin sections. Ultrathin films of about 60 nm thick were cut by ultramicrotomy on a Leica Ultracut apparatus with a diamond knife at –100°C. Osmium tetroxide (OsO_4) vapor was used to selectively stain SBM particles. Experiments were carried out with a JEOL 100CX electron microscope at an acceleration voltage of 80 kV.

Image analysis

For each blend, particle size distribution was obtained by image analysis with the ImageJ software[19] on 200 to 800 particles and over several tens of μm^2.

Results and Discussion

Distribution in particle size

Data collection. Most image analysis softwares only treat binarized images: black particles for instance, distributed in a white matrix. Such images can be difficult to obtain because accurate binarization requires a clear initial image with good contrast between matrix and particles. Here, we only focus on the data treatment once the image has been binarized. As an example, a TEM micrograph of toughened polyamide-12 is presented in Figure 41a and b, before and after binarization respectively.

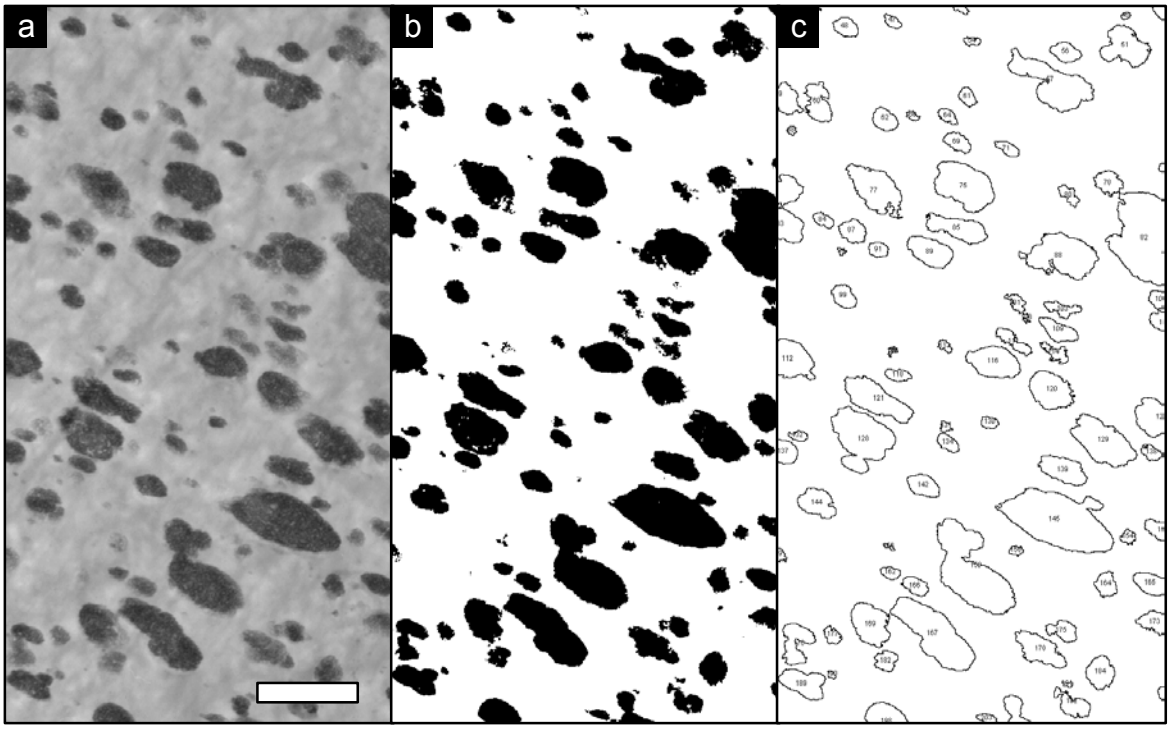


Figure 41: *TEM micrographs of polyamide-12 toughened with 20wt% of SBM particles.* ***a.*** *initial image.* ***b.*** *binarized image.* ***c.*** *analyzed image where particles are identified, numbered and outlined. (scale bar = 2 µm)*

Using an appropriate image analysis software, one can collect many information for each particle such as its cross-sectional area, long and small axis, coordinates, orientation, etc… as shown on Figure 41c where particles have been individually identified. In the following, these particles are approximated to spheres. An area equivalent diameter, d, is defined for each particle as the diameter of a circle of same cross-sectional area. It is given by:

$$d = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \tag{3.2}$$

where A is the cross-sectional area of the particle measured on the micrograph. Figure 42 shows the distribution and cumulated density in area equivalent diameter for the system presented in Figure 41. At this point, the analysis gives 2D measurements which are not corrected from any of the effects described in the introduction.

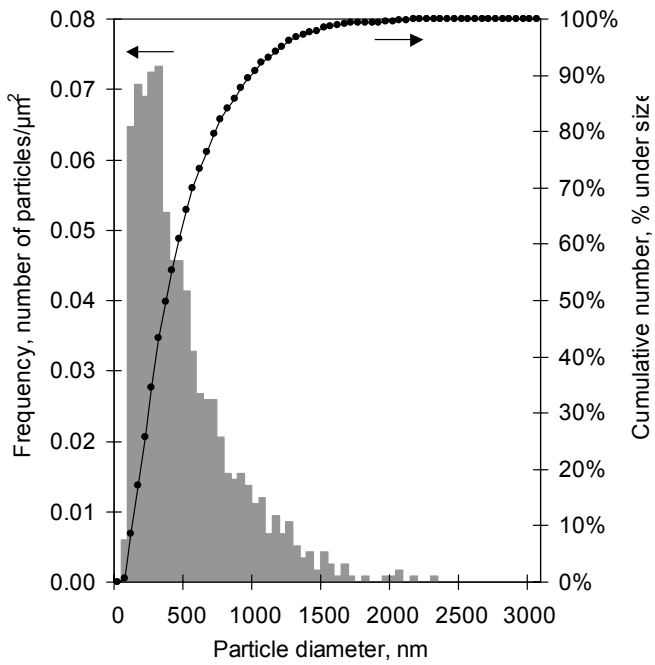


Figure 42: *Two-dimensional distribution in particle diameter for the sample presented in Figure 41. Diameter is an area equivalent diameter defined by (3.2).*

Cross-section and projection effects. Consider an image obtained from a thin section of a given thickness, H, as illustrated on Figure 40. On this image, the apparent diameter, a, of a given particle is not necessarily its real diameter, r, in the bulk. Let $N_A(.)$ be the 2D distribution in apparent diameter and $N_V(.)$ the 3D distribution in real diameter. Practically, $N_A(.)$ and $N_V(.)$ are used in a discrete form. They are divided into the same number of classes, p, of equal class width, Δ. For each class i ($0 \leq i \leq p$), $N_A(i)$ is the number of particles per unit area which apparent diameter is within the range $[i\Delta, (i+1)\Delta[$. The particle diameter in each class i is represented by its lower limit, $i\Delta$. Similarly, for each class j ($0 \leq j \leq p$), $N_V(j)$ is the number of particles per unit volume which real diameter is within the range $[j\Delta, (j+1)\Delta[$.

We distinguish the contribution of particles which center is located in or outside the film. For a given class i, $N_A(i)$ is decomposed as follows:

$$N_A(i) = N_A^{in}(i) + N_A^{out}(i) \tag{3.3}$$

where $N_A^{in}(i)$ and $N_A^{out}(i)$ are the number of particles per unit area belonging to class i and which center is respectively inside or outside the thin section. Particles which center is inside the thin section appear on the image with their real diameter, r, as shown on Figure 40 for particle 2. Hence, $N_A^{in}(i)$ can be written as:

$$N_A^{in}(i) = H\, N_V(i) \tag{3.4}$$

This contribution corresponds to what we described previously as the projection effect.

Particles which center is outside the thin section appear on the image with an apparent diameter, a, smaller than their real diameter r, as shown on Figure 40 for particles 1 and 3. Hence, $N_A^{out}(i)$ counts the particles which real diameter is greater than $i\Delta$ and which apparent diameter is $i\Delta$. It can be written as the following sum:

$$N_A^{out}(x) = \sum_{j=i}^{p} N_A(i,j) \tag{3.5}$$

where $N_A(i,j)$ is the number per unit area of particles which have an apparent diameter $i\Delta$ and a real diameter between $j\Delta$ and $(j+1)\Delta$. For each couple (i, j), Figure 43 shows that the center of such particles is confined into a narrow strip of width dh. There are two such strips corresponding to both faces above and below the film. As a consequence, $N_A(i,j)$ is related to the 3D distribution in real diameter by:

$$N_A(i,j) = N_V(j)\, 2\, dh \tag{3.6}$$

Using Pythagoras theorem, dh can be written as follows:

$$dh = \frac{\Delta}{2}\left(\sqrt{(j+1)^2 - i^2} - \sqrt{j^2 - i^2}\right) \tag{3.7}$$

and for each class i,

$$N_A^{out}(i) = \Delta \sum_{j=i}^{p} N_V(j)\left(\sqrt{(j+1)^2 - i^2} - \sqrt{j^2 - i^2}\right) \tag{3.8}$$

Substituting (3.4) and (3.8) into (3.3) gives the measured 2D distribution in apparent diameter $N_A(.)$ as a function of the unknown 3D distribution in real diameter $N_V(.)$ as follows:

$$N_A(i) = H\, N_V(i) + \Delta \sum_{j=i}^{p} N_V(j)\left(\sqrt{(j+1)^2 - i^2} - \sqrt{j^2 - i^2}\right) \qquad (3.9)$$

This last expression can also be written as a tensorial product:

$$\mathbf{N_A} = \mathbf{A}\, \mathbf{N_V} \qquad (3.10)$$

where $\mathbf{N_A}$ and $\mathbf{N_V}$ are vectors which coordinates are $N_A(i)$ and $N_V(j)$ respectively, and **A** is a 2nd order tensor defined by:

$$A_{ij} = 0 \qquad \text{if } i > j \qquad (3.11)$$

$$A_{ij} = H\delta_{ij} + \Delta\left(\sqrt{(j+1)^2 - i^2} - \sqrt{j^2 - i^2}\right) \qquad \text{if } i \le j \qquad (3.12)$$

For given values of H and Δ, inverting numerically **A** gives the 3D distribution in real diameter as a function of the 2D distribution in apparent diameter:

$$\mathbf{N_V} = \mathbf{A}^{-1}\, \mathbf{N_A} \qquad (3.13)$$

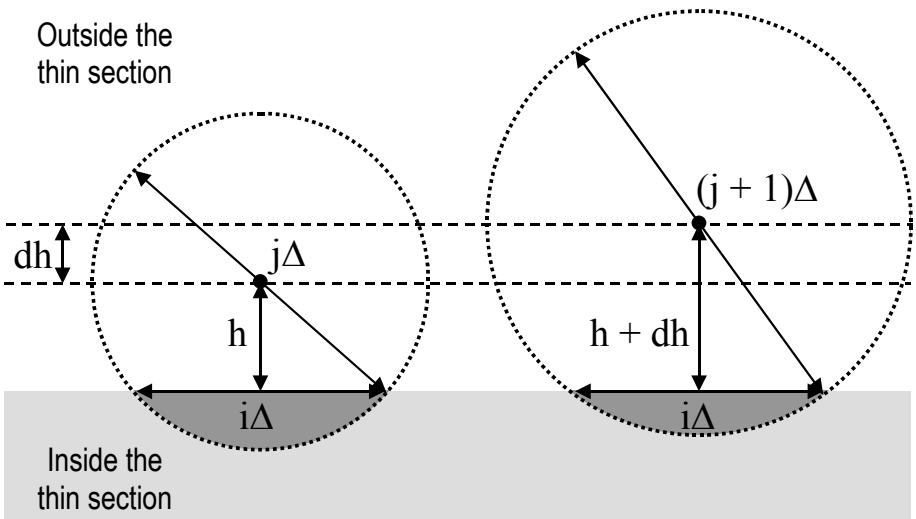


Figure 43: *Correction from the cross-section effect. The idea is to determine the contribution of particles which center is outside the thin section. Consider particles with an apparent diameter iΔ and a real diameter in the range [jΔ, (j+1)Δ[. Their center is located within a thin strip of thickness dh.*

Application to polyamide systems. Two systems of polyamide-12 filled with 10% of small SB(MT) and large SBM particles are analyzed in Figure 44 and Figure 45 respectively. Corresponding TEM micrographs are given in Figure 44a and Figure 45a. Figure 44b and Figure 45b show the 3D distributions in real diameter reconstructed with three values of section thickness: H = 0 nm which ignores the projection effect as if images were obtained by

scanning electron microscopy, H = 60 nm and H = 100 nm which is the typical range of thicknesses obtained by ultramicrotoming. In both systems, reconstructed distributions exhibit negative values for very small particle diameters. This is attributed to two factors. Firstly, some of the smallest particles are probably not detected by image analysis[13]. Secondly, the cross-section effect can be overcorrected when the projection effect is not properly considered. Negative values are indeed more pronounced when reconstruction is done assuming an infinitely thin section (H = 0 nm).

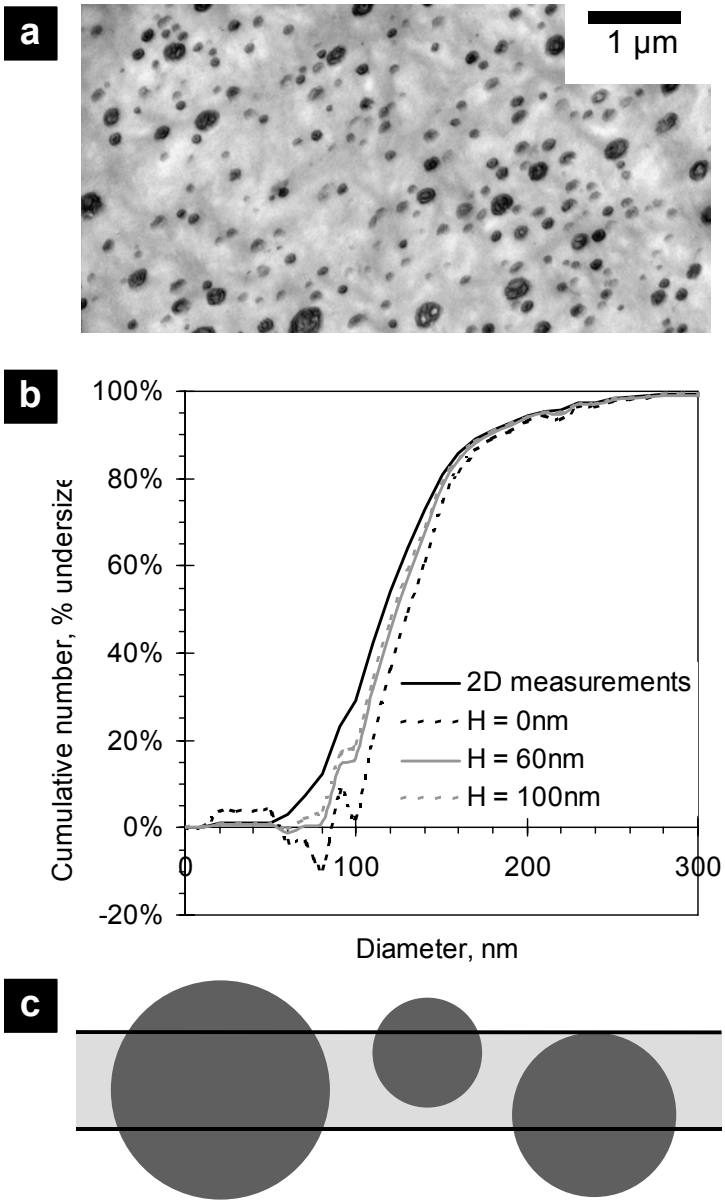


Figure 44: *Analysis of polyamide-12 toughened with 10wt% of small SB(MT) particles ($d_n \approx 130$ nm).* ***a.*** *TEM micrograph.* ***b.*** *Distribution in particle diameter before and after reconstruction for different values of section thickness (Δ = 10 nm; H = 0, 60 and 100 nm).* ***c.*** *Scheme to scale comparing particle size to section thickness*

In the case of small particles, reconstructed distributions given in Figure 44b are significantly shifted towards larger particle sizes. Such shift is expected when correcting data from the cross-section effect which overestimates the fraction of small sizes. However, this correction is less pronounced for the non-zero section thicknesses (H = 60 and 100 nm). Here, particle size is comparable to section thickness. As a consequence, many observed particles actually have their center inside the thin section as represented in Figure 44c. The magnitude of the projection effect is comparable to that of the cross-section effect so that both corrections must be considered.

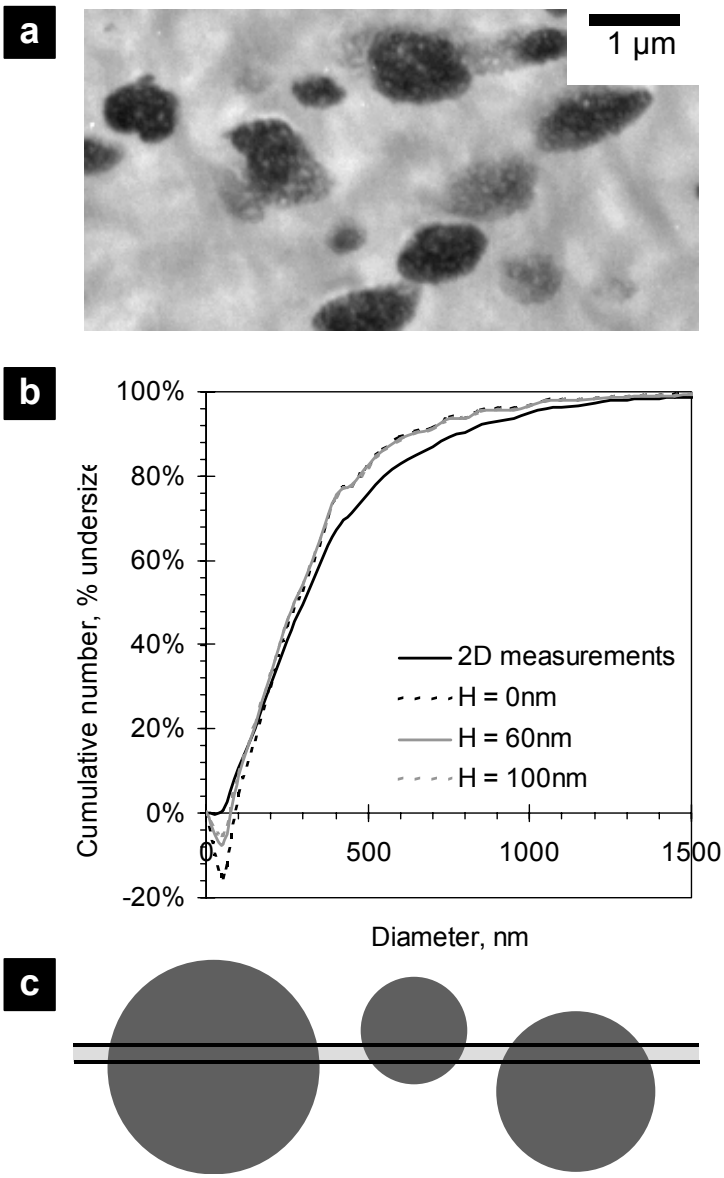


Figure 45: *Analysis of polyamide-12 toughened with 10wt% of large SBM particles ($d_n \approx 340$ nm).* ***a.*** *TEM micrograph.* ***b.*** *Distribution in particle diameter before and after reconstruction for different values of section thickness (Δ = 50 nm; H = 0, 60 and 100 nm).* ***c.*** *Scheme to scale comparing particle size to section thickness.*

In the case of large particles, 3D reconstruction shown in Figure 45b also gives more weight to large particle sizes. However, the section thickness, H, has no or little effect. All three reconstructed distributions for H = 0, 60 and 100 nm are very similar. Here, particles are much larger than the section thickness as illustrated in Figure 45c. As a result, most particles have their center outside the thin section. Their apparent diameter is smaller than the real one. The projection effect is negligible as compared to the cross-section effect.

To check the quantitative accuracy of the analysis, a good criterion is to back calculate the known volume fraction of filler, Φ, from the reconstructed distribution. Assuming that particles are spherical and taking either the lower (jΔ) or higher, ((j+1)Δ) limit for each class j, the volume fraction should be bounded by the following expression:

$$\sum_{j=0}^{p} N_V(j)\frac{\pi}{6}(j\Delta)^3 \le \Phi \le \sum_{j=0}^{p} N_V(j)\frac{\pi}{6}((j+1)\Delta)^3 \qquad (3.14)$$

After reconstruction taking a section thickness H of 60nm, a good agreement is obtained in most cases. For instance, ranges of 9-11% and 12-14% are obtained for both systems presented in Figure 44 and Figure 45 respectively, for which the volume fraction is known to be approximately 10%.

Log normal fit. For many particle dispersions[20] and for polymer blends in particular[8], the distribution in particle size often obeys a log-normal distribution. Such statistical law is given by the following density, f_d:

$$f_d(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\, s\, x} \exp\left[-\frac{(\ln(x)-m)^2}{2\, s^2}\right] \qquad \text{for } x \in]0, +\infty[\qquad (3.15)$$

where s and m are the standard deviation and number average of the distribution in ln(x) respectively. For PA12/SBM systems, the corrected distributions in particle diameter are very well described by log-normal laws as shown in Figure 8 for both small and large particles.

Distribution in ligament thickness

Assumptions. In the following, we estimate the distribution in ligament thickness knowing the particle volume fraction and the distribution in particle size. This method is based on the same assumptions as the initial model of Wu[8]:

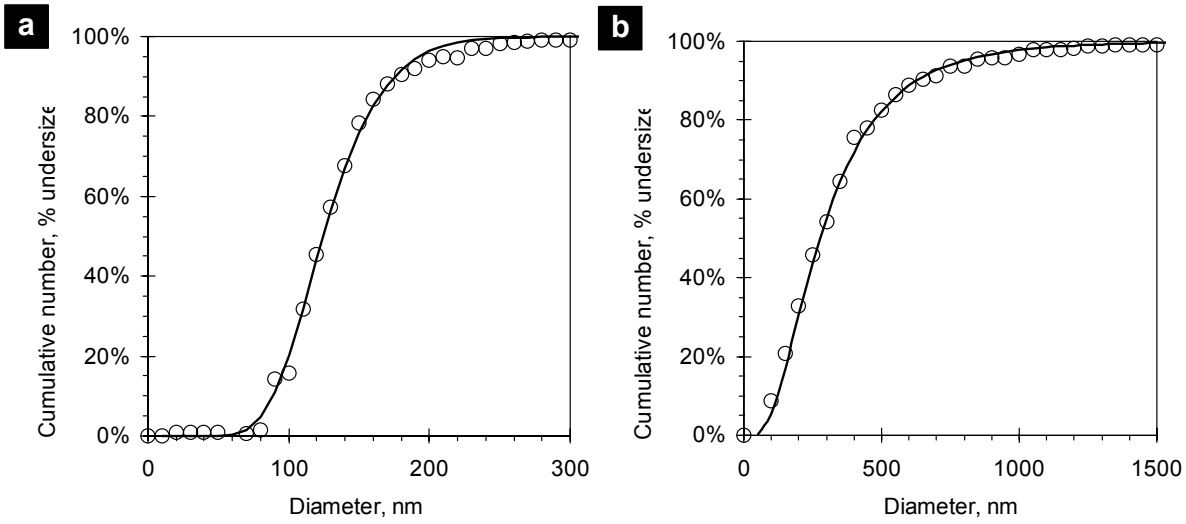


Figure 8: *Log-normal fit of the distributions in particle diameter presented in Figure 44 (**a**) and Figure 45 (**b**). Open circles correspond to experimental data after correction (H=60 nm). Full lines represent the best log-normal fit (a. m=4.83, s=0.26, b. m=5.59, s=0.68).*

1. Particle dispersion is isotropic so that sections along one plane are representative of the whole bulk morphology.

2. Particles are spherical. This is a rather good approximation for the systems presented here. Particles are slightly elongated and their average circularity (ratio of the smallest axis over the larger one) is about 0.6-0.8. In some systems, however, particles can be strongly anisotropic because of their original shape like clays[21] and glass-fibers[22] or because of deformation induced by processing like rubber particles in injection-molded samples[23].

3. Particles are dispersed on a given periodic lattice. Here, we arbitrarily chose a body centered cubic lattice. This is the main restriction of the present method which does not measure the real packing of the particles. As a consequence, the estimated distribution in ligament thickness only results from the distribution in particle size.

4. Particles are randomly dispersed on the lattice regardless of their size meaning that the size of a given particle does not depend on the size of its neighbors. Possible overlap of very large neighbored particles is neglected. The validity of this point will be discussed later.

Within this context, the morphology of a given system is completely described by its filler volume fraction, Φ, and by the density, f_d, of its distribution in particle diameter.

Average ligament thickness. Consider a given system (Φ, f_d) and two neighbored particles A and B of diameter d_A and d_B respectively, as shown on Figure 9. Ligament thickness, L_{AB}, between A and B is expressed by:

$$L_{AB} = D - \frac{1}{2}\left(d_A + d_B\right) \tag{3.16}$$

where D is the center-to-center distance between particles A and B. The average ligament thickness, L_n, is given by the following expression[14,15]:

$$L_n = d_n\left[C\left(\frac{\pi}{6\Phi}\right)^{\frac{1}{3}} e^{s^2} - 1\right] \tag{3.17}$$

where C is a constant characterizing the lattice on which particles are supposed to be dispersed (1.00 for cubic, 1.09 for bcc, 1.12 for fcc). Detailed calculations leading to expression (3.17) are given in the appendix.

It is interesting to notice that the average ligament thickness, L_n, is very sensitive to the width of the distribution in particle size through parameter s. Taking s = 0, one recognizes expression (3.1) used for particles of same size. In the case of the PA12/SBM systems presented in Figure 45, the number average diameter, d_n, is 337 nm and filler volume fraction is 10%. If all particles had this same size, the average ligament thickness would be 301 nm. However, in the real system, the standard deviation in particle size is 257 nm (s = 0.68, m = 5.59) which leads to a twice larger average ligament thickness of 676 nm.

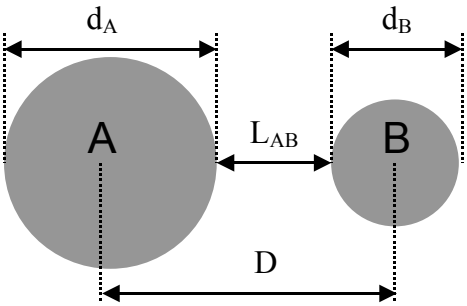


Figure 9: *Assuming a lattice like packing of particles, two nearest neighbored particles A and B are separated by a distance D which is a characteristic length of the chosen lattice. Knowing diameters d_A and d_B of both particles, the ligament thickness, L_{AB}, is expressed by equation (3.16).*

Distribution in ligament thickness. Let f_L be the density in ligament thickness. In the following, P[E] refers to the probability that event E occurs. Probability that ligament thickness, L_{AB}, between particles A and B is lower than l is given by:

$$P[L_{AB} \le l] = \int_{x=0}^{l} f_L(x)dx \tag{3.18}$$

Using (3.16), this same probability can also be written as follows:

$$P[L_{AB} \le l] = P[d_A + d_B \ge 2(D-l)] \tag{3.19}$$

$$P[L_{AB} \le l] = \int_{z=2(D-l)}^{+\infty} f_{d+d}(z)dz \tag{3.20}$$

where f_{d+d} is the density of variable Z = d_A + d_B. Particles are dispersed on the lattice regardless of their size. Hence, d_A and d_B are independent variables which both obey the same statistical law, f_d. Density $f_{d+d}(z)$ is then given by:

$$f_{d+d}(z) = \int_{y=0}^{z} f_d(y)\, f_d(z-y)\, dy \tag{3.21}$$

As a result, expression (3.20) becomes:

$$P[L_{AB} \le l] = \int_{z=2(D-l)}^{+\infty} \int_{y=0}^{z} f_d(y) f_d(z-y)\, dy\, dz \tag{3.22}$$

Changing variable z into x = D-z/2 and considering that f_d equals 0 on]-∞, 0] gives:

$$P[L_{AB} \le l] = \int_{x=0}^{l} \left[2 \int_{y=0}^{2(D-x)} f_d(y) f_d(2D-2x-y)\, dy \right] dx \tag{3.23}$$

Lastly, comparing (3.23) with (3.18) gives the density in ligament thickness f_L as a function of the density in particle diameter f_d:

$$f_L(l) = 2 \int_{x=0}^{2(D-l)} f_d(x)\, f_d(2D-2l-x)\, dx \tag{3.24}$$

For a log-normal distribution in particle size, f_d is given by (3.15) and f_L is expressed by:

$$f_L(l) = \int_{x=0}^{2(D-l)} \frac{1}{\pi s^2 x(2D-2l-x)} \exp\left[-\frac{(\ln(x)-m)^2 + (\ln(2D-2l-x)-m)^2}{2s^2}\right] dx \quad (3.25)$$

In Figure 10, we estimate the distributions in ligament thickness, f_L, for the systems presented in Figure 44 and Figure 45. Volume fraction of filler, Φ, is about 10%. As it could be expected from (3.1) with a fixed volume fraction, smaller ligament thicknesses are attained with smaller particles. Not considering possible differences in packing, a clear correlation appears between the distributions in particle size and in ligament thickness. The system with small particles is obtained with reactive fillers of SB(MT). A fast grafting reaction occurs between the amine end groups of the polyamide chains and the reactive T groups introduced in the M block of the SB(MT) chains. As a result, the size of the particles is mostly determined by the reduction of interfacial tension during this chemical grafting between matrix and filler[24]. Such reactive blending produces narrow and rather symmetrical distributions in both particle size and ligament thickness. On the contrary, the system with large particles is obtained with little reactive fillers. Particle size mainly depends on how much the filler is sheared during blending. This results in a broad and asymmetrical distribution in particle size where the fraction of small particles is concentrated in a narrow range between 200 and 500 nm while the fraction of large particles expands on a wide range of sizes up to 2 µm. The corresponding distribution in ligament thickness looks very much similar but reversed. A large fraction of ligaments have their thickness between 0.6 and 1 µm while a smaller population of thin ligaments extends down to thicknesses of about 100 nm.

Besides qualitative considerations, expression (3.25) also provides additional data to describe the filler dispersions. In particular, it gives an estimate of the standard deviation in ligament thickness, s_L, which can be coupled with the average value, L_n, to better characterize and discriminate the morphologies. For instance, the highly confined system filled with small particles shown in Figure 44 is characterized by an average ligament thickness, L_n, of about 133nm and a small standard deviation, s_L, of 24nm. For the system filled with large particles shown in Figure 45, L_n is about 684 nm and s_L is 164 nm.

As mentioned above, the present model assumes a lattice-like packing of particles and neglects the possible overlap of particles on the lattice. Figure 11 shows two extreme cases where these limitations appear. Assuming a lattice-like packing of the particles implies that the ligaments cannot be larger than the characteristic distance between particles, D, given in

the appendix by (A.1). Such approximation may induce a significant error when particles are heterogeneously dispersed. This is the case of the system filled with 5% SBM where particle dispersion is rather heterogeneous as shown by the TEM micrograph on top of Figure 11. On the image, some ligaments are clearly larger than the lattice size, D, which is about 1470 nm. However, for higher filler concentrations, dispersions are more homogeneous and there is no clear discrepancy between estimations and TEM observations.

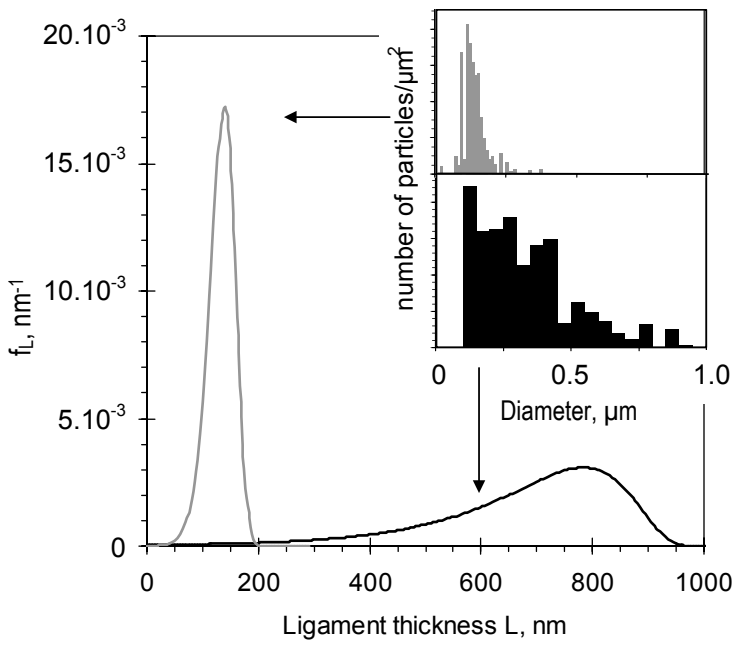


Figure 10: *Distributions in ligament thickness of the system filled with small SB(MT) particles shown in Figure 44 (grey line) and with large SBM particles shown in Figure 45 (black line). Histograms in the inset give the corresponding 3D distributions in particle diameter. Calculation is done for a body centered cubic packing of particles (C=1.09) and a particle volume fraction, Φ, of 10%. Parameters s and m are determined from the fit given in Figure 8.*

The present model also supposes that particles are randomly dispersed on a given lattice regardless of their size. As a consequence, two large particles could stand next to each other on the lattice even though the sum of their radius is greater than the characteristic distance between neighbored particles, D. This leads to a contradiction where the two particles overlap each other. By definition, the value $f_L(0)$ gives an estimation of the number of these overlaps. In most cases, the characteristic distance, D, is large enough compared to the largest particle sizes and overlaps can reasonably be neglected. However, as the filler concentration increases, the characteristic distance, D, decreases and the contribution of overlaps becomes significant

as shown by the inset in Figure 11. In the system filled with 30% SBM particles, the importance of overlaps could be guessed from the TEM micrograph where the size of the largest particles looks comparable or even greater than the characteristic center-to-center distance.

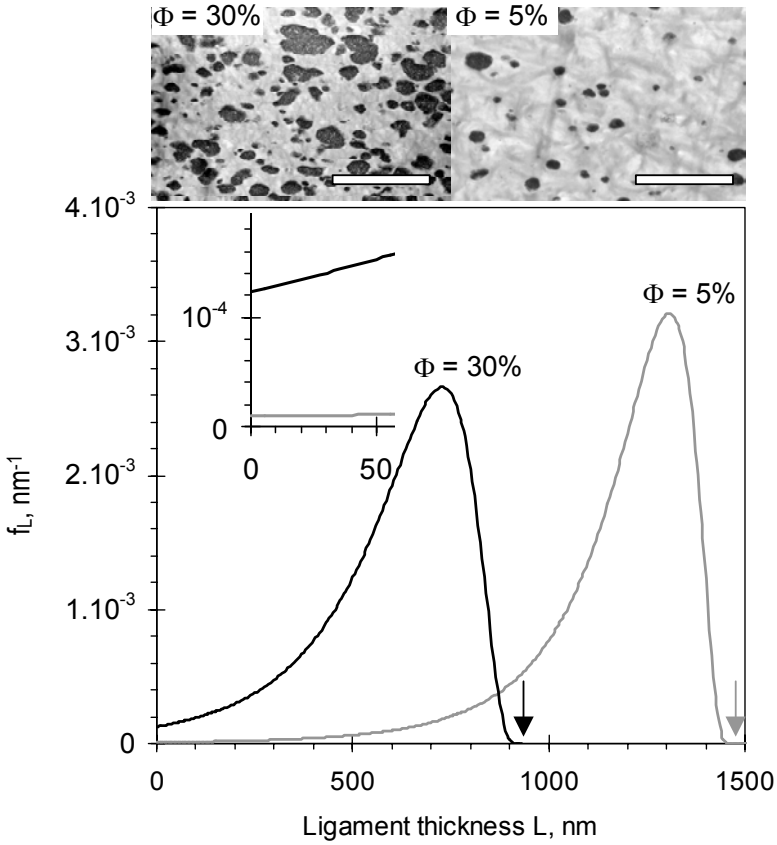


Figure 11: *Distributions in ligament thickness in polyamide-12 filled with 5% (gray line) and 30% (black line) of SBM particles. TEM micrographs are shown at the top (scale bar = 5 µm). Arrows on the graph indicate the value of the characteristic lattice size, D, obtained from (A.1). Close-up in the top left corner shows the effect of particle.*

Conclusion

Analysis of electron microscopy images is a useful tool to characterize particle dispersions in polymer blends. To obtain quantitative results, it is necessary to reconstruct true 3D data from 2D measurements. In most cases, analysis is performed on scanning electron micrographs which show cross-sections of the bulk morphology. In this paper, we have considered the use of transmission electron microscopy which, unlike scanning electron microscopy, gives a 2D projection of a thin section. In order to reconstruct the true 3D distribution in particle size, we apply a Schwartz-Saltikov algorithm which corrects both the

cross-section and the projection effects. Practical examples on toughened systems of polyamide-12 confirms that the effect of section thickness becomes significant when particle size is comparable to section thickness. By extending the method of Wu, it is possible to estimate the whole distribution in ligament thickness and in particular its width. This calculation provides a simple way to describe the particle dispersion but assumes that particles are randomly dispersed on a regular lattice. Practical cases on toughened polyamide-12 show that this rather strong assumption can be a limitation in extreme cases when particle dispersion is heterogeneous or when the size of the largest particles is comparable to the characteristic center-to-center distance.

Acknowledgements: The authors thank P.Coupard (ARKEMA) for TEM micrographs of PA12/SB(MT) systems. Financial support from ARKEMA, CNRS and ESPCI is also gratefully acknowledged.

Appendix A: Average ligament thickness

We only consider nearest neighbors so that for a given lattice, center-to-center distance, D, is a characteristic length given by:

$$D = C\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{A.1}$$

where C is a constant determined by the nature of the lattice (1.00 for cubic, 1.09 for bcc, 1.12 for fcc). N is the total number of particles per unit volume. It is related to Φ and f_d by the following expression:

$$\Phi = \int_0^\infty \frac{4}{3}\pi\left(\frac{x}{2}\right)^3 N f_d(x)dx = \frac{\pi}{6} N M_3 \tag{A.2}$$

where M_3 is the third moment of f_d.

Particles are assumed to be dispersed on the lattice regardless of their size. In other words, the diameters of neighbored particles are independent variables so that using (3.2.1), the number average ligament thickness, L_n, is simply expressed by:

$$L_n = D - d_n \tag{A.3}$$

Substituting (A.1) and (A.2) in (A.3), L_n can be written in terms of particle concentration, Φ, and distribution in particle size, f_d:

$$L_n = C\left(\frac{\pi M_3}{6\Phi}\right)^{\frac{1}{3}} - d_n \tag{A.4}$$

For a log-normal distribution in particle size, f_d is expressed by (3.1.13) and d_n and M_3 are given by:

$$d_n = e^{m+\frac{1}{2}s^2} \tag{A.5}$$

$$M_3 = e^{3m+\frac{9}{2}s^2} \tag{A.6}$$

Finally, the average ligament thickness, L_n, is estimated by substituting (A.5) and (A.6) in (A.4):

$$L_n = d_n\left[C\left(\frac{\pi}{6\Phi}\right)^{\frac{1}{3}} e^{s^2} - 1\right] \tag{A.7}$$

References

6 Paul, D.R., Barlow, J.W. Polymer blends (or alloys) *J. Macromol. Sci.- Part C* **18**, 109-168 (1980).

7 Ruzette, A.-V. & Leibler, L. Block copolymers in tomorrow's plastics *Nature Materials* **4**, 19-30 (2005).

8 Wu, S. Phase structure and adhesion in polymer blends : A criterion for rubber toughening *Polymer* **26**, 1855-1863 (1985).

9 Kayano, Y., Keskkula, H. & Paul, D.R. Evaluation of the fracture behaviour of nylon-6/SEBS-g-MA blends *Polymer* **38**, 1885-1902 (1997).

10 Schrauwen, B.A.G., Govaert, L.E., Peters, G.W.M. & Meijer, H.E.H. The influence of flow-induced crystallization on the impact toughness of high-density polyethylene *Macromol. Symp.* **185**, 89-102 (2002).

11 Corté, L., Beaume, F. & Leibler, L. Crystalline organization and toughening: example of polyamide-12 *Polymer* **46**, 2748-2757 (2005).

12 Saltikov, S.A. The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a measurement of the size distribution of their sections Proc. *2nd. Int. Cong. For Stereology*, 163-173 (1967).

13 Giumelli, A.K., Militzer, M. & Hawbolt, E.B. Analysis of the austenite grain size distribution in plain carbon steels *ISIJ International* **39**, 271-280 (1999).

14 Wu, S. A generalized criterion for rubber toughening: the critical ligament thickness *J. Appli. Polym. Sci.* **35**, 549-561 (1988).

15 Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers *Polymer* **40**, 2331-2346 (1999).

16 Sigalov, G.M., Ibuki, J., Chiba, T. & Inoue, T. Method of effective ellipses for digital image analysis of size, shape, orientation, and interparticle distances in polymer blends: application to a study of polyamide 6/polysulfone reactive blending *Macromolecules* **30**, 7759-7767 (1997).

17 Rebizant, V., Venet, A.-S., Tournilhac, F., Girard-Reydet, E., Navarro, C., Pascault, J.-P. & Leibler, L. Chemistry and mechanical properties of epoxy-based thermosets reinforced by reactive and nonreactive SBMX block copolymers *Macromolecules* **37**, 8017-8027 (2004).

18 Rebizant, V. PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2003).

19 ImageJ software: available at http://rsb.info.nih.gov/ij/

20 Limpert, E., Stahel, W.A. & Abbt, M. Log-normal distributions across the sciences: keys and clues *BioScience* **51**, 341-352 (2001).

21 Sinha Ray, S. & Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing *Prog. Polym. Sci.* **28**, 1539-1641 (2003).

22 Clarke, A.R., Archenhold, G. & Davidson, N.C. A novel technique for determining the 3D spatial distribution of glass fibers in polymer composites *Composites Sci. Tech.* **55**, 75-91 (1995).

23 Moffit, M., Rharbi, Y., Chen, W., Tong, J.D., Winnik, M.A., Thurman, D.W., Oberhauser, J.P., Kornfield, J.A. & Ryntz, R.A. Stratified morphology of a propylene/elastomer blend following channel flow *J. Polym. Sci.-Part B* **40**, 2842-2859 (2001).

24 Groeninckx, G., Harrats, C. and Thomas, S. In Reactive Polymer Blending Baker, W., Scott C., Hu, G.-H. (Eds.), 44-79 (2001).

Chapitre 3

Dispersions de polymères nanostructurés

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique du chapitre 1, la résistance au choc des systèmes renforcés dépend fortement des dimensions de la phase dispersée. Dans la plupart des cas, la matrice et l'additif ne sont pas miscibles et le principal obstacle pour obtenir un renforcement efficace consiste à stabiliser une dispersion submicronique. De telles dispersions sont généralement obtenues dans l'état fondu par extrusion à haute température (~ 250°C pour les polyamides) puis sont figées en refroidissant le système en dessous de la température de cristallisation de la matrice. La distribution en taille de la dispersion obtenue est alors le résultat de la fragmentation et de la coalescence des gouttelettes d'additif pendant le mélangeage.

En pratique, les fortes tensions de surface et les viscosités élevées des mélanges d'homopolymères immiscibles ne permettent généralement pas d'obtenir des dispersions suffisamment fines. Ce problème peut être résolu efficacement en incorporant des copolymères à l'interface entre particules et matrice, soit par addition au mélange initial soit par formation *in situ* grâce aux mélanges réactifs. Une faible quantité de ces copolymères peut alors empêcher la coalescence des gouttelettes et permet de stabiliser des dispersions submicroniques intéressantes pour le renforcement.

Dans ce chapitre, nous étudions la dispersion de copolymères à blocs structurés dans une matrice incompatible de polyamide. Nous observons qu'un copolymère tribloc de type ABA ayant une structure lamellaire se disperse très différemment d'un copolymère tribloc ABC ayant une structure tridimensionnelle cocontinue. En particulier, la coalescence des gouttelettes semble fortement inhibée dans le cas du copolymère ABC cocontinu. Ces observations sont rapprochées de mesures rhéologiques et de d'observations microscopiques

qui suggèrent que l'utilisation de fluides structurés pourrait fournir un levier supplémentaire pour contrôler la fragmentation et la coalescence de gouttelettes.

Les implications pratiques en terme de renforcement sont importantes : la dispersion grossière de copolymère ABA lamellaire forme des défauts qui fragilisent le matériau tandis que la dispersion plus fine de copolymère ABC cocontinu génère un renforcement remarquable. L'effet renforçant de ces dispersions est étudié plus précisément dans le chapitre 4. En particulier, la faible fraction volumique d'élastomère présente dans ces copolymères permet d'obtenir le renforcement avec une perte très limitée de rigidité contrairement au cas des additifs riches en élastomère.

On dispersions of nanostructured polymer droplets.

Laurent Corté[*], *Ludwik Leibler*

Matière Molle et Chimie, Ecole Supérieure de Physique Chimie Industrielle (UMR ESPCI-CNRS 7167), 10 rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 05, France.

Macromolecules to be published (2006).

Little is known about the physics of breakup and coalescence of droplets of structured fluids such as ordered block copolymers. Here, we show that a block copolymer having a three-dimensional cocontinuous structure disperses in a polymer matrix very differently from a lamellar one. In particular, droplet coalescence is much less pronounced for the cocontinuous structure, which allows to obtain supertough materials for which impact resistance is not accompanied by a loss in elastic modulus.

Dispersing immiscible fluids is a fascinating and complex physical problem which still stimulates considerable and active research. Most of these efforts aim to describe and predict the time evolution and morphology of fluid dispersions from knowledge of the flow and component fluids' characteristics. This description is essentially based on processes of breakup and coalescence of fluid droplets, which in turn implies a good knowledge of how droplets deform and how a thin liquid film drains between two colliding droplets. Since the seminal work of Taylor[25], fluid mixing has been extensively studied and the case of Newtonian fluids with or without surfactant molecules is now fairly well-understood[26]. The problem becomes more complex for polymer blends and is still the subject of many investigations. Both breakup and coalescence are governed by the rheology, interfacial properties and composition of the blends. For polymer melts, droplet deformation and film drainage are very sensitive to viscoelastic effects and mobility of the droplet interface[27,28]. In this context, the peculiar properties of structured fluids such as polymer liquid crystals or ordered block copolymer melts could be of great interest. The deformation behavior, rheological and interfacial characteristics of such fluids are known to vary greatly with their composition as well as with the size, symmetries and defects of their structure[29]. Whether and how these properties affect the dispersing mechanisms are open and challenging questions. In this short article, we illustrate how marked differences in breakup and coalescence depend on copolymer organization. Namely, we show that under the same blending conditions, block copolymers organized into a lamellar and a three-dimensional (3D) cocontinuous structure yield completely different dispersions as illustrated by the distributions in droplet size given in Figure 52a. Interestingly, hindered coalescence of the 3D cocontinuous copolymer prevents the formation of large droplets and imparts remarkable mechanical properties, such as toughness and rigidity, to the polymer matrix.

Hence, the present issue is not only interesting from a fundamental point of view but could also have important practical implications. Most polymer alloys are immiscible blends obtained by dispersing one minority phase, the filler, into a majority phase, the matrix. They are usually mixed at high temperature in a molten state and quenched below the glass-transition or melting temperature of the matrix. The size and morphology of these dispersions are crucial for the macroscopic properties of the alloys such as transparency, stiffness and impact strength. Abundant research and technological efforts have been realized to control mixing processes and find interfacial agents that yield fine dispersions that improve the matrix properties[30]. In particular, it has been shown that the presence of block copolymers at the

filler/matrix interface significantly inhibits droplet coalescence and stabilizes submicronic dispersions like the one shown in Figure 52b[27,28,31]. This technology is now widely-used for instance to obtain materials with improved impact resistance. Such toughening requires that droplets cavitate to induce plastic deformation of the matrix and relieve triaxial stresses that cause brittle failure[32]. As a consequence, impact fillers are usually rubbery at room temperature and toughening is accompanied by a substantial loss in elastic modulus. In the present work, block copolymers do not play a role of interfacial agent, but form structured fillers. The toughness achieved with the 3D cocontinuous copolymer dispersion is even better than what is attained with reactive rubbers. Moreover, high toughness is reached with little loss in rigidity since the structured filler contains little rubber.

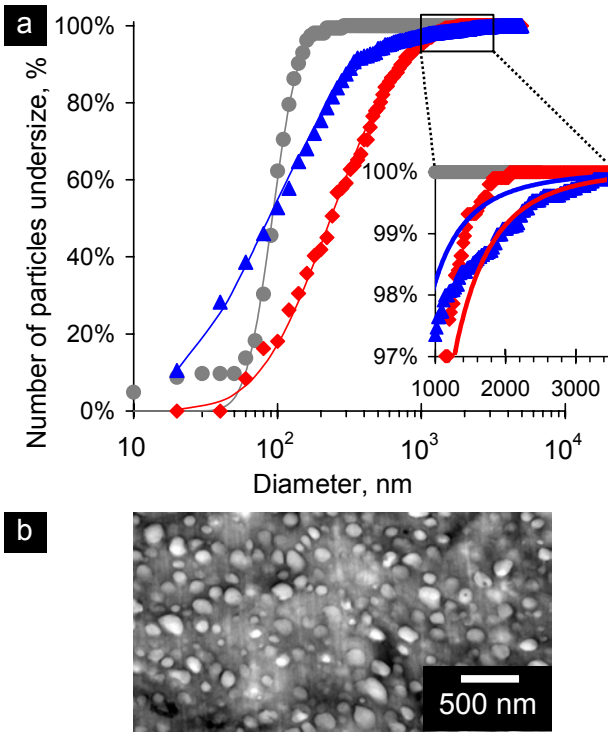


Figure 52: a. *Distributions in droplet size of reactive rubber (●), lamellar SBS (▲) and 3D cocontinuous SBM (◆) fillers dispersed as described in the text. Log-normal fits are represented with solid lines.* ***b.*** *TEM micrograph of a 20wt% dispersion of reactive rubber (maleated ethylene-propylene copolymer, Exxelor VA1801) in the conditions and matrix of this study. The polyamide matrix stained with phosphotungstic acid appears in black.*

The polymer matrix is a polyamide-12 (M_n = 25000 and I_p = 2.3) with characteristics chosen to reduce the viscosity mismatch and achieve a good stress transfer between matrix and filler. A lamellar nanostructure was obtained with a polystyrene-*block*-poly(butadiene-*grad*-styrene)-*block*-polystyrene (SBS) triblock copolymer (M_n = 93500 and I_p = 1.8). It is

composed of 30wt% of polybutadiene (B) and 70wt% of polystyrene (S) with a highly asymmetric architecture. A short S block is attached to a B middle-block with a composition along the chain which progressively gets richer in S until it becomes a long S block. Since cocontinuous structures only exist in a narrow composition range for AB and ABA block copolymers[33], we selected a mixture of ABC and AB block copolymers to achieve a cocontinuous nanostructure. It consists of a polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly(methyl methacrylate) (SBM) triblock copolymer (M_n = 94000 and I_p = 1.2) containing 30wt% (i.e. 45 mol%) of SB diblock copolymer. The S and B blocks of the diblock chain have the same block length as SB in the SBM triblock chain. The global composition is 32wt% polystyrene (S), 36wt% polybutadiene (B) and 32wt% poly(methyl methacrylate) (M).

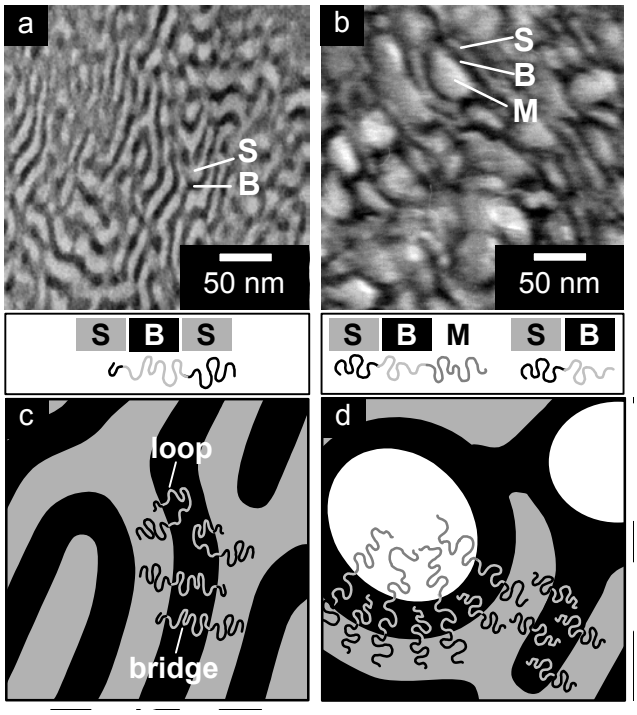


Figure 53: *TEM micrographs showing the nanostructures of the SBS (**a**) and SBM (**b**) triblock copolymers in the pellets before blending. Schemes **c** and **d** represent the nanostructures and chain configurations of the SBS and SBM copolymers respectively.*

It is important to stress that block copolymer nanostructures are not only defined by chain composition but also strongly depend on the preparation conditions, especially for long chains which diffuse slowly and can be trapped in out of equilibrium states[34]. Accordingly, we characterized the SBS and SBM nanostructures in the pellets that were used for blending. Ultrathin films were observed by transmission electron microscopy (TEM). Due to selective staining with OsO_4, B domains appear in black on the micrographs. The SBS nanostructure

(Figure 53a) consists of curved and twisted lamellae of S and B which extend in various directions for about 100 nm. Like most ABA block copolymers, the B middle-block may form loops and bridges as illustrated in Figure 53c. The SBM nanostructure (Figure 53b) is more poorly defined. Spherical M domains surrounded by a cocontinuous structure of S and B appear slightly brighter due to the degradation of M under the electron beam. Despite the substantial amount of SB diblock in SBM, a close inspection of TEM micrographs shows no trace of macroscopic phase separation. Thus, SB chains are well-incorporated into the SBM nanostructure either at the S/B interface around the M domains or in the interstitial space between them as schematically represented in Figure 53d. Because SBM chains are anchored to spherical M domains, this 3D cocontinuous structure differs strongly from lamellar structures which, despite a lot of defects, still allow an easier mobility of the chains. This is particularly apparent through rheological properties.

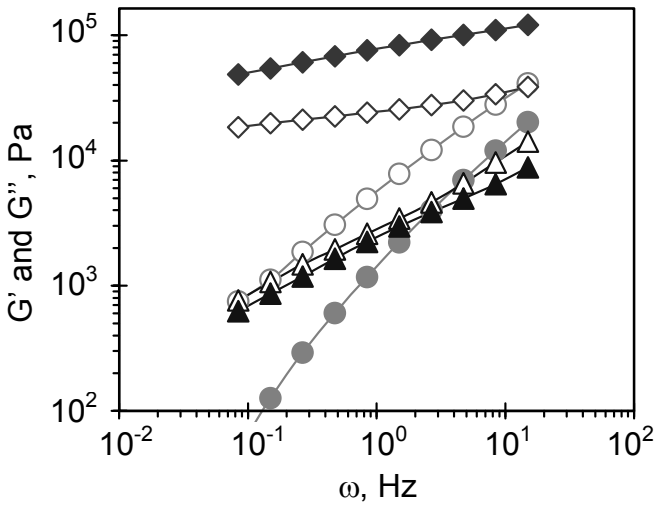


Figure 54: *Storage and loss moduli, G' and G'', at 250°C under low shear oscillatory conditions as a function of frequency, ω, for polyamide-12 (●,○), SBS (▲,△) and SBM (◆,◇). Full and open symbols correspond to G' and G'' respectively.*

Rheology was studied at the temperature of extrusion (250°C) by low shear oscillatory measurements made in the linear regime for a 0.5% deformation in a plane-plane geometry. These experiments did not reproduce the complex flows and high shear rates that exist in real blending conditions. Still, they reveal the effect of the fillers nanostructure on their viscoelastic behavior. The storage and loss moduli, G' and G'', are plotted in Figure 54 as a function of the frequency, ω. The behavior of the polyamide matrix at low frequency approaches the characteristic terminal regime of homopolymer melts for which G' and G''

vary as ω^2 and ω respectively. On the contrary, SBS and SBM copolymers exhibit typical features of ordered block copolymer melts[35]. In the case of SBS, G' and G" obey the same power law in frequency given by:

$$G' \sim G'' \sim \omega^{0.53 \pm 0.01} \quad (4.1)$$

Such a dependence in $\omega^{0.5}$ is characteristic of unoriented lamellar structures[36] and corresponds to the relaxation times of lamellae sliding along each other[37,38]. Here, the presence of B loops and of short mobile S blocks may facilitate the reorganization of SBS lamellae. The SBM structure behaves very differently as shown in Figure 54. Compared to SBS, the higher values of G' and G" could be partly attributed to the friction of M blocks being higher than that of S blocks. However, the most striking and important effect is related to the very nanostructure. The storage modulus is about four times higher than the loss modulus and both moduli, G' and G", vary little with the frequency as $\omega^{0.18}$ and $\omega^{0.11}$ respectively. Similar viscoelastic solid like behaviors have been reported in cubic phases of bcc spheres[39]. Due to the symmetry and chain configurations of these structures, domains can hardly slip along each other unlike in lamellar phases and thus relaxation mechanisms are much slower.

We prepared two polyamide blends containing 20wt% of SBS and SBM fillers respectively in the following conditions: copolymer and polyamide pellets were extruded together in a corotating twin-screw extruder ZSK 30/41D (Werner & Pfleiderer) at a rotation speed of 300 rpm and a temperature of 250°C. TEM observations of SBS and SBM droplets (not given here) show that the initial nanostructures were preserved after blending. Due to their high molecular weight and to the strong incompatibility of B with S and M, both SBS and SBM copolymers remained ordered during blending so that chains could not reorganize significantly during the short mixing times (~1 min). The SBS and SBM dispersions shown in Figure 55 clearly look very different. These TEM observations were quantified by image analysis over representative surfaces (>1000 μm^2) and numbers of droplets (>1000) using a method described in reference 40. The distributions in droplet size are represented in Figure 52a in a cumulative way. The shape of these distributions reveals several features about the dispersing mechanisms of these structured fillers.

Flows and shear rates are complex and non-uniform along the extruding screws. The blends alternatively underwent high shear rates for which breakup is dominant and low shear rate for which droplets collide and coalesce. Hence, the importance of breakup and

coalescence can be inferred from the size of the smallest and largest droplets respectively. For small submicronic sizes, both SBS and SBM distributions shown in Figure 52a are well fitted with log-normal statistical laws which typically describe populations resulting from random breakup phenomena[41]. The smallest SBS droplets are about 10-20 nm (Figure 55b), which is comparable to what is obtained with reactive rubber (Figure 52b). For the SBM copolymer, however, the smallest droplets are about 50 nm (Figure 55d) and the whole distribution is shifted by a factor 2 towards larger sizes as compared to the SBS distribution. Such size difference between small SBS and SBM droplets is intimately related to their rheological properties[27,28]. Due to the higher viscosity and elasticity of SBM, the deformation and thus breakup of SBM droplets was more difficult than that of SBS ones.

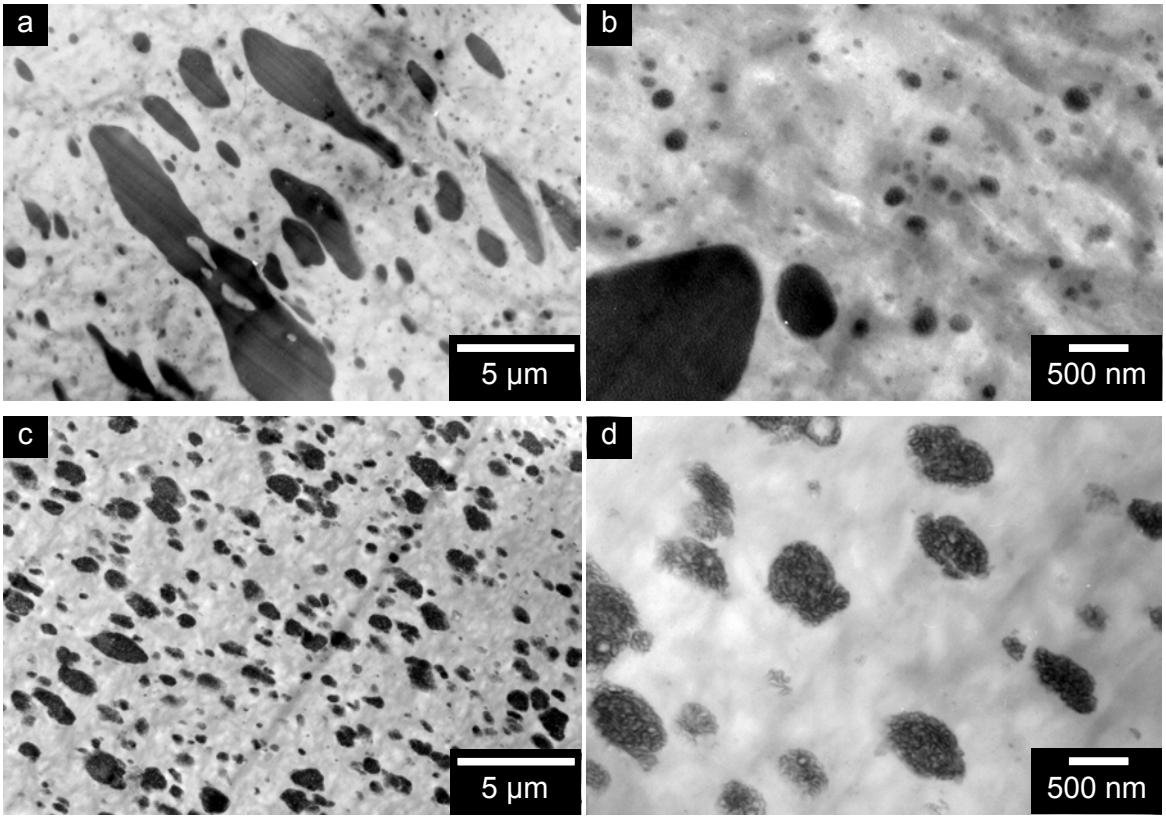


Figure 55: *High and low magnification TEM micrographs of the dispersions of SBS (**a**, **b**) and SBM (**c**, **d**) copolymers in polyamide-12. Filler droplets appear in black due to OsO_4 staining.*

For large droplet sizes (>1 µm), the log-normal fit is no longer accurate. In this size range, droplets were formed by coalescence of smaller droplets as suggested by the shape of the largest droplets in Figure 55a and c. Comparing this part of the size distributions reveals that SBS and SBM coalescence very differently. The coalescence of SBS droplets is significant and large droplets extend over more than 10 µm (Figure 55a). On the other hand,

the coalescence of SBM droplets seems strongly inhibited as the largest SBM droplet sizes hardly exceed 2 µm (Figure 55c). Of course, as for breakup, viscoelasticity of droplets affects coalescence in complex ways. For instance, the high elasticity of SBM droplets may have generated elastic recoil causing colliding droplets to separate and may have retarded the film drainage between colliding droplets[27,28]. We argue that, besides purely rheological effects, one should consider the possible role of structuration on the short range forces leading to coalescence. Unlike homogeneous fluid droplets, the coalescence of structured droplets implies that the structures of two colliding droplets locally rearrange and merge near the contact surface. If these structural rearrangements are too slow, the adhesive forces between the colliding droplets may not be sufficient to pursue coalescence and droplets may separate. This could have been the case of SBM droplets for which chain diffusion and slippage along the interfaces of the nanostructure is strongly hindered.

Although qualitatively, the influence of block copolymer nanostructure on droplet coalescence seems clear, it will be interesting to perform experiments on model systems to explore the mechanisms of breakup and coalescence of structured fluids. From a practical point of view, the control of coalescence is essential. Here, we find that it allows to achieve remarkable impact performances. Under standard notched Charpy testing conditions at 25°C, the neat polyamide-12 matrix is brittle with an impact strength of 16±4 kJ/m^2. Like in most immiscible blends, large SBS droplets act as critical stress concentrators which trigger brittle failure of the matrix32. The SBS dispersion has no toughening effect and the impact strength is reduced to 11±2 kJ/m^2. On the contrary, the SBM dispersion yields a ductile and supertough behavior (113±4 kJ/m^2) with only a 8% reduction in elastic modulus. This is promising compared to the fine dispersion of reactive rubber shown in Figure 52b which yields an impact strength of 61±6 kJ/m^2 as well as a 30% loss in elastic modulus. Hence, studying dispersions of structured polymer fluids is an open, interesting and technologically relevant problem. We hope that future model experiments and theories will bring a new handle to tune the morphologies and properties of polymer blends.

The polyamide and copolymers were provided by Arkema and blended at the Cerdato center. We thank V. Rebizant and F. Tournilhac for helpful comments on polyamide/SBM systems and A. Leach for revision of the manuscript. We are also grateful to R.T. Bonnecaze, M. Cloître, and N. Dufaure for stimulating discussions about rheology, breakup and coalescence. Financial support by Arkema, CNRS and ESPCI is gratefully acknowledged.

References

25 G.I. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **146**, 501-523 (1934).

26 H.A. Stone, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **26**, 65-102 (1994).

27 U. Sundararaj and C.W. Macosko, *Macromolecules* **28**, 2647-2657 (1995) and references therein.

28 J.M.H. Janssen, in *Materials Science and Technology*, edited by R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer (VCH, Weinheim, 1997), **Vol 18**, pp113-188 and references therein.

29 G.H. Fredrickson and F.S. Bates, *Annu. Rev. Mat. Sci.* **26**, 501-550 (1996).

30 C.B. Bucknall and D.R. Paul, *Polymer Blends*, (Wiley and Sons, New York, 2000).

31 S.T. Milner and H. Xi, *J. Rheol.* **40**, 663-687 (1996).

32 A.S. Argon and R.E. Cohen, *Polymer* **44**, 6013-6032 (2003).

33 F.S. Bates and G.H. Fredrickson, *Eur. Phys. J. B* **1**, 71-76 (1998).

34 L. Corté, K. Yamauchi, F. Court, M. Cloître, T. Hashimoto and L. Leibler, *Macromolecules* **36**, 7695-7706 (2003).

35 R.H. Colby, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 727-730 (2001) and references therein.

36 J.H. Rosedale and F.S. Bates, *Macromolecules* **23**, 2329-2338 (1990).

37 K. Kawasaki and A. Onuki, *Phys. Rev. A* **42**, 3664-3666 (1990).

38 M. Rubinstein and S.P. Obukhov, *Macromolecules* **26**, 1740-1750 (1993).

39 M.B. Kossuth, D.C. Morse and F.S. Bates, *J. Rheol.* **43**, 167-196 (1999).

40 L. Corté and L. Leibler, *Polymer* **46**, 6360-6368 (2005).

41 E. Limpert, W.A. Stahel and M. Abbt, *BioScience* **51**, 341-352 (2001).

Chapitre 4

Renforcer sans perdre en module
Polyamides modifiés par des copolymères triblocs ABC

Le renforcement spectaculaire obtenu en dispersant une phase élastomère dans les matrices semi-cristallines se fait au détriment de la rigidité. En effet, l'incorporation d'une fraction de phase molle dans une matrice plus rigide diminue d'autant son module élastique. Pour palier ce problème, une technique consiste à disperser non plus une phase élastomère mais des particules inorganiques rigides. La cavitation requise pour amorcer la déformation plastique de la matrice est alors remplacée par la décohésion à l'interface matrice-particule. Toutefois, les renforcements atteints avec cette méthode ne sont pas aussi élevés qu'avec des particules molles et les particules rigides forment des agrégats difficiles à disperser.

Dans ce chapitre, nous examinons une autre façon de limiter la perte en rigidité. En s'inspirant du renforcement par des particules *core-shell* ou *salami*, cette méthode consiste à utiliser des particules nanostructurées de copolymères à blocs contenant peu d'élastomère. Le système étudié est une matrice de polyamide-12 dans laquelle est dispersée un copolymère tribloc de type ABC. Ce copolymère est un polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) (SBM) où la seule phase molle est le bloc polybutadiène qui constitue moins de 40% de la masse du tribloc. Les résultats du chapitre précédent montrent que lorsque les conditions de mélangeage sont correctement choisies, il est effectivement possible d'obtenir des dispersions fines avec des tailles de particules de l'ordre de 0.5 à 1 μm.

Les propriétés en choc de ces systèmes sont comparés à celles du polyamide-12 renforcé par des particules d'élastomère (EPRm). Les essais de choc Charpy instrumenté indiquent que des dispersions de 10 à 20% de SBM génèrent des renforcements remarquables avec une diminution négligeable du module élastique. L'analyse des courbes de force lors de l'impact et des mesures par analyse mécanique dynamique (DMA) montrent également que la perte en

module dans les systèmes étudiés est directement liée à la fraction volumique d'élastomère et qu'elle peut être significativement atténuée par la présence de blocs vitreux. Plus généralement, ces observations suggèrent que l'effet renforçant des particules peut être dissocié de la fraction volumique d'élastomère et donc de la perte en rigidité. La question de la fraction minimum d'élastomère et du rôle de la nanostructure sur le renforcement se pose alors.

Cette stratégie de renforcement a pu être appliquée avec des succès divers à d'autres matrices polyamide (polyamide-6 et polyamide-11). Ces résultats sont présentés dans l'annexe A3. Une étude plus détaillée de l'évolution de la résilience Charpy entaillé en fonction de la température est également reproduite dans l'annexe A4. L'endommagement lors du choc et la cavitation des particules ont été caractérisés par quelques observations en microscopie électronique qui sont reportées dans l'annexe A5.

Toughening with little stiffness loss: Polyamide filled with ABC triblock copolymers.

Laurent Corté[1], Valéry Rebizant[1], Gilles Hochstetter[2], François Tournilhac[1], Ludwik Leibler[1]*

[1] Matière Molle et Chimie, Ecole Supérieure de Physique Chimie Industrielle (UMR ESPCI-CNRS 7167), 10 rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 05, France

[2] CERDATO, Arkema, 27470 Serquigny, France

In semi-crystalline polymers, important toughening is obtained with dispersions of rubber particles. However, adding rubber most often induces a substantial loss in elastic modulus. In the present study, we investigate how to avoid such softening by using ABC triblock copolymers with low rubber content. A polyamide-12 matrix is toughened with polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly(methyl methacrylate) (SBM) triblock copolymers containing less than 40wt% of rubber. We compare the mechanical properties of such systems to those of polyamide-12 toughened with pure reactive rubber. Impact properties are characterized by instrumented Charpy testing and post-mortem observations of crack surfaces. We report that dispersions of 10-20wt% of SBM improves remarkably the impact strength, even at low temperature, without altering the elastic modulus of the polyamide matrix. Microscopic observations suggest that the large differences in impact strength between pure rubber and SBM filled polyamide probably arise from differences in particle size and cavitation stress. Three point bending measurements and dynamic mechanical analysis show that the high modulus of polyamide toughened with SBM is directly related to the low rubber content of the SBM copolymer. Softening also seems to be attenuated by the presence of hard glassy domains of S and M acting as stiffening agents.

Introduction

The impact performances of semi-crystalline polymers including polyamides can be greatly enhanced by the incorporation of rubber fillers[42-44]. A strong toughening effect is achieved when the rubber phase forms a submicronic dispersion which is usually obtained thanks to reactive blending[44, 45]. However, this toughening technique often requires a substantial concentration in filler of the order of 10-20wt% which in turn, implies a significant loss in elastic modulus. Using block copolymers instead of pure rubber is an interesting way to solve this issue[46-50]. The amount of rubber in the filler can be reduced by introducing glassy blocks while fine dispersions of block copolymers can still be achieved through reactive blending. For example, Oshinski et al. showed that dispersing 20% of maleated polystyrene-*block*-poly(ethylene-butene)-*block*-polystyrene triblock copolymers yields as much toughening as 20% of pure rubber. Hence, toughening can be obtained out of block copolymers dispersions. Still, most block copolymers used in previous works are rather soft with about 60-70wt% of rubber. Using block copolymer with low rubber content, it should be possible to achieve tough materials exhibiting high impact strength as well as high modulus. In the present study, we apply this strategy to design tough and stiff polyamides from ABC triblock copolymer dispersions containing less than 40wt% of rubber.

Numerous studies have shown that the elastic modulus and impact strength of toughened systems can be tuned separately. On the one hand, the overall elastic modulus of polymer blends is a function of the blend composition, morphology and of the elastic moduli of the components[51-53]. When particles are dispersed into a matrix as it is the case here, the overall elastic modulus is mainly determined by the volume fractions and elastic moduli of both the matrix and the filler. The size of the dispersion does not have a significant effect[54]. On the other hand, experimental[54-62] and theoretical[63-67] studies show that the role of rubber in toughening of semi-crystalline polymers is mostly related to the cavitation of the filler. Consider a crack growing in a semi-crystalline polymer matrix filled with rubber particles. In front of this crack, the whole system is generally submitted to high dilative stresses. Since incompressible rubber cannot undergo large dilatation, voids are formed in the rubber to compensate this volumic strain. As a result, hydrostatic pressure is relieved near the voids and stress is redistributed in a cellular-like material. The cavitated fillers act as stress concentrators around which the matrix can deform plastically. Eventually, if the matrix is sufficiently confined between voided particles, plastic deformation extends in the whole

material dissipating a lot of impact energy. For given impact conditions, the minimum confinement required to induce ductile failure strongly depends on the matrix nature and thermomechanical history. Hence, as long as there is enough rubber to cavitate and promote toughening, it may not be necessary that the whole filler particle be of rubber.

Polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly(methyl methacrylate) (SBM) triblock copolymers are good candidates to fulfill the objectives of this study. Rubber content is controlled by varying the size of the polybutadiene (B) middle-block relative to that of the glassy polystyrene (S) and poly(methyl methacrylate) (M) end-blocks. In order to reduce significantly the amount of rubber, a symmetric composition was chosen where each block has the same molecular weight. In other words, dispersing 20wt% of this SBM filler corresponds to an overall rubber content of only 7wt%. Acid groups can also be incorporated into the M block to form reactive polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly[(methyl methacrylate)-*stat*-(methacrylic acid)] (SB(MA)) and to obtain finer dispersions[68, 69]. The morphologies of polyamide-12 (PA12) toughened with SBM and functionalized SB(MA) block copolymers are reported in separate studies[68, 70].

In this paper, we investigate the mechanical properties of polyamide systems toughened with SBM copolymers as compared to those of polyamide toughened with pure reactive rubber. Unlike polyamide/EPRm or polyamide/SB(MA), polyamide/SBM is not a reactive blend and the corresponding dispersions are rather coarse. Yet, impact testing and post-mortem observations of broken samples show that SBM dispersions remarkably improve the impact strength of polyamide even at low temperatures. More interestingly, these high impact performances are obtained with no or very little loss in elastic modulus while blends filled with pure reactive rubber are substantially softened. The nanostructure and composition of block copolymer particles is certainly determinant for their toughening efficiency. In particular, dynamic mechanical analysis suggests that hard domains of glassy S and M blocks could act as stiffening agents which attenuate the softening due to the B rubber block.

Experimental

Materials

The semicrystalline polyamide-12 (PA) matrix with M_n = 25 kg/mol and I_p = 2.3 was provided by Arkema. Two impact modifiers were studied at various concentrations ranging

from 5 to 20wt%. The pure rubber filler consists of a reactive poly(ethylene-*stat*-propylene) copolymer (EPRm) (Exxellor VA1801, Exxon) with an ethylene/propylene ratio of 70/30 and 0.7wt% of maleic anhydride. The block copolymer filler is a symmetric polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly(methyl methacrylate) triblock copolymer (SBM) (Arkema) containing about 30wt% of residual SB diblock coming from the synthesis.

The overall composition is 32wt% polystyrene (S), 36wt% polybutadiene (B) and 32wt% poly(methyl methacrylate) (M) with a number average molecular weight of 94 kg/mol. More details about the morphology development of PA/SBM blends are given elsewhere[70]. The morphological and mechanical characteristics of these systems are reported in Table 1. For each system, blending was achieved by extruding together the modifier and polyamide pellets in a corotating twin-screw extruder ZSK 30/41D (Werner & Pfleiderer) at a rotation speed of 300 rpm and a temperature of 250°C.

Materials description		**Morphology**		**Mechanical properties (20°C)**			
Reference	**Filler content**	**d_n [a] µm**	**L_n [a] µm**	**J [b] kJ/m²**	**F_{max} [b] N**	**Impact stiffness [b] kN/m**	**Flexural Modulus [c] MPa**
Neat PA12	0wt%	-	-	16 ± 3	224 ± 14	68 ± 3	1283 ± 8
1	5wt% EPRm	0.06 ± 0.05	0.35 ± 0.02	33 ± 8	256 ± 17	63 ± 1	-
2	10wt% EPRm	0.09 ± 0.04	0.13 ± 0.02	49 ± 4	254 ± 4	57 ± 2	1083 ± 21
3	20wt% EPRm	0.10 ± 0.04	0.11 ± 0.02	61 ± 6	207 ± 3	44 ± 1	896 ± 18
4	5wt% SBM	0.29 ± 0.27	1.23 ± 0.2	19 ± 3	240 ± 15	71 ± 3	-
5	10wt% SBM	0.31 ± 0.31	1.12 ± 0.2	74 ± 6	264 ± 7	70 ± 2	1237 ± 40
6	20wt% SBM	0.35 ± 0.30	0.68 ± 0.2	113 ± 3	266 ± 3	65 ± 2	1173 ± 7

Table 1 : *Morphological and mechanical characteristics of the blends presented in this study.* [a] *Number average diameter, d_n, and interparticle ligament thickness, L_n, are measured by image analysis of TEM micrographs[71]. Error ranges correspond to standard deviations.* [b] *Impact strength, J, maximum force at break, F_{max}, and impact stiffness are measured from instrumented notched Charpy impact testing.* [c] *Flexural modulus is obtained from three-point bending measurements[68].*

Specimen preparation

Standard test bars were injected according to ASTM/ISO requirements with dimensions of 80 x 10 x 4 mm^3. All injections were achieved on a Battenfield 800DC injector in the same conditions of temperature, pressure and speed. For Charpy impact testing, notches were cut with a CEAST Notchvis device according to the specifications of ISO179 given in Figure 56a.

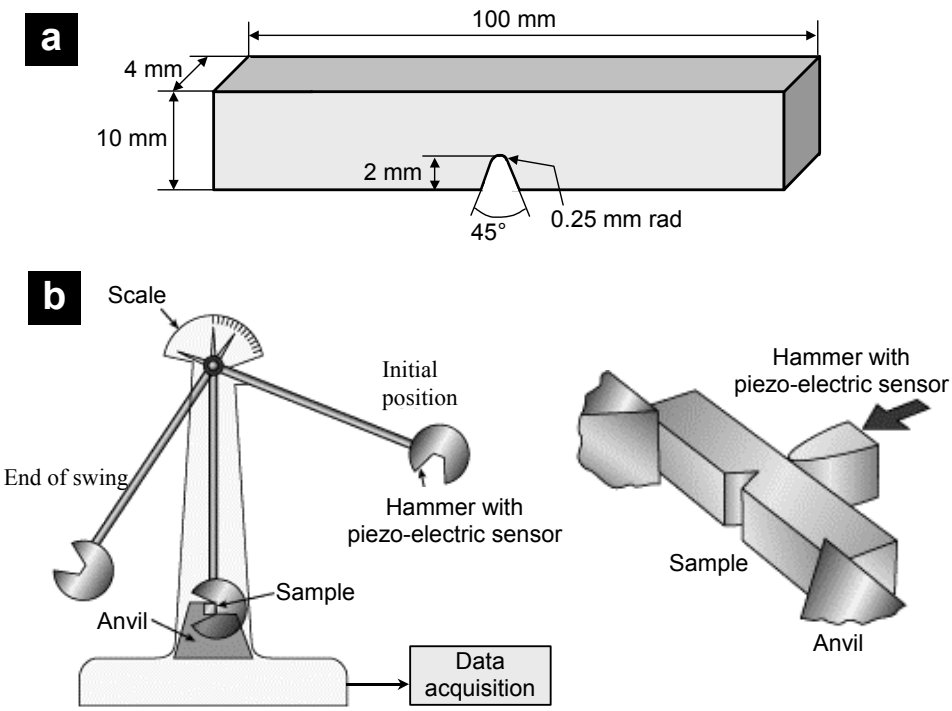


Figure 56: *Standard Charpy impact testing.* ***a.*** *dimensions of notched test bars.* ***b.*** *Schemes illustrating the instrumented device.*

Morphological characterization

Filler dispersions and nanostructures were characterized by transmission electron microscopy (TEM) using stained ultrathin sections. Ultrathin sections were cut with a Leica Ultracut UCT apparatus at –100°C with a diamond knife. Osmium tetroxide (OsO_4) vapor was used to selectively stain butadiene in systems toughened with SBM. In the case of EPRm, the polyamide matrix was stained instead of the filler with a 4% aqueous solution of phosphotungstic acid (H_3PO_4, $12WO_3$). Experiments were carried out with a JEOL 100CX electron microscope at an acceleration voltage of 80 kV.

Impact testing

Notched test bars were dried in a vacuum oven at 50°C for 24 hours and kept in a desiccator prior to impact testing. Impact response was studied by notched Charpy impact tests using an instrumented CEAST Resil Impactor apparatus. During the impact, this system measures both the time and the force applied by the test bar to the hammer as illustrated in Figure 56b. Knowing the force $F(\tau)$ at any time τ, energy conservation gives the speed $v(t)$ and displacement $l(t)$ of the hammer at time t from the beginning of the impact as follows:

$$v(t) = v_0 - \frac{1}{m}\int_0^t F(\tau)d\tau \tag{5.1}$$

$$l(t) = \int_0^t v(\tau)d\tau \tag{5.2}$$

in which the timescale origin (t = 0) corresponds to the beginning of the impact, v_0 is the hammer speed at t = 0, m is the hammer mass (1.2 kg). All tests were run at room temperature with a 5 J pendulum and an impact speed of v_0 =2.9 m/s. Each measurement was repeated with at least four to five specimens in order to check the reproducibility of the test. For sake of clarity, we only show here one curve for each system.

Low temperature measurements were carried out using a non-instrumented Charpy testing device which only measures the energy dissipation. Before each measurement, the samples were stored in a temperature controlled chamber for 30 min for thermal equilibration. Then, test bars were quickly removed one by one and installed on the testing apparatus. The testing protocol was defined to ensure that the testing temperature is well-controlled: the temperature of the chamber is set about 1°C below the measurement temperature and testing is done within a few seconds after the sample is taken out from the chamber.

Post-mortem observations

After impact testing, broken samples were characterized by optical and scanning electron microscopy (SEM). Pictures were taken with a digital camera installed on a Leica Wild MZ8 binocular. SEM experiments were realized at an acceleration voltage of 10 kV. Prior to these observations, samples were coated with a 2 nm thick gold-palladium layer.

Modulus measurements

Three-point bending tests were realized on unnotched impact test bars according to the specifications of ISO 178:93 with a robotized Zwick 1465 dynamometer. Flexural modulus was measured at a temperature of 23°C and a speed of 2 mm/min.

Dynamic mechanical analysis (DMA) was performed on a DMA 2980 apparatus. Measurements were done in the single cantilever geometry and under a deformation of 50 µm. Samples were cut out from Charpy test bars with dimensions of about 4 x 10 x 30 mm^3. Elastic moduli at 1 Hz frequency were measured as a function of temperature from –140°C to

190°C at a heating rate of 2°C/min. For each system, measurements were done twice to check the reproducibility.

Results

This section is organized as follows. First, we present the impact performances of polyamide-12 in its unmodified state (pure polyamide-12) and toughened with pure reactive rubber fillers (EPRm). These results are described in details for completeness and to better emphasize the difference with block copolymer fillers which are presented afterwards. In a last part, we compare the temperature dependence of the impact strength of all three systems.

Pure polyamide-12

At room temperature and under standard notched Charpy conditions, failure of pure polyamide-12 is brittle as shown in Figure 57. Pictures a and b of post-mortem samples show the typical fracture surface obtained after this brittle failure. There is no macroscopic trace of plastic deformation near the crack flanks. Crack direction is rather straight with a rough surface. The evolution of the impact force as a function of time is given in Figure 57c. Three measurements illustrate the good reproducibility of the experiment. Several characteristic features of instrumented impact testing appear on these curves[72, 73].

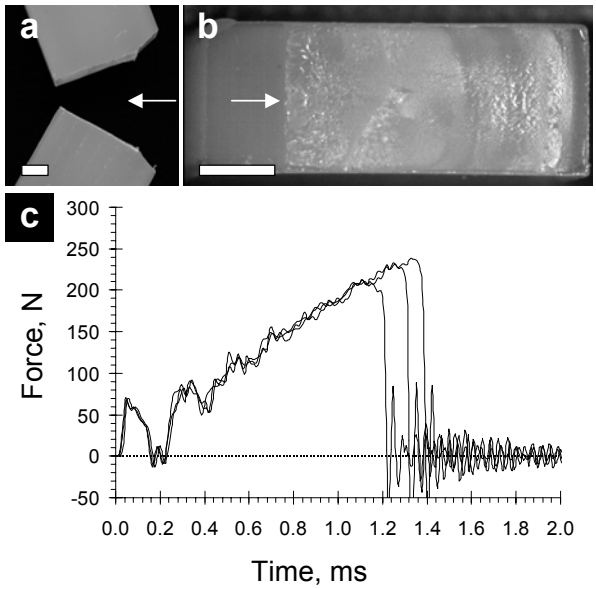


Figure 57: *Impact behavior of pure polyamide-12.* ***a-b.*** *Pictures of post-mortem samples show a side view (**a**) and a top view (**b**) of the crack surface. Arrows indicate the direction of the crack propagation. (scale bar = 2 mm)* ***c.*** *Instrumented impact measurements. Force is given as a function of time for three different samples.*

At the very beginning of loading, impact produces a sharp force spike. It corresponds to an inertial load which is required to accelerate the stationary sample to the speed of the hammer[74].

As the hammer keeps on advancing, the test bar bends. The force increases rather linearly with many perturbations and oscillations. Firstly, the specimen and hammer lose contact momentarily after the sharp inertial load. During this short period, both specimen and hammer oscillate at their natural frequencies. These oscillations persist in a forced vibration regime as the specimen and hammer get back in contact. These vibrations are often embarrassing to analyze the curves quantitatively[75]. Here, their magnitudes have been reduced by applying a 0.3 mm thick film of soft plasticine on the tip of the hammer. Control tests showed that this procedure does not significantly alter the measurements in any other ways. Meanwhile and after the damping of oscillations, the force linearly increases with deformation, reflecting the elastic regime.

At about 1.2 ms, the load reaches a maximum, which may correspond to the initiation of the crack at the notch tip. At that point, the force suddenly drops to zero as a brittle crack propagates. It takes less than 0.1 ms for the crack to travel throughout the 8 mm thick sample. Thus, the crack speed is higher than 80 $m.s^{-1}$ and much greater than the hammer speed (~3 $m.s^{-1}$). Such unstable crack propagation is most often characteristic of brittle failure while in the case of ductile failure, crack propagation is usually stabilized by plastic deformation and the crack advances as the hammer pushes the test bar. Lastly, after sample failure, harmonic oscillations of the load are still recorded owing to the hammer “ringing” at its own natural frequency.

Extensive studies have focused on the analysis and interpretation of instrumented impact tests in polymer materials[75-78]. Besides observations of crack surfaces, several quantities can be withdrawn from these measurements to characterize the impact behavior. However, great care must be taken as regards their interpretations. Like most instrumented impact tests, they only reflect a global response of the sample and not the local phenomena occurring near the crack tip. In the following, we consider the maximum force at break, the impact strength and impact stiffness. They are illustrated in the case of polyamide-12 on the force-displacement graph given in Figure 58. The maximum force at break, F_{max}, is simply the maximum load attained before crack propagation. The impact strength, J, commonly designates the energy lost by the hammer during impact (area of the load-displacement curve) normalized by the

area of the section behind the notch (~32 mm^2). The impact stiffness is defined as the slope of the load-displacement curve measured between 0.3 and 1 ms, i.e. in the linear regime before crack propagation. It roughly characterizes the elastic modulus in the impact conditions. All these data are reported in Table 1 for the different toughened systems of this study. One must notice that they correspond to these particular impact conditions (temperature, hammer speed, sample geometry) and strongly depend on the thermomechanical and processing history of the samples[79-81].

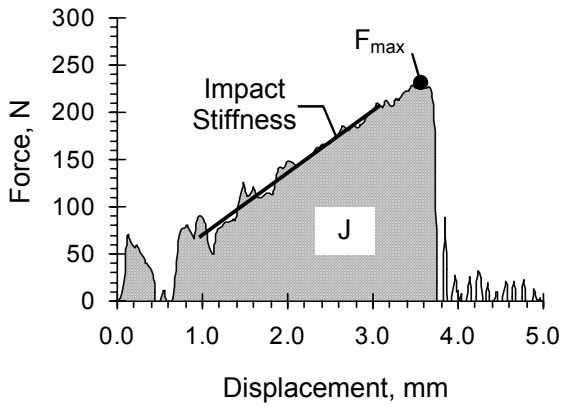
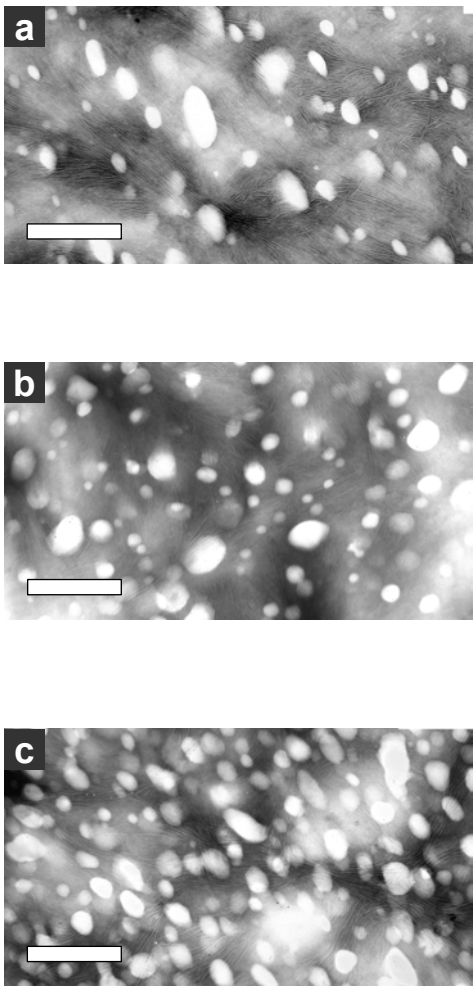


Figure 58: *Force as a function of displacement for pure polyamide-12. Maximum force at break, F_{max}, Impact strength, J, and impact stiffness are used to characterize the impact performance.*

Polyamide toughened with pure rubber (EPRm)

TEM micrographs of EPRm dispersions are given in Figure 59a to c for filler concentrations of 5, 10 and 20wt% respectively. Evidently, the number of particles increases while their size remains rather constant (~100 nm). As particles keep evenly distributed even at high concentrations, the interparticle ligament thickness decreases from 350 nm at 5wt% to 110 nm at 20wt% (see Table 1). Pictures of post-mortem samples in Figure 61 illustrate the impact behavior of these systems. Fracture surfaces show that the failure mode progressively changes from semi- to fully ductile. In all cases, the test bars do not break completely but undergo a hinge folding deformation and eventually slip through the anvil. Both halves of the broken test bars remain attached by a thin ligament. Whitened zones are visible on each side of the crack as the combined result of particle cavitation and extensive shear yielding of the matrix. We use this visual observation to distinguish ductile and brittle propagations. For the sample with 5wt% EPRm shown in Figure 61a, a white region near the notch tip indicates that crack initiation and early propagation are ductile. However, crack propagation quickly becomes brittle as the white region ends after about 1 mm. After 2-3 mm of brittle crack propagation, another white region shows that failure is ductile again. Theoretically, for a pure crack opening mode and under constant stress loading, this latter brittle-to-ductile transition

should not occur. It is specific to bending tests like Charpy and Izod impact testing where loading conditions change as the crack propagates[75]. In particular, one half of the test bar opposite to the impact point is under traction while the other half is under compression. The failure mode probably changed from brittle to ductile when the crack entered a region that had already been deformed plastically under compression. Hence, observations of crack surfaces near the impact point might not be relevant to study fracture mechanisms. As the EPRm concentration is increased, the white region near the notch tip becomes larger. Finally, crack propagation is fully ductile with 20wt% EPRm.



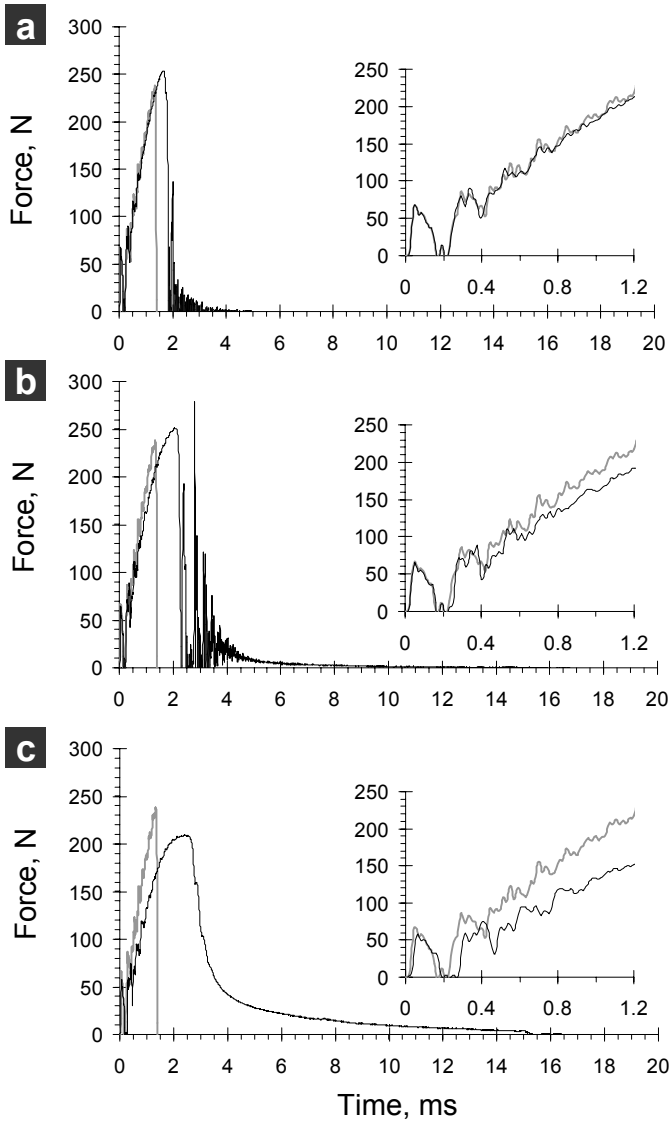


Figure 59: a-c. *TEM micrographs of polyamide-12 toughened with 5, 10 and 20wt% EPRm respectively. (scale bar = 500 nm)*

Figure 60: a-c. *Force versus time curves for polyamide-12 toughened with 5, 10 and 20wt% of EPRm respectively. Grey curves show the reference behavior of pure polyamide-12. Close-ups of the linear loading regime before crack initiation are given in the insets.*

Force measurements are given in Figure 60a to c. They correlate well with the surface observations of Figure 61. With 5wt% EPRm, crack propagation is unstable like with pure polyamide-12. However, the maximum force at break is slightly increased from 230 N to 260 N. Cavitation followed by plastic deformation at the notch tip probably delayed crack initiation. With 10wt% EPRm, crack propagation is also unstable. After a sudden drop of the load, the hammer enters in its proper oscillatory regime, meaning that the tip is no longer in contact with the sample. Eventually, a small and broad signal appears, which corresponds to the hinge folding deformation around the unbroken ligament as the test bars slips through the anvil. Lastly, crack propagation is stable with 20wt% EPRm as expected for a ductile behavior. Thus, crack propagation clearly becomes stable as the concentration in EPRm increases. These force measurements also show that toughening with EPRm is followed by an important softening. It is particularly clear in the insets of Figure 60. When EPRm content reaches 20wt%, the impact stiffness characterized by the slope of the curve before crack propagation is significantly reduced (by a 0.7-fold factor) as compared to pure polyamide-12.

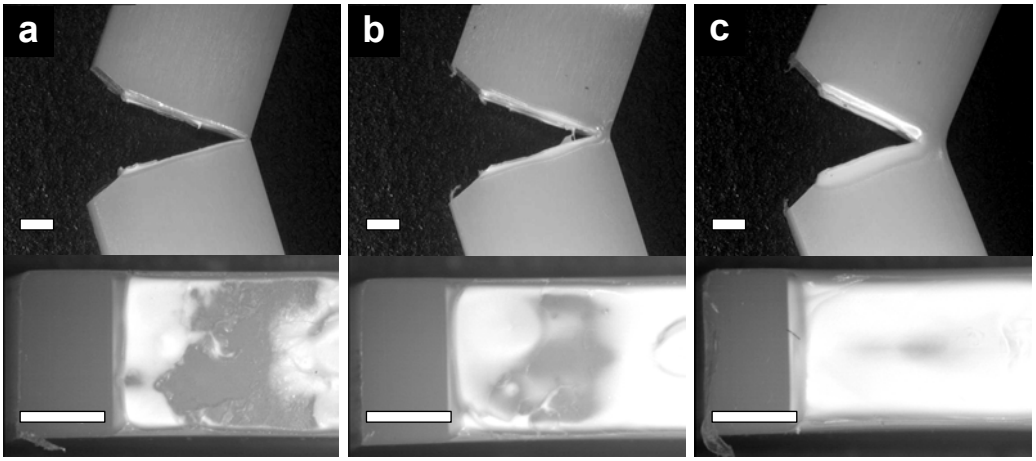


Figure 61: a-c. *Pictures of post-mortem samples polyamide-12 toughened with 5, 10 and 20wt% of EPRm respectively.* ***(top row)*** *Side views* ***(bottom row)*** *Top views of crack surfaces. (scale bar = 2 mm)*

Polyamide toughened with SBM triblock copolymers

The situation is different in systems toughened with 5, 10 and 20wt% SBM triblock copolymers. TEM micrographs of SBM dispersions are given in Figure 62a-c. Particle diameters and ligament thicknesses are much larger than in the case of EPRm modifiers. Pictures of post-mortem samples and fracture surfaces are given in Figure 64. Like in EPRm reinforced samples, the failure mode progressively changes from semi-ductile to ductile as the

SBM content increases. With 5wt% SBM, cavitation and plastic deformation are visible in front of the notch as shown in Figure 64a. It is more developed near the sides of the test bars where plane stress conditions are dominant. However, crack propagation quickly becomes brittle. After a few millimeters, crack branching often occurs as indicated by arrows in Figure 64a. This phenomenon is known to appear at high crack speeds, which is consistent with unstable crack propagation[82]. For 10 and 20wt% SBM, failure is fully ductile. Samples do not break completely. Extensive cavitation and plastic deformation take place in a large whitened volume on both sides of the crack.

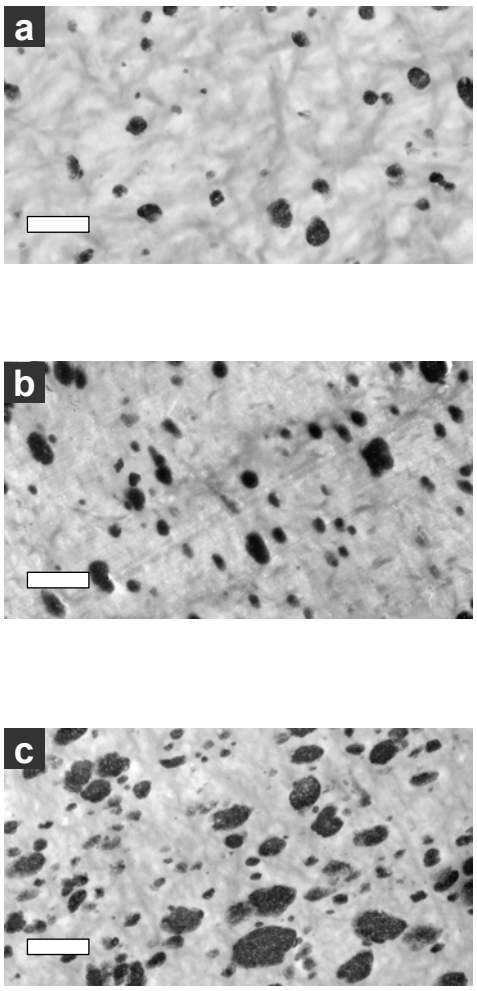


Figure 62: a-c. *TEM micrographs of polyamide-12 toughened with 5, 10 and 20wt% SBM respectively. (scale bar = 2 µm)*

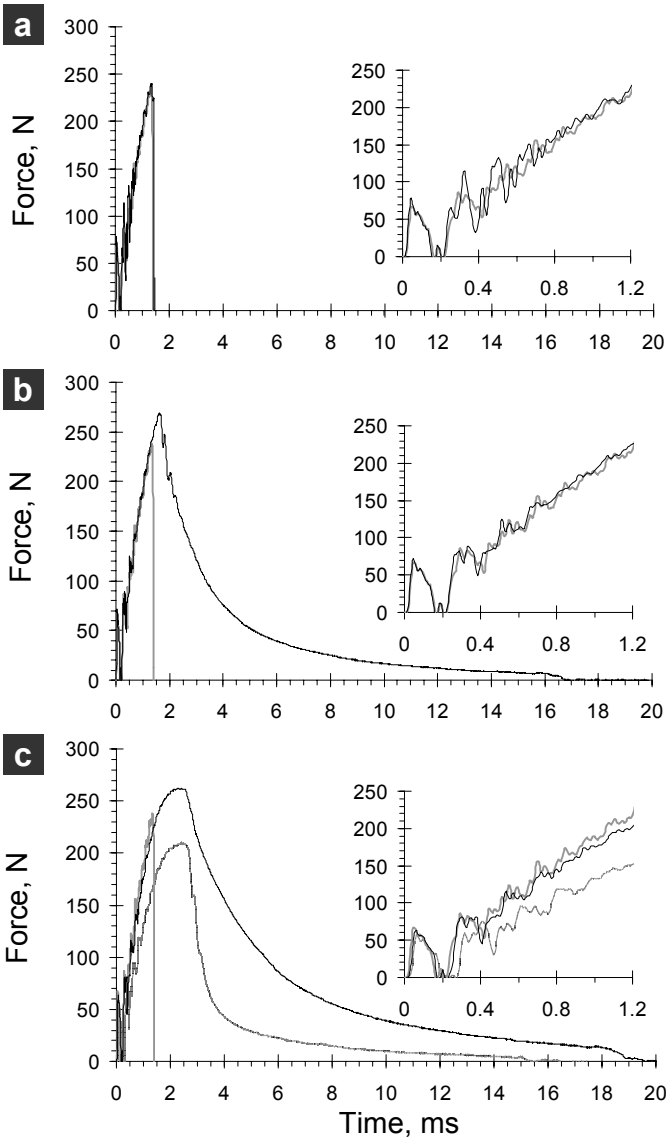


Figure 63: a-c. *Force versus time curves for polyamide-12 toughened with 5, 10 and 20wt% of SBM respectively. Grey curves show the reference behavior of pure polyamide-12. Close-ups of the linear loading regime are given in the insets. The black dotted line in* ***c*** *reproduces the case of obtained with 20wt% EPRm.*

Force measurements are given in Figure 63. The addition of 5wt% SBM has no noticeable effect on the load, as inferred from visual observations. However, with 10 and 20wt%, failure is clearly stable as also suggested by the pictures of crack surfaces. The maximum force at break significantly increases, from 230 N to about 270 N as well as the impact energy dissipated during the test. With 20wt% filler, the area under the load curve is much larger for SBM than for EPRm reinforced specimens, as shown in Figure 63c. In terms of impact strength, a value of 60 kJ/m^2 is obtained with 20wt% EPRm while it is of about 110 kJ/m^2 with 20wt% SBM. Such difference in impact strength could be correlated to post-mortem observations. The whitened volume where most of the plastic deformation occurred is much larger with SBM than with EPRm. Higher magnification images of the fracture surfaces are given by SEM micrographs in Figure 65. They show that plastic deformation is much less pronounced with EPRm (Figure 65a) than with SBM (Figure 65b) fillers. In both systems, voids indicate that particle cavitation occurred in during the impact. However, these voids are scarcely deformed in the case of EPRm, while cavities have largely expanded and matrix ligaments are highly elongated in the system filled with SBM.

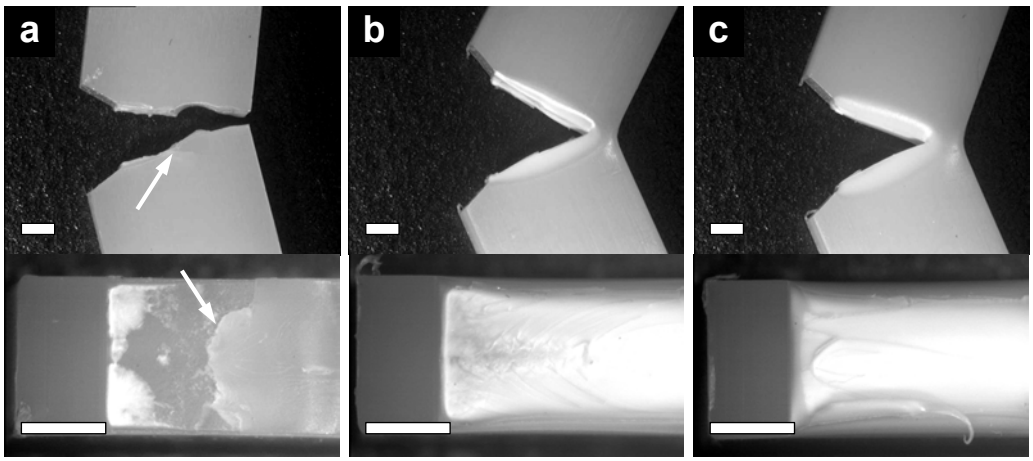


Figure 64: a-c. *Pictures of post-mortem samples polyamide-12 toughened with 5, 10 and 20wt% of SBM respectively.* ***(top row)*** *Side views* ***(bottom row)*** *Top views of crack surfaces. Arrows in* ***a*** *indicates the onset of crack branching. (scale bar = 2 mm)*

Unlike with EPRm, polyamide toughened with SBM exhibits little softening as illustrated in the inset of Figure 63c. Even with 20wt% SBM, the impact stiffness is scarcely reduced compared to the important softening observed with 20wt% EPRm. Figure 66a and b show the impact stiffness and flexural modulus respectively as a function of filler concentration. For a given filler, both quantities decrease rather linearly with increasing filler content. However, the slope is much steeper with EPRm than with SBM. For a given filler

content, the loss in impact strength (resp. flexural modulus) caused by SBM is 80% (resp. 70%) smaller than the loss caused by EPRm. In the next section, we discuss how these values relate to the 36wt% rubber content in SBM.

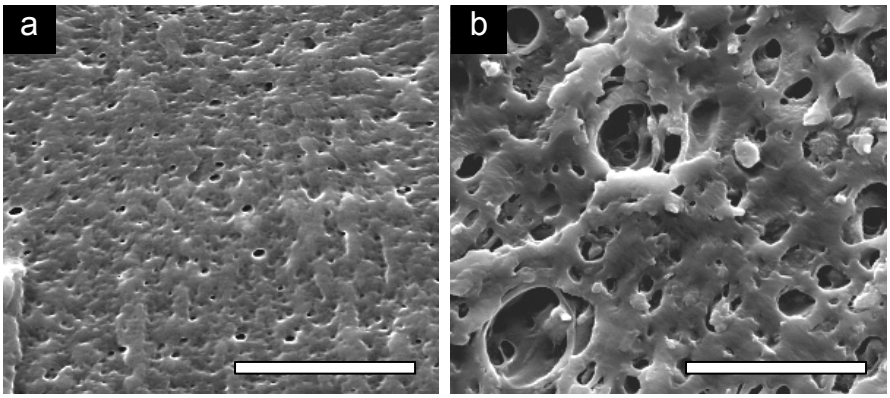


Figure 65: *SEM observations of the crack surface of polyamide-12* ***a.*** *toughened with 20wt% EPRm.* ***b.*** *toughened with 20wt% SBM (scale bar = 10µm).*

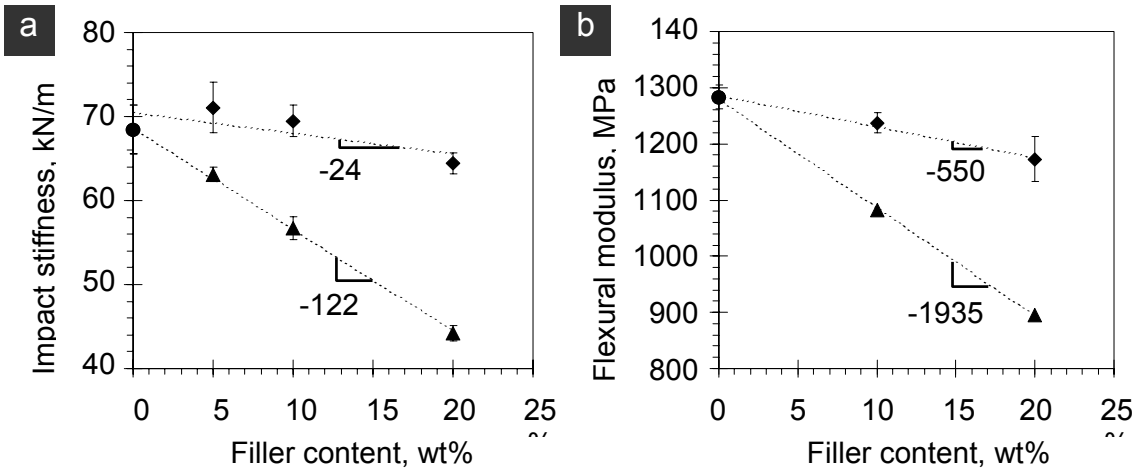


Figure 66: *Impact stiffness of toughened polyamide-12 as a function of filler content.* ***a****. Impact stiffness.* ***b****. Flexural modulus. (● pure polyamide-12, ◆ with SBM fillers, ▲ with EPRm fillers). Numbers correspond to the slope of the dotted lines.*

Impact performances at low temperatures

Figure 67 shows the impact strength as a function of temperature for polyamide-12 systems unmodified and toughened with 20wt% EPRm and SBM. Pure polyamide-12 is brittle in the whole temperature range with a rather constant impact strength of about 10 kJ/m^2. This value rises as the temperature reaches 30°C which is close to the glass transition temperature of polyamide-12 (~ 40°C). Both toughened systems exhibit a much higher impact strength. At temperatures below –20°C, samples globally have a brittle behavior. Impact

strength is low (~ 20-30 kJ/m^2) and the bursting failure suggests that crack propagation is unstable. At these temperatures, observations of post-mortem crack surfaces (not shown here) reveal that the very initiation of the crack is accompanied by cavitation and plastic deformation but rapidly switches to a brittle mode. A sharp brittle-to-ductile transition occurs at –20°C for EPRm and –10°C for SBM. Above these temperatures, failure is fully ductile. Samples do not break completely. Impact strength is much higher in SBM reinforced materials than in pure polyamide-12. As observed at room temperature, samples filled with SBM (with impact strength of about 100 kJ/m^2) exhibit a much tougher behavior than with EPRm (impact strength of about 60 kJ/m^2).

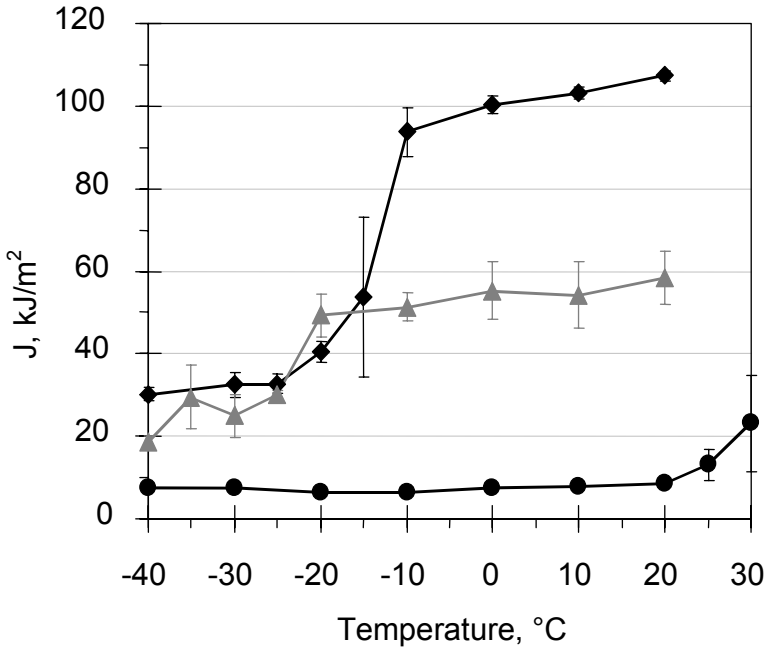


Figure 67: *Notched Charpy impact strength, J, as a function of temperature. (● pure polyamide-12, ◆ with 20wt% SBM fillers, ▲ with 20wt% EPRm fillers).*

Discussion

In the following, we focus on the blends containing 20wt% of filler which all exhibit a ductile behavior. While both EPRm and SBM dispersions clearly show a toughening effect, they yield different impact performances. Firstly, the impact strength is about twice larger with SBM than with EPRm fillers. In both cases, failure is ductile, crack propagation is stable and impacted samples are not thrown far away from the testing device. These observations indicate that most of the energy lost by the hammer is converted into plastic work. Hence, the corresponding values of impact strength are directly related to the extent of plastic

deformation. Post-mortem observations in Figure 61c and Figure 64c show that the whitened volume is about twice larger with the SBM than with the EPRm dispersion. Such difference presumably arises from the different cavitation properties of EPRm and SBM particles. In terms of toughening, cavitation is necessary to trigger the plastic deformation of the matrix. As a result, plastic deformation and thus energy dissipation is restricted to the volume where particles have cavitated. In particular, it has been shown that particle size is a key-parameter for cavitation[66]. The stress required to induce cavitation in submicronic rubber particles increases as the particle size decreases. As a consequence, the extent of plastic deformation and thus the impact strength are reduced when the particle size decreases. Such phenomenon has already been observed in polyamide-6 toughened with various rubber fillers[47, 65, 83]. The authors show the existence of a minimum particle diameter - of the order of 0.2 µm at room temperature - below which the impact strength drops substantially. For instance, Oshinski et al. report that the Izod impact strength of polyamide-6 toughened with SEBS rubbers drops from 1000 J/m to 400 J/m when particle diameter decreases from 0.4 µm to 0.1 µm. Here, EPRm particles ($d_n \approx 0.1$ µm) are about four times smaller than SBM ones ($d_n \approx 0.35$ µm) and the impact strength is about twice smaller. These similar trends suggest that the difference in impact strength between EPRm and SBM toughened polyamide is probably due to a size effect.

However, it should be noticed that not only the particle size but also the rubber nature and the filler nanostructure play a role on cavitation[54, 57, 59, 65]. From a general point of view, many theoretical studies showed that a slight variation in the cavitation stress, whatever its origin is, has an important effect on the extent of plastic deformation. As a rough estimate, one can consider the stress distribution in front of a crack of width w and length a submitted to a remote stress, σ^{∞}, normal to the crack surface (mode I). In the linear elastic approximation (LEFM), the hydrostatic stress, σ, decreases with the distance from the crack tip, r, and scales as follows[82]:

$$\sigma \sim \sigma^{\infty}\left(\frac{a}{r}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5.3}$$

Here, prefactors depending on the geometry of the crack are omitted. We introduce σ_c as the minimum stress required to induce cavitation in the fillers. It depends on several factors inherent to the materials (particle size, particle nanostructure, …) and to the testing conditions

(impact speed, temperature, …). Knowing σ_c, no cavitation should occur at a distance greater than r_c which obeys:

$$r_c \sim a\left(\frac{\sigma^{\infty}}{\sigma_c}\right)^2 \tag{5.4}$$

Thus, filler cavitation takes place in a volume V_c given by:

$$V_c \sim w \cdot r_c^{\,2} \sim w \cdot a^2\left(\frac{\sigma^{\infty}}{\sigma_c}\right)^4 \tag{5.5}$$

As a consequence, a 10% increase in the cavitation stress would induce a 40% reduction in the cavitated volume which in turn, could have large repercussions on the extent of plastic deformation and on the dissipated energy.

Another important difference between EPRm and SBM fillers concerns the elastic modulus of toughened systems. As mentioned in the introduction, the elastic modulus should be mostly determined by the rubber content and not by the filler content. Graphs in Figure 68 confirm these expectations. The impact stiffness and flexural modulus of all the studied systems are plotted as a function of rubber content in Figure 68a and b respectively. On both graphs, all data points align rather well on a same curve suggesting that the rubber content is a controlling parameter. Considering only the rubber volume fraction, Φ_r, a good fit is obtained with the discrete particle model of Kerner as shown in Figure 68b. In this model, the overall Young modulus, E, is expressed by[51, 53]:

$$E = E_m\,\gamma\,\frac{(1-\Phi_r)E_m + \beta(\alpha+\Phi_r)E_r}{(1+\alpha\Phi_r)E_m + \alpha\beta(1-\Phi_r)E_r} \tag{5.6}$$

with $\alpha = (8-10\nu_m)/(7-5\nu_m)$, $\beta = (1+\nu_m)/(1+\nu_r)$ and $\gamma = (1+\nu)/(1+\nu_m)$,

where ν_m, ν_r and ν are the Poisson ratios of the matrix, the rubber and the blend respectively. We choose ν_r = 0.5 for the rubber and ν = ν_m = 0.4 polyamide-12[84]. E_m is the Young's modulus of the matrix and E_r the Young's modulus of the rubber. Here, the flexural modulus is approximated to the Young's modulus. A least square method gives 1307 MPa and 8 MPa for the fitting variables E_m and E_r respectively which is in good agreement with experimental values of 1400 MPa and 1-2 MPa for the Young's moduli of polyamide-12 and polybutadiene rubber respectively[84]. For SBM and SB(MA) systems, this calculation assumes that the

polystyrene (S) and poly(methyl methacrylate) (M) blocks have the same modulus as the polyamide matrix. However, at the high strain rates of impact testing, the elastic moduli of S and M are substantially higher than that of polyamide. This could explain why in Figure 68a, the impact stiffness of SBM toughened systems is slightly higher than what would be obtained with rubber only.

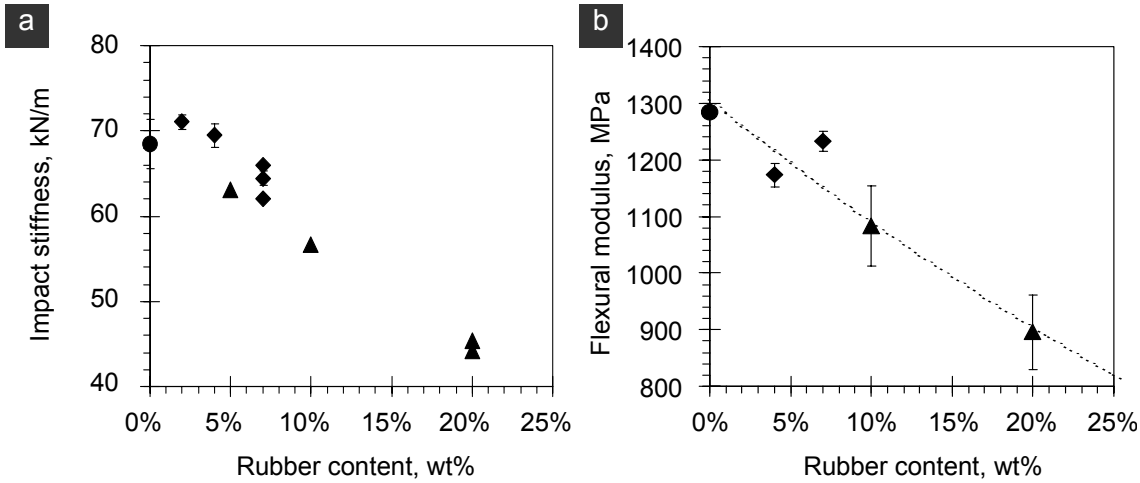


Figure 68: *Effect of rubber content on the elastic modulus of toughened polyamide-12.* ***a.*** *Impact stiffness as a function of rubber content.* ***b.*** *Flexural modulus as a function of rubber content. The dotted line indicates the prediction given by the Kerner model (ν_r = 0.5, $\nu = \nu_m$ = 0.4, E_m = 1307 MPa, E_r = 8 MPa). (● pure polyamide-12, ◆ with SBM fillers, ▲ with EPRm fillers).*

The possible stiffening effect of the glassy S and M blocks is supported by dynamical mechanical analysis. Figure 69 shows the storage, E', and loss, E'', modulus as a function of temperature for three systems of polyamide-12: pure and filled with 20wt% EPRm and 20wt% SBM. The different states of the polyamide-12 matrix appear distinctly. The storage modulus drops step by step as the sample undergoes the β transition at about –70°C, the glass (α) transition at 40°C and melting at 175°C. In the presence of EPRm or SBM fillers, the signature of each component is clearly revealed by their glass transitions at –80°C for B, -40°C for EPRm, 90°C for S and 120°C for M. In particular, it is possible to track how the S and M blocks contribute to the overall modulus of SBM toughened polyamide-12. Close-ups of Figure 69 are given with a linear scale in Figure 70a and b to better show the different regimes. In the whole temperature range, the loss modulus is several orders of magnitude smaller than the storage modulus. Hence, the storage modulus can reasonably be approximated to the Young's modulus. The Kerner model given by (5.6) can be used to predict the overall storage modulus of multicomponent systems[51, 53]. The storage moduli at

different temperatures of S, B, M and EPRm are taken from model experiments on homopolystyrene (M_n = 100 kg/mol, I_p = 2.1) and homopoly(methyl methacrylate) (M_n = 45 kg/mol, I_p = 2.3) and from various sources in the literature[84-86]. Poisson ratios are chosen equal to 0.35 for glassy components, 0.5 for rubbery ones and 0.4 for the semi-crystalline polyamide matrix. Calculated data points are reported on Figure 70a and b for EPRm and SBM toughened polyamide-12 respectively. They are in very good agreement with the experimental values, which suggests the following picture.

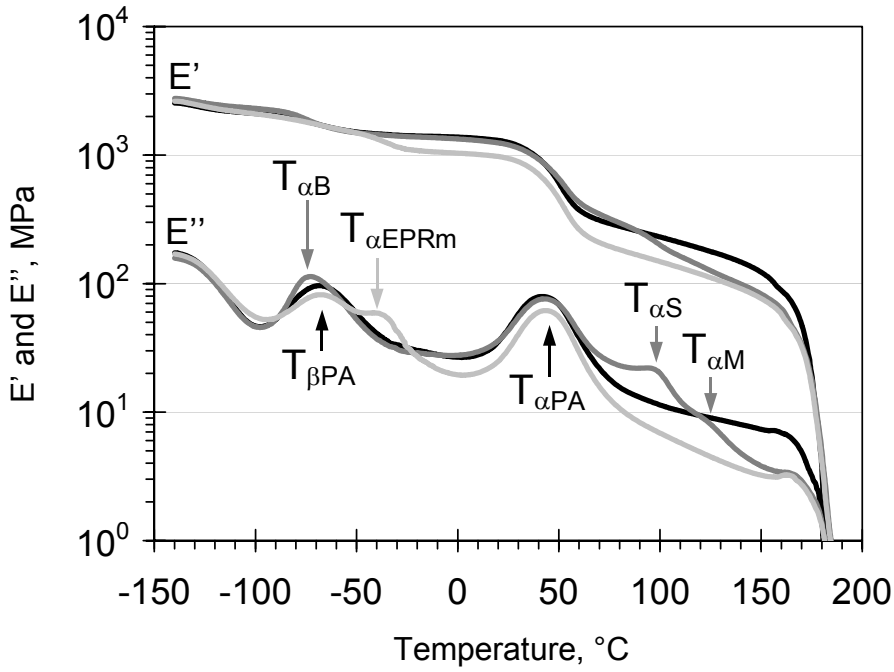


Figure 69: *Dynamic mechanical analysis of toughened polyamide-12. Evolution of the storage, E', and loss, E'', moduli as a function of temperature at 1Hz. Arrows indicate the alpha (glass) and beta transitions of each components. (━ pure polyamide-12, ━ with 20wt% SBM, ━ with 20wt% EPRm).*

Below –80°C, all the components are glassy. In this temperature range, polyamide-12, EPRm and B have comparable moduli (~2000 MPa) but S and especially M are much stiffer (~3000 MPa and 5000 MPa respectively). As a result, the storage modulus is about the same for pure and EPRm toughened polyamide while it is 200 MPa higher for SBM toughened polyamide as shown in Figure 70a. The situation changes above $T_{\alpha B}$ (-80°C) and $T_{\alpha EPRm}$ (-50°C) when EPRm and B become rubbery. Between -80°C and 40°C, SBM no longer acts as a stiffening agent. Still, due to the low B content of SBM, softening is much less pronounced than with pure EPRm rubber. These results reproduce qualitatively the three-point bending measurements given in Figure 68b. Above $T_{\alpha PA}$ (40°C), the storage modulus of polyamide

drops of about one decade while S and M are still glassy as shown in Figure 70b. The matrix becomes softer than the SBM particles so that the overall modulus of SBM toughened polyamide is slightly higher than that of pure polyamide. As temperature passes above $T_{\alpha S}$ (90°C) and $T_{\alpha M}$ (120°C), the storage modulus of SBM particles decreases progressively. Ultimately, at 140°C, all three S, B and M blocks are rubbery so that the matrix is filled with 20wt% of pure rubber. Accordingly, both curves for SBM and EPRm toughened polyamide superimpose perfectly.

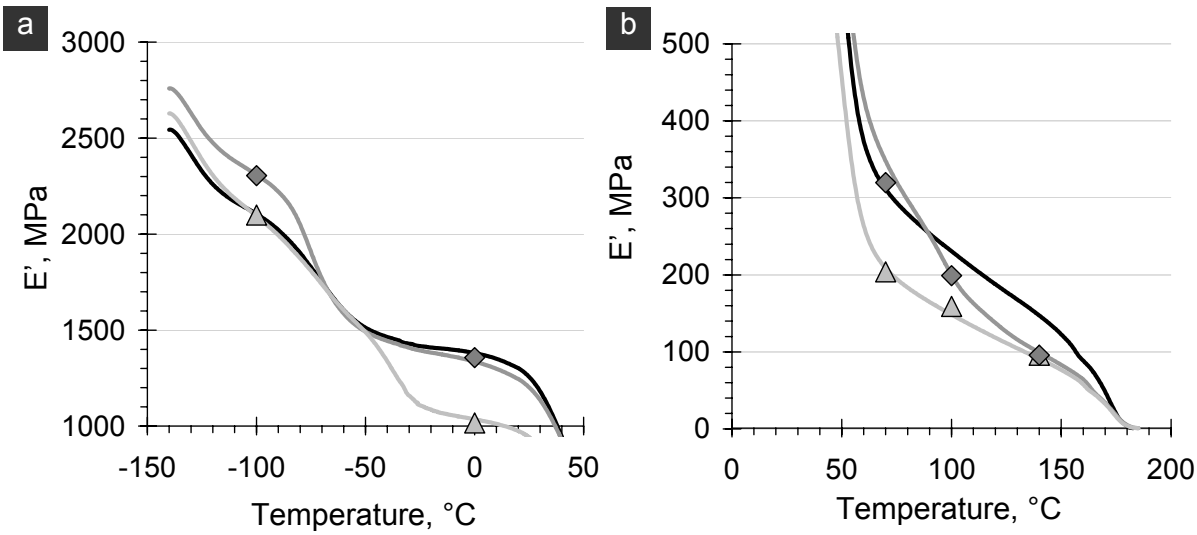


Figure 70: *Close-ups of Figure 69.* ***a****. Low temperature range below glass transition of polyamide-12.* ***b****. High temperature range above glass transition of polyamide-12. (━ pure polyamide-12, ━ with 20wt% SBM, ━ with 20wt% EPRm). Data points show the results of the Kerner model. (◆ with 20wt% SBM, ▲ with 20wt% EPRm). Numerical data for the Kerner model at -100°C: $E'_{EPRm} = E'_B =$ 2GPa, E'_S = 3.5GPa, E'_M = 5GPa; at 0°C: E'_{EPRm} = 150MPa, E'_B = 1MPa, E'_S = 3GPa , E'_M = 3.5GPa; at 70°C: $E'_{EPRm} = E'_B$ = 1MPa, $E'_S = E'_M$ = 2GPa; at 100°C: $E'_{EPRm} = E'_B = E'_S$ = 1MPa, E'_M = 1.5GPa; at 140°C: $E'_{EPRm} = E'_B = E'_S = E'_M$ = 1MPa.*

In summary, the present results support the idea that block copolymer fillers can be used to separate advantageously the positive and negative effects of rubber on toughness and on elastic modulus respectively. On the one hand, the overall elastic modulus of the blends mostly depends on the volume fraction of rubber. On the other hand, the toughening mechanisms require that the matrix be sufficiently confined and that particles can cavitate to relieve the hydrostatic stress and initiate the plastic deformation of the matrix ligaments. The confinement of the matrix is commonly characterized by the interparticle ligament thickness. In other words, toughening is achieved if the interparticle ligament thickness is lower than some critical value. This critical confinement or ligament thickness strongly depends on the

matrix characteristics while the particle cavitation is principally determined by the filler properties (particle size, particle structure, interfacial adhesion…). Hence, block copolymers with low rubber content should constitute efficient impact fillers provided that their dispersion and nanostructure fit the toughening criteria in terms of matrix confinement and cavitation.

Conclusion

SBM copolymers containing less than 40wt% of rubber can have great toughening effects without altering significantly the elastic modulus when being dispersed in polyamide-12. Both impact strength and elastic modulus are much higher than those obtained in the same polymer matrix filled with pure rubber particles (EPRm). We consider the separate effects of rubber on the toughening mechanisms on one side and on the elastic modulus on the other to explain these results. By introducing glassy blocks, it is possible to reduce the overall rubber content and thereby to attenuate the loss in elastic modulus while toughening, provided that rubber cavitation is still efficient. These results also suggest that the overall elastic modulus could even be enhanced by using glassy blocks that are stiffer than the matrix. The promising performances of SBM toughened polyamide-12 do not pretend to be optimal in any way. We believe that they rise several interesting issues and perspectives. What minimum rubber content is required, how the filler nanostructure affects the blend properties, how the nature of the glassy blocks affect the overall elastic modulus are some of these questions.

Acknowledgements: We thank Patrick Coupard and Cyrille Mathieu (Arkema) for their help and advice about microscopy. We are also grateful to A.-V. Ruzette (CNRS), Nicolas Amouroux (Arkema) and Stephane Jouenne for helpful discussions about instrumented impact testing and DMA. Financial support from CNRS, ESPCI and Arkema is gratefully acknowledged.

References

42 Epstein, B.N. *U.S. Patent 4,174,358* (1979).

43 Kinloch, A.J. & Young, R.J. Fracture behaviour of polymers *Elsevier Applied Science*, London, 2nd Edn., (1985).

44 Keskkula, H. & Paul, D.R. Toughened nylons in *Nylon Plastics Handbook*, Kohan, M.I. (Ed), Hanser, Munich, 414-434 (1995).

45 Akkapeddi, M.K. Rubber toughening of polyamides by reactive blending in *"Reactive polymer blending"* Baker, W., Scott, C.E., Hu, G.-H. (Eds), Hanser, Munich, 207-252 (2001).

46 Modic, M.J. & Pottick, L.A. Modification and compatibilization of nylon 6 with functionalized styrenic block copolymers *Polym. Eng. Sci.* **33**, 819-826 (1993).

47 Oshinski, A.J., Keskkula, H. & Paul, D.R. The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends *Polymer* **37**, 4919-4928 (1996).

48 Kayano, Y., Keskkula, H. & Paul, D.R. Fracture behaviour of some rubber-toughened nylon 6 blends *Polymer* **39**, 2835-2845 (1998).

49 Tanrattanakul, V., Hiltner, A., Baer, E., Perkins, W.G., Massey, F.L. & Moet, A. Toughening PET by blending with a functionalized SEBS block copolymer *Polymer* **38**, 2191-2200 (1997).

50 Bassani, A. & Pessan, L.A. Toughening of polypropylene with styrene/ethylene-butylene/styrene triblock copolymer *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 3466-3479 (2002).

51 Kerner, E.H. The elastic and thermo-elastic properties of composite media *Proc. Phys. Soc. B* **69**, 808-813 (1956).

52 Uemura, S. & Takayanagi, M. Application of the theory of elasticity and viscosity of two-phase systems to polymer blends *J. Appl. Polym. Sci.* **10**, 113-125 (1966).

53 Bandyopadhyay, G.G., Bhagawan, S.S., Ninan, K.N. & Thomas, S. Viscoelastic behaviour of polypropylene/nitrile rubber thermoplastic elastomer blends: Application of Kerner's models for reactively compatibilized and dynamically vulcanized systems *J. Poly. Sci. Part B*, **42**, 1417-1432 (2004).

54 Borggreve, R.J.M., Gaymans, R.J., Schuijer, J. & Ingen Housz, J.F. Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effects of rubber concentration and particle size *Polymer* **28**, 1489-1496 (1987).

55 Borggreve, R.J.M., Gaymans, R.J. & Eichenwald, H.M. Impact behavior of nylon rubber blends: 6. Influence of structure on voiding processes – toughening mechanism *Polymer* **30**, 78-83 (1989).

56 Wu, S. Phase structure and adhesion in polymer blends : A criterion for rubber toughening *Polymer* **26**, 1855-1863 (1985).

57 Hobbs, S.Y. & Dekkers, M.E. Deformation mechanisms in toughened poly(phenylene oxide)-polyamide blends *J. Mater. Sci.* **24**, 1316-1322 (1989).

58 Muratoglu, O.K., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Microstructural fracture processes accompanying growing cracks in tough rubber-modified polyamides *Polymer* **36**, 4787-4795 (1995).

59 Kim, G.M. & Michler, G.H. Micromechanical deformation processes in toughened and particle filled semicrystalline polymers. Part 1: Characterization of deformation processes in dependence on phase morphology *Polymer* **39**, 5689-5697 (1998).

60 Kim, G.M. & Michler, G.H. Micromechanical deformation processes in toughened and particle filled semicrystalline polymers. Part 2: Model representation for micromechanical deformation processes *Polymer* **39**, 5699-5703 (1998).

61 van der Wal, A. & Gaymans, R.J. Polypropylene-rubber blends: 5. Deformation mechanism during fracture *Polymer* **40**, 6067-6075 (1999).

62 Argon, A.S. & Cohen, R.E. Toughenability of polymers *Polymer* **44**, 6013-6032 (2003).

63 Fukui, T., Kikuchi, Y. & Inoue, T. Elastic-plastic analysis of the toughening mechanism in rubber-modified nylon: matrix yielding and cavitation *Polymer* **32**, 2367-2371 (1991).

64 Dijkstra, K. & Bolscher, G.H.T. Nylon-6 rubber blends: 3. Stresses in and around rubber particles and cavities in a nylon matrix *J. Mater. Sc.* 29, 4286-4293 (1994).

65 Dijkstra, K., van der Wal, A. & Gaymans, R.J. Nylon-6 rubber blends: 4. Cavitation and yield in nylon rubber blends *J. Mater. Sc.* **29**, 3489-3496 (1994).

66 Lazzeri, A. & Bucknall, C.B. Applications of a dilatational yielding model to rubber-toughened polymers *Polymer* **36**, 2895-2902 (1995).

67 Tzika, P.A., Boyce, M.C. & Parks, D.M. Micromechanics of deformation in particle-toughened polyamides *J. Mech. Phys. Solids* **48**, 1893-1929 (2000).

68 Rebizant, V. Reactive SBMX block copolymers: synthesis, structuration and toughening of vitreous matrices *Ph.D. Thesis* Université Pierre et Marie Curie, Paris, (2003).

69 Rebizant, V., Venet, A.-S., Tournilhac, F., Girard-Reydet, E., Navarro, C., Pascault, J.-P. & Leibler, L. Chemistry and mechanical properties of epoxy-based thermosets reinforced by reactive and nonreactive SBMX block copolymers *Macromolecules* **37**, 8017-8027 (2004).

70 Corté, L. and Leibler, L. On dispersions of polymer droplets *Submitted.*

71 Corté, L. & Leibler, L. Analysis of polymer blend morphologies from transmission electron micrographs *Polymer* **46**, 6360-6368 (2005).

72 Ireland, D.R. Instrumented impact testing, *ASTM-STP* 463 (1974).

73 Radon, J.C. Application of instrumented impact test in polymer testing *J. Poly. Sci.* **22**, 1569-1581 (1978).

74 Instrumented impact testing of plastics and composite materials, *ASTM STP* 936 (1987).

75 Slavin, S.E. & Beswick, G.T. Instrumented Izod impact testing *J. Poly. Sci.* **49**, 1065-1070 (1993).

76 Savadori, A. Impact testing of plastics – present knowledge *Polymer Testing* **5**, 209-241 (1985).

77 Vu-Khanh, T. Determination of the impact fracture parameters in ductile polymers *Polymer* **29**, 1979-1984 (1988).

78 Mai, Y.-W. & Powell, P. Essential work of fracture and J-integral measurements for ductile polymers *J. Poly. Sci. B. Poly. Phys.* **29**, 785-793 (1991).

79 Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles *Polymer* **40**, 2347-2365 (1999).

80 Schrauwen, B.A.G., Govaert, L.E., Peters, G.W.M. & Meijer, H.E.H. The influence of flow-induced crystallization on the impact toughness of high-density polyethylene *Macromol. Symp.* **185**, 89-102 (2002).

81 Corté, L., Beaume, F. & Leibler, L. Crystalline organization and toughening: example of polyamide-12 *Polymer* **46**, 2748-2757 (2005).

82 Broberg, K.B. Cracks and fracture *Academic Press*, Cambridge (1999).

83 Oostenbrink, A.J., Molenaar, L.J. & Gaymans, R.J. *6th Annual meeting of polymer processing society*, Nice (1990).

84 *Polymer Handbook 4th Ed*, Brandrup, J., Immergut, E.H. & Grulke, E.A. (Eds), Wiley, New-York (1999).

85 Carlberg, M., Colombini, D. & Maurer, F.H.J. Morphology and viscoelastic properties of EPR/PDMS blends *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 2240-2249 (2004)

86 Mohsin, M.A., Berry, J.P. & Treloar, L.R.G. Dynamic-mechanical properties of polybutadiene rubbers *Polymer* **26**, 1463-1468 (1985).

Chapitre 5

Organisation cristalline et renforcement
Exemple du polyamide-12

Les mécanismes de renforcement sont intimement liés au confinement de la matrice. De nombreuses études expérimentales décrites dans le chapitre 1 suggèrent que la ductilité est obtenue lorsque l'épaisseur moyenne des ligaments de matrice est inférieure à une valeur critique, L_c, caractéristique de la matrice et indépendante de la taille et de la nature des particules. L'origine physique d'une telle distance critique n'est pas clairement déterminée. En particulier, nous avons vu que les modèles proposés ne parviennent pas à décrire certains faits expérimentaux tels que la dépendance en température de L_c ou les effets de la mise en forme.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement au rôle de l'organisation cristalline de la matrice en étudiant les systèmes de polyamide-12 renforcé décrits dans les chapitres précédents. Des observations en MET révèlent l'agencement local des lamelles cristallines et montrent que l'organisation cristalline ne forme pas de couches orientées mais semble déterminée par les écoulements locaux lors de l'injection. En appliquant un traitement thermique à ces systèmes, nous montrons également que des différences d'organisation cristalline de la matrice ont des effets dramatiques sur le renforcement. Cette relation entre organisation cristalline et renforcement est examinée plus en détail dans le chapitre 6 suivant.

Lors du traitement thermique, les échantillons sont fondus à 200°C sous presse et dans un moule puis refroidis lentement jusqu'à la température ambiante. Un tel traitement thermique est susceptible d'affecter d'autres caractéristiques des échantillons. Nous présentons dans l'annexe A6 des études complémentaires de SEC, WAXS et DSC montrant que le traitement thermique ne modifie pas significativement le taux de cristallinité ni ne change la nature de la phase cristalline. Plusieurs observations MET reportées dans l'annexe A7 montrent

l'organisation cristalline locale en différents endroits des barreaux de polyamide-12 pur ou renforcé, injecté ou recristallisé.

Crystalline Organization and Toughening: Example of Polyamide-12

*Laurent Corté[1], François Beaume[2], Ludwik Leibler[*1]*

[1] Matière Molle et Chimie, Ecole Supérieure de Physique Chimie Industrielle (UMR ESPCI-CNRS 167), 10 rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 05, France

[2] CERDATO, ARKEMA, 27470 Serquigny, France

Polymer **46**, 2748-2757 (2005).

Improving the impact resistance of plastics is a key to many applications. Today, dispersing rubber and inorganic particles into semicrystalline polymers is widely used to increase their impact strength without greatly altering other interesting properties such as elastic modulus or chemical resistance. Yet, the underlying mechanisms controlling such toughening are controversial. Hitherto it has been often suggested that a critical distance between particles which controls the brittle-to-tough transition is an intrinsic property of the polymer. On the contrary, we demonstrate here that differences in crystalline organization of the matrix can induce dramatic changes in toughening efficiency. A thermal treatment and microscopic observations strongly suggest that crystalline orientation, size of crystalline grains and molecular organization at grain boundaries play a determinant role in the toughening mechanisms. These observations may have important implications for designing and manufacturing tough plastic materials.

Introduction

The impact resistance of semicrystalline polymers such as polyolefins or polyamides, is dramatically affected by the presence of defects or sharp notches which act as stress-concentrators and favor brittle fracture. In the past fifty years, great research efforts have been carried out to reduce the defect-sensitivity and improve the impact strength of these materials. Within this context, it was found that semicrystalline polymers can be considerably toughened by dispersing a second phase – usually rubber – in the semicrystalline matrix[87,88]. For instance, incorporating 20% of ethylene-propylene rubber particles into a polyamide-6 matrix can lead to a 10 fold increase in the impact resistance of notched specimens[89]. Such toughened semicrystalline plastics are now widely used in a large variety of demanding industrial applications ranging from automotive parts to off-shore pipes. Here, we present microscopic observations of toughened systems which bring a new insight into the mechanisms underlying the toughening of semicrystalline polymers.

In a very schematic way, the toughening strategy consists in modifying the polymer material to dissipate the impact energy by other means than crack propagation. In semi-crystalline polymers toughened with particles, both experimental[90-97] and theoretical[98-102] studies show that toughening results from a multiple step mechanism where cavitation and plastic deformation are crucial. When a crack propagates through an efficiently toughened system, voids are created inside or around the particles due to strong stress concentration at the front of the advancing crack. Particle cavitation and void formation generates a new stress distribution in the material which facilitates the initiation of plastic deformation of the matrix. As a consequence, the matrix ligaments confined between cavitated particles can undergo extensive plastic deformation which dissipates large amount of impact energy. The succession of particle cavitation, the initiation step, and matrix plastic deformation, the dissipative one, are now well-admitted mechanisms. However, the molecular parameters controlling their activation have not yet been clearly identified. The ability to predict toughening efficiency remains a controversial and challenging issue.

Abundant literature has focused on the influence of particle dispersion on the impact resistance of toughened semicrystalline polymers. A first study by Wu on toughened systems of polyamide-6,6 indicates that toughening efficiency strongly correlates with the average ligament thickness, L_n, which is defined as the average surface-to-surface distance between

two neighbored particles[103]. Such a length characterizes the confinement of the matrix. Experimentally, it is controlled by varying the concentration and size of the filler particles. In his work, Wu reports that for given temperature and impact conditions, extensive plastic deformation of the matrix is possible when L_n is lower than a critical value, L_c. Several groups have reported later the existence of a similar critical length in other matrices (polyamide-6[89,105], high-density polyethylene[106,107], isotactic polypropylene[104], polyethylene terephthalate[108]) using various rubber[89,103-106,108] and inorganic[107] fillers. For a given polymer matrix, this critical length, L_c, seems to be constant independently of the nature of the filler particles, filler content and particle size. Thus, it has been suggested that there exists a characteristic confinement length intrinsic to each semicrystalline polymer determining the onset of toughening efficiency. For instance, toughening at room temperature and under standard impact conditions should only be successfully achieved for L_n values lower than 300 nm in polyamide-6,6[103] or 600 nm in high-density polyethylene[107], whatever the fillers are.

The microscopic picture proposed to explain the existence of an intrinsic critical confinement thickness, L_c, relies on the presence of highly oriented crystalline layers wrapping each particle with a well-defined thickness of about half L_c[92]. Due to their crystalline orientation, these so-called transcrystalline layers would exhibit a strong anisotropic behavior with directions of low shear yield stress parallel to the particle surface. In consequence, for ligament thickness lower than L_c, transcrystalline layers would percolate through the whole material enabling extensive plastic deformation of the matrix and high levels of toughness. Numerical mechanical models confirm that transcrystalline layers favor the plastic deformation of the matrix and indeed could bring toughness[102]. Experimentally, however, such layers have been observed in polyamide thin films prepared by spin-coating from solutions[92] but no studies have been reported for bulk samples. Here, we present transmission electron microscopy studies of bulk toughened polyamide-12 showing that there is no transcrystalline layers around particles. In injected samples, the crystalline organization of the matrix happens to be strongly determined by the processing conditions and particularly the local flow direction. In addition, this crystalline organization can be modified by a thermal treatment which also dramatically affects the toughening efficiency. Such processing and thermal history dependence suggests that the concept of an intrinsic critical length, although appealing, is very questionable.

Experimental

Materials

Semicrystalline polyamide-12 with M_n = 25000 and I_p = 2.3 was provided by Arkema. Two impact modifiers were studied at various concentrations ranging from 0 to 30wt%: reactive ethylene/propylene rubber (EPR*) and poly(styrene)-*block*-poly(butadiene)-*block*-poly(methyl methacrylate) triblock terpolymer (SBM). Blending was achieved by extruding together the modifier and the semicrystalline matrix. Different particle dispersions were obtained by varying the concentrations and extruding conditions. In the case of EPR* which is very reactive, particle diameters are small (~50-100 nm) and quite monodisperse. In SBM toughened systems, particle sizes are much larger (~0.1-1 µm) and more polydisperse. More details about the use of SBM as an impact modifier will be published elsewhere[109]. Compositions and number average particle diameter, d_n, are given in Table 2 for some representative systems.

Processing and thermal treatment

Impact test bars were injected according to ASTM/ISO requirements. A thermal treatment was applied to some of the injected samples as follows. Test bars were first melted at 200°C for 20 min in a mould and under a press to avoid contact with air. Melted bars were then slowly cooled under the press down to room temperature (1°C/min). All the bars were dried in a vacuum oven at 50°C for 24 hours prior to this treatment and kept in a desiccator until they were tested. Notches were cut according to the specifications of ISO179, after the treatment and just before impact testing.

Characterization

Optical micrographs were obtained under crossed polarizers from thin (~ 5 µm) microtomed sections on a LEITZ DMRXE microscope.

Particle dispersions and matrix crystalline organizations were characterized by transmission electron microscopy (TEM) using stained ultrathin sections. Ultrathin sections were cut by ultramicrotomy with a diamond knife at –100°C. Osmium tetroxide (OsO_4) vapor was used to selectively stain SBM particles in PA12/SBM systems. An aqueous solution of phosphotungstic acid (H_3PO_4, $12WO_3$) and benzyl alcohol was used to stain the polyamide matrix and reveal the crystalline lamellae[110]. Benzyl alcohol acts as a dyeing assistant and

helps diffusion of WO_3 which preferentially stains the amorphous polyamide layers. Experiments were carried out with a JEOL 100CX electron microscope at an acceleration voltage of 80 kV. For each blend, particle size distribution was obtained by image analysis with the ImageJ software[111] on 200 to 800 particles and over several tens of μm^2. The diameter, d, of each particle was estimated by:

$$d = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \tag{6.1}$$

where A is the area of the particle measured on the ultrathin section. Raw measurements obtained from TEM micrographs were corrected to obtained better estimations of the real distributions in the bulk. These corrections particularly concerned the cross-section effect which tends to overestimate the number of small particles and the projection effect due to the non-zero thickness of ultrathin sections. Details of this image analysis are given in a separate study[112].

Materials description			**Particle dispersion**		
Blend Reference	Filler content	History	s	d_n, nm	L_n, µm
Neat PA12	0wt%	Injected	-	-	-
		Recrystallized	-	-	-
1	10wt% EPR*	Injected	0.55	85	0.13 ± 0.02
		Recrystallizerd	0.34	96	0.11 ± 0.02
2	20wt% EPR*	Injected	0.26	110	0.07 ± 0.02
		Recrystallized	0.28	118	0.07 ± 0.02
3	5wt% SBM	Injected	0.88	294	1.23 ± 0.2
		Recrystallized	0.81	402	1.45 ± 0.2
4	10wt% SBM	Injected	0.95	305	1.12 ± 0.2
		Recrystallized	0.95	313	1.15 ± 0.2
5	10wt% SBM	Injected	0.74	323	0.73 ± 0.2
		Recrystallized	0.91	275	0.92 ± 0.2
6	15wt% SBM	Injected	0.58	439	0.58 ± 0.2
		Recrystallized	0.67	322	0.51 ± 0.2
7	20wt% SBM	Injected	0.82	352	0.68 ± 0.2
		Recrystallized	0.82	343	0.67 ± 0.2
8	20wt% SBM	Injected	0.91	835	2.04 ± 0.5
		Recrystallized	0.99	805	2.42 ± 0.5

Table 2: *Samples characteristics. Particle dispersions are characterized by the standard deviation s of the log-normal fit, the number average particle diameter, d_n, and the number average interparticle ligament thickness, L_n.*

Degree of crystallinity and nature of the crystalline phases of the PA12 matrix were studied from 2D diffraction patterns obtained by wide-angle X-ray scattering (WAXS) from a generator with a CuKα radiation source.

Possible degradation of the PA12 matrix and molecular weight distributions were characterized by size exclusion chromatography (SEC) in benzyl alcohol at 130°C on a WATERS Alliance GPCV 2000 apparatus.

Impact testing

Impact response was studied by notched Charpy impact tests on an instrumented CEAST® Resil Impactor apparatus. All tests were run at room temperature with a pendulum speed at impact of 2.9 m/s. For each system, values of Charpy impact strength were calculated as averages over four to five specimens.

Results

Semicrystalline polyamide-12 (PA12) is toughened with various fillers: reactive ethylene-propylene rubbers (EPR*) and poly(styrene)-poly(butadiene)-poly(methyl methacrylate) block copolymers (SBM). Filler dispersions are studied by TEM and the distribution in particle size is quantified by image analysis. For all the samples, size distributions are well described by log-normal statistical laws defined by density functions of the following form:

$$f(d) = \frac{1}{2\pi\, s\, d} \exp\left[-\frac{(\ln d - m)^2}{2\, s^2} \right] \tag{6.2}$$

where d is the particle diameter and s and m are the standard deviation and number average values, respectively, of the distribution of (ln d). The number average ligament thickness, L_n, is then estimated, assuming a packing model for the particles, to be:

$$L_n = d_n \left[C \left(\frac{\pi}{6\Phi} \right)^{\frac{1}{3}} e^{s^2} - 1 \right] \tag{6.3}$$

where d_n is the number average particle diameter, Φ the filler volume fraction and C a packing constant chosen equal to 1.09 (body centered lattice). Interestingly, equation (6.3)

shows that when the size distribution is polydisperse, L_n is not defined by d_n and Φ alone. It also depends significantly on the width of the size distribution represented by parameter s. For sake of clarity, this point is discussed in more details elsewhere[112]. Values of s, d_n and L_n are reported in Table 2 of the experimental section.

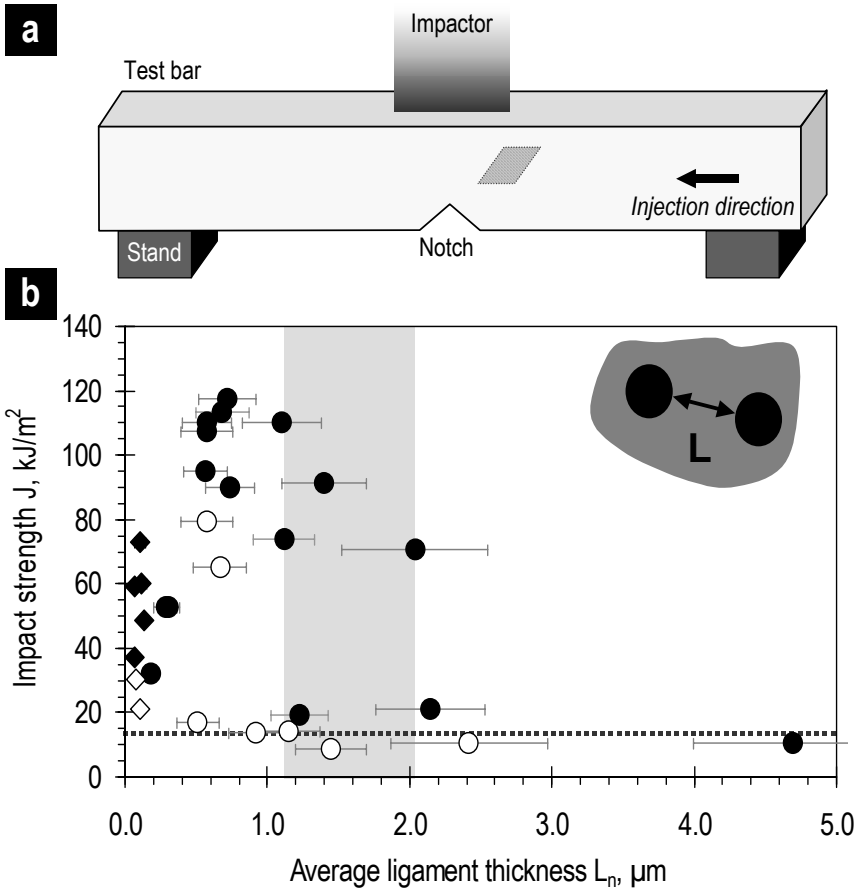


Figure 71: *Impact testing.* ***a.*** *Schematic representation of Charpy impact testing. Hatched region shows the thin section observed by optical and electron microscopy in Figure 73 and 4.* ***b.*** *Notched Charpy impact strength, J, measured at 25°C, as a function of the average interparticle ligament thickness, L_n. Impact strength values are averages of at least 4-5 samples. Error bars are the standard deviation of the distribution in ligament thickness of each sample[112]. Full symbols are obtained with injected test bars toughened with different fillers (◆ EPR*, ● SBM) at various concentrations and particle sizes. A ductile-to-brittle transition highlighted in grey occurs around a critical ligament thickness, L_c, of about 1.5 µm. Dashed line indicates the impact strength of neat PA12. As it is discussed here, data obtained after a thermal treatment (open symbols) question the existence of an intrinsic critical ligament thickness.*

Charpy impact resistance is measured by hitting a notched test bar in well-defined conditions as schematically described in Figure 71a. The corresponding impact strength, J, is expressed as the energy lost by the impactor normalized by the cross section of the test bar.

The impact behavior of the injected toughened PA12 systems is very comparable to what is reported in the literature for other toughened semicrystalline polymers[89,103-108].

Figure 71b shows the impact strength, J, of injected samples as a function of the average ligament thickness, L_n. A brittle-to-ductile transition marking the onset of toughening efficiency occurs around a critical average ligament thickness, L_c, of about 1.5 µm. Below this critical value, high toughness levels are achieved: the impact strength is increased from 15 kJ/m^2 for neat PA12 up to about 60kJ/m^2 with EPR* and 110 kJ/m^2 with SBM particles. Like in previous studies, a rather good correlation between impact strength and matrix confinement appears over the wide range of ligament thicknesses scanned by changing the concentration and size of fillers. However, these results based on injected samples only, give no indication about the relationship that may exist between toughening efficiency and crystalline organization of the matrix.

Varying extrusion and injection conditions may change both the crystalline organization and the particle distribution. Hence, to disentangle these parameters and study the only effect of the crystalline organization, we apply a thermal treatment to injected samples. Impact test bars are melted in a mould that maintains their shape, and are then slowly cooled down to room temperature. In the following, we refer to these samples as recrystallized samples. Special care is taken to avoid degradation of the samples. Size exclusion chromatography shows no changes in the molecular weight of the PA12 matrix after the thermal treatment. Image analysis also confirms that for each system, injected and recrystallized samples have similar particle distributions and average ligament thickness, as shown in Figure 72 for two systems toughened with EPR* and SBM particles. Indeed, the time scale of the thermal treatment is rather short compared to the slow kinetics of particle coalescence.

The thermal treatment greatly modifies the crystalline organization of the test bars as shown by optical micrographs in Figure 73. Injected samples exhibit typical heterogeneous crystalline microstructures, as illustrated in Figure 71a, which are mostly determined by the flows, strong shearing and temperature gradients produced when the melted polymer enters the mould[113-116]. Several layers are distinguished through the thickness of the test bars: a skin (S), an intermediate region (I) and a core (C). The skin is only a few tens of microns wide and is highly oriented parallel to the injection direction. Most of the sample consists of an intermediate region where crystalline organization is fine and oriented along the flow lines resulting from injection. In the core, the crystalline organization is isotropic and rather coarse.

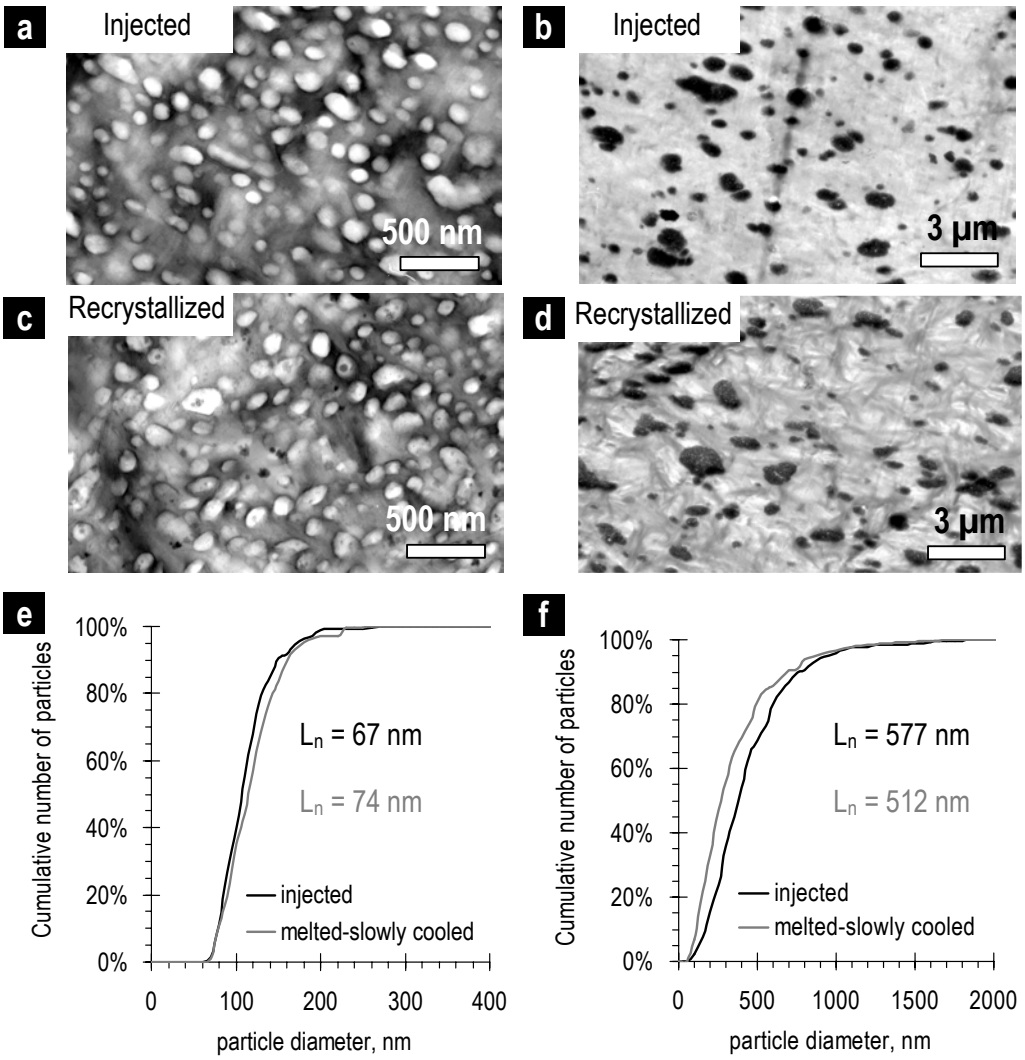


Figure 72: *Particle dispersion is preserved through the thermal treatment. TEM micrographs in injected (**a**) and recrystallized (**c**) PA12 toughened with 20% EPR*, and in injected (**b**) and recrystallized (**d**) PA12 toughened with 15% SBM. Due to staining techniques, contrast is inversed for EPR* and SBM toughened systems. Distributions in particle size and average ligament thickness, L_n, are given in **e** for EPR* and **f** for SBM. Little difference is observed between injected and recrystallized samples confirming that the thermal treatment has no effect on the particle dispersion.*

After the thermal treatment, the oriented and heterogeneous microstructures induced by injection-molding are completely erased. They are uniformly replaced by coarser isotropic microstructures as shown in Figure 73b. Since the thermal treatment does not induce any severe mechanical constraints, crystallization is quiescent and there is no more distinction between skin, intermediate and core regions. Impact behavior of the polymer matrix is well-known to depend on several features of the crystalline structure[117-119]. Thus, it is important to stress that, although the thermal treatment considerably changes the crystalline organization, it does not induce any significant changes in the nature of the crystalline phase nor in the degree of crystallinity as observed by X-ray scattering. The crystalline phase is the γ-phase of

PA12[120]. Depending on the systems, the degree of crystallinity is about 27-37% and for a given system, the difference between injected and recrystallized samples is less than 2-3%.

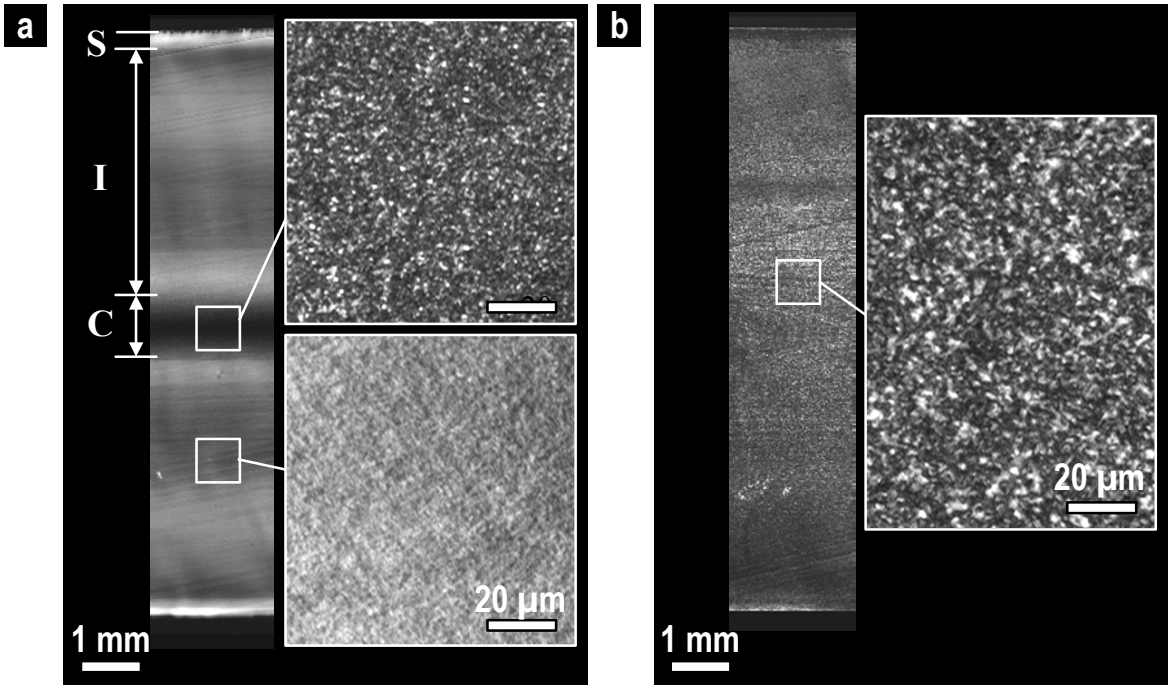


Figure 73: *The thermal treatment modifies the crystalline organization. Thin sections cut through the thickness of impact test bars are observed by optical microscopy under crossed polarizers: injected* ***(a)*** *and recrystallized* ***(b)*** *samples of PA12 toughened with 20% EPR* particles. Crossed arrows indicate the orientation of the analyzer and polarizer. Injection direction is horizontal. All injected samples like* ***a*** *exhibit a macroscopically heterogeneous structure with a skin (S), an intermediate layer (I) and a core (C). Recrystallized samples like* ***b*** *are homogeneous and macroscopically isotropic.*

On a more microscopic scale, TEM observations of injected and recrystallized samples reveal clear differences in crystalline orientation and grain size. Samples are stained with a preparation of phosphotungstic acid which selectively stains the amorphous PA12 regions. On TEM micrographs, the PA12 matrix appears as an assembly of bright crystalline lamellae separated by thin and dark amorphous layers as shown in Figure 74 for PA12 toughened with small EPR* and large SBM particles. In the intermediate region of injected samples (Figure 74a and b), the crystalline lamellae are highly correlated and extend in the same direction over several tens of microns, which is much larger than the dimensions of the micrograph. They are mostly oriented perpendicularly to the local flow direction that can be deduced from the shape of the elongated particles. This is consistent with theories of flow-induced crystallization which predict that polymer chains are aligned parallel to the flow so that they form crystalline lamellae perpendicular to it[114-116]. In contrast, recrystallized samples (Figure

74c and d) do not exhibit any preferential orientation. Crystalline lamellae are less correlated and assembled into bundles, small grains, of a few microns in size. These observations show that the crystalline organization of the PA12 matrix strongly depends on thermo-mechanical history.

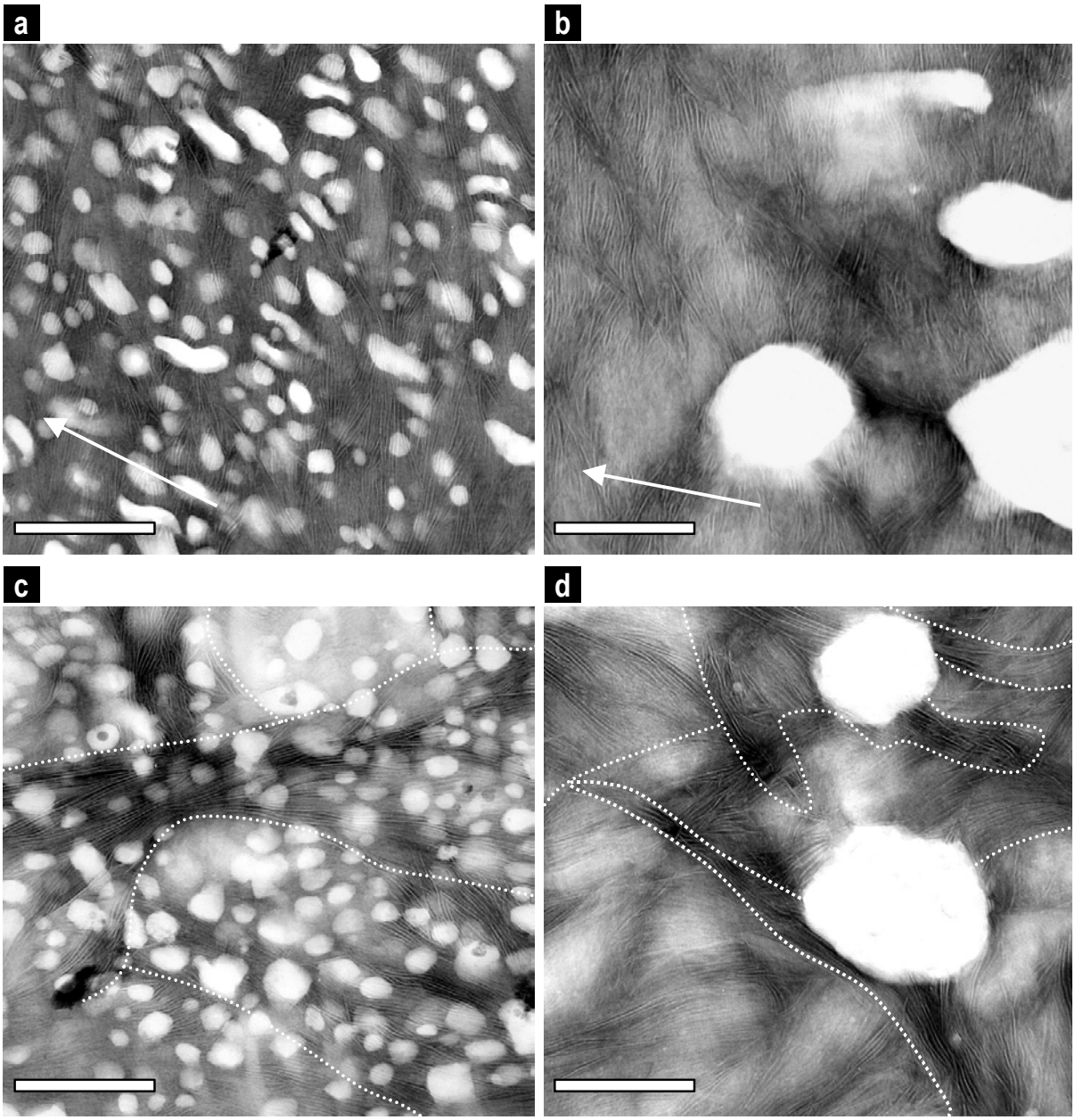


Figure 74: *TEM micrographs show the crystalline organization of the PA12 matrix. The matrix consists of alternating crystalline lamellae (bright) and amorphous layers (dark) while unstained EPR* and SBM particles are bright. Intermediate region of injected samples toughened with 20% EPR* (**a**) and 15% SBM (**b**). Arrows indicate the local direction of flow produced during injection-molding. Same region as in **a** and **b** in recrystallized samples toughened with 20% EPR* (**c**) and 15% SBM (**d**). White dotted lines outline the boundaries between grains of similarly oriented lamellae. (scale bar = 500 nm)*

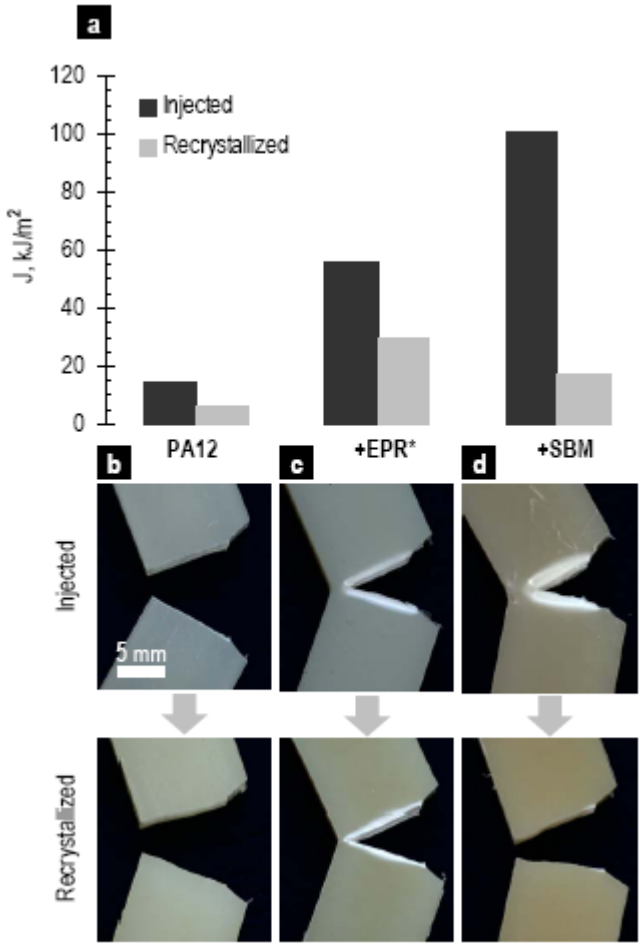


Figure 75: *Impact behavior of injected and recrystallized samples.* ***a.*** *Notched Charpy impact strength, J, of toughened PA12 systems for injected and recrystallized samples.* ***b-d.*** *Post-mortem test bars of injected (top row) and recrystallized (bottom row) samples of neat PA12 (**b**), PA12 toughened with 20% EPR* (**c**), PA12 toughened with 15% SBM (**d**).*

Injected samples toughened with 20% EPR* or 15% SBM exhibit a tough and ductile behavior with high values in impact strength. Crack propagation was stabilized and the test bars slipped through the stand before complete failure. Large whitened zones on each flank of the crack and through the whole sample thickness reveal that cavitation and extensive plastic deformation occurred in a large volume during crack propagation as shown in Figure 75c and d. After the thermal treatment, the impact strength of recrystallized samples toughened with 20% EPR* is divided by a factor 2. Still, the sample is rather tough and fracture is ductile. The case of PA12 toughened with 15% SBM is more spectacular. The thermal treatment induces a sharp drop in impact resistance. Here, the average ligament thickness, L_n, of about 500nm is well below the critical value of L_c measured with injected samples. Yet, such ductile toughened PA12 system becomes brittle after recrystallization and about as weak as neat

PA12. Hence, the toughening effects of the impact modifier can be completely annihilated by changes in the crystalline organization of the matrix.

Discussion

Impact tests and TEM observations of various samples suggest the following microscopic picture. It is based on the idea that voids or crazes are preferentially initiated in the amorphous phase while plastic deformation is mainly controlled by chain slips and dislocations within the crystalline lamellae. In recrystallized samples, the macroscopic isotropy and homogeneity of the matrix simplify greatly the interpretation of impact experiments. It is expected that the slow cooling rate (~1°C/min) applied to recrystallized samples favored reeling in of polymer chains during crystallization from the melt[121,122]. Crystalline lamellae form micron-size grains having distinct orientations. Both amorphous layers and grain boundaries should be little entangled with few "tie chains" bridging crystalline lamellae. As a result, stress and strain are highly localized along these regions. Microcracks or crazes can be easily initiated and the crack can propagate through these weak defects[123].

It is not clear yet whether microcracks would rather form in grain boundaries, in amorphous layers or in both types of regions. In any case, the semi-crystalline matrix can be seen as a network of weak interfaces which characteristic length would either be the grain size or some typical length of crystalline lamellae. The cohesive stress of these interfaces would depend on molecular parameters such as entanglement density and concentration in "tie chains". Interestingly, both parameters are clearly sensitive to crystallization conditions and thus, to processing history. In the following, we assume that grain boundaries are the weakest defects through which the crack can propagate.

An alternative to this brittle crack propagation is the plastic deformation of the matrix ligaments. Whether the crack propagates in a brittle way or whether its propagation is stabilized by plastic dissipation depends on the relative values of the length and cohesive stress of grain boundaries with respect to the ligament thickness and yield stress of the matrix. Here, we assume that particle cavitation is not a limiting factor and occurs in all cases. In other words, the stress required to create voids in particles is supposed to be lower than those necessary for brittle crack propagation or plastic deformation. This is an optimal situation. In

many cases depending on particle size and structure, cavitation is not induced so easily and should be taken into consideration[89,94,95,100].

Consider the situation depicted in Figure 76a for small particles. A crack propagates steadily in an infinite solid and under constant remote tensile stress. The ligament thickness is much smaller than the grain size. For given loading conditions, the matrix is so confined that the local shear stresses can be strong enough to initiate and propagate plastic deformation through the whole ligament thickness. This tough behavior occurs before brittle crack propagation is initiated in grain boundaries. It is the case of recrystallized PA12 toughened with 20% EPR* shown in Figure 74c. In the opposite situation illustrated in Figure 76b for bigger particles, the ligament thickness is larger and comparable to the grain size. Stress field overlap and thus local shear stresses are much weaker. Hence, microcracks form and a brittle crack propagates along the grain boundaries before dissipative plastic deformation can occur through the whole ligament thickness. In this case, the presence of filler particles has no toughening effect as it is observed in recrystallized PA12 toughened with 15% SBM shown in Figure 74d.

In injected samples, the situation is more complex. The crystalline organization is strongly heterogeneous on a macroscopic scale. Toughening results from the combined deformation of the skin, intermediate and core regions. In the isotropic core, mechanisms are probably close to those in recrystallized samples. In the intermediate region, however, the crystalline orientation would play an important role, enabling to achieve high levels of toughness even for large ligament thickness like those encountered in the SBM toughened system shown in Figure 74b. Indeed, crystalline lamellae are strongly correlated over huge distances much larger than the ligament thickness as illustrated in Figure 76c. Unlike in recrystallized samples, these lamellae do not form distinct grains. A brittle crack here propagates through the amorphous layers. Injected test bars were quenched and crystallized by some flow-induced mechanisms. As a consequence, entanglement density, “tie chain” concentration and thus cohesive stress of amorphous layers are much higher than those in recrystallized samples. In addition, the oriented matrix exhibits directions of low shear yield stress due to easy chain slips perpendicularly to the crystalline lamellae[124]. Such a long distance orientation favors extensive plastic deformation and thus energy dissipation in a large volume. These interpretations together with microscopic observations strongly support recent

modeling studies by van Dommelen et al.[125] who reported that a highly oriented crystalline organization can indeed induce large plastic deformation.

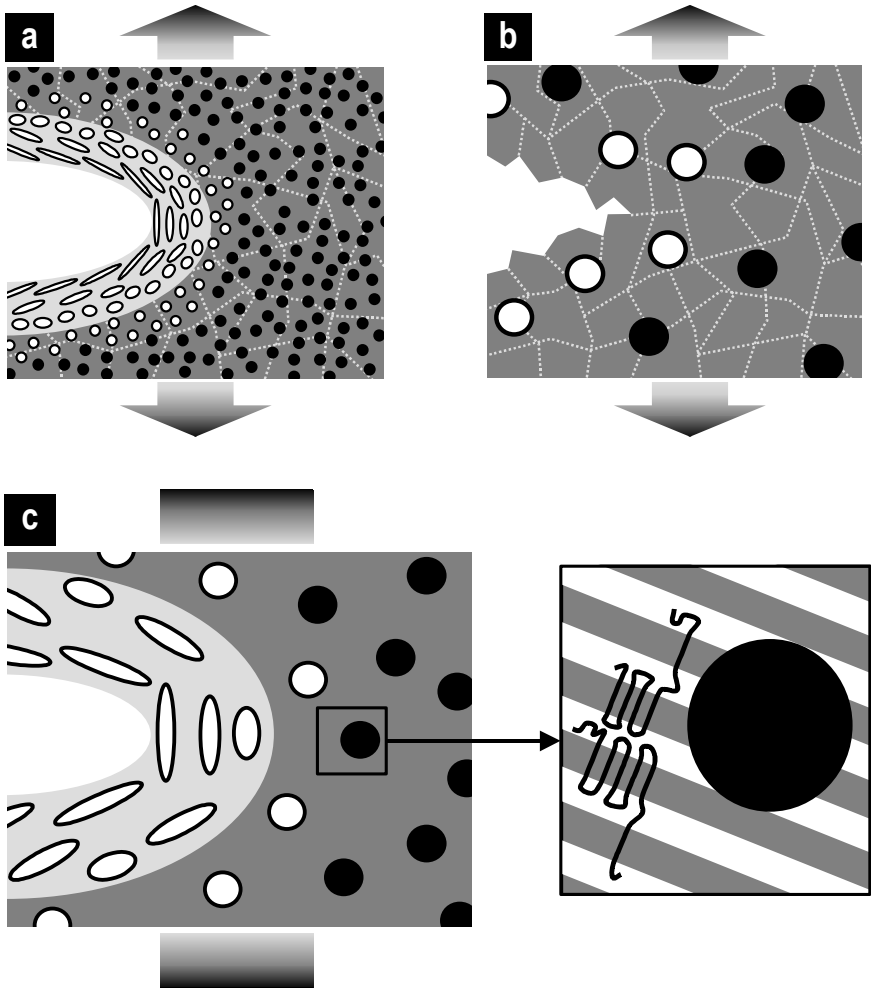


Figure 76: *A picture of toughening mechanisms. Schemes illustrate the situations encountered in recrystallized samples toughened with 20% EPR* (**a**) or 15% SBM (**b**), and in the intermediate region of these injected samples (**c**). Black discs correspond to the filler particles, white discs to cavitated particles. Gray dotted lines illustrate the grain boundaries in recrystallized samples. Cavitated particles are elongated in the direction of principal stress in plastically deformed zones (light grey) on each side of the cracks. Inset in **c** indicates the configuration of the polymer chains within the crystalline (grey) and amorphous (white) lamellae.*

In summary, by applying a thermal treatment to our systems, we could substantially modify the crystalline organization of the matrix in terms of orientation and molecular structure. Such modifications had great consequences on the impact behavior since they certainly changed both the brittle strength (cohesive stress of the amorphous regions) and ductility (size and orientation of the crystalline lamellae) of the matrix[126]. Interestingly, this qualitative picture can be compared to recent works by Plummer et al. who tuned the matrix

ductility by changing the temperature or moisture content[127]. The authors report that for a given particle distribution, toughening requires a certain minimum level of ductility in order to be effective, which in terms of the model proposed here, could be described as follows: the more ductile the matrix is, the easier the matrix ligament can deform plastically before a brittle crack propagates through weak amorphous regions.

Conclusions

Our results on toughened PA12 systems show that for a given polymer matrix and given impact conditions (temperature, speed, geometry…), the critical ligament thickness is not an intrinsic material property. The ligament thickness has to be considered in conjunction with other lengths characterizing the crystalline organization of the matrix, which in turn strongly depends on the thermo-mechanical history of the samples. These effects cannot be treated as practical complications, but seem to be essential ingredients that determine the toughness of reinforced semicrystalline polymers. Even for macroscopically isotropic and homogeneous recrystallized samples, toughening efficiency depends on crystalline organization on intermediate scales. Thus, in practice, toughening is greatly influenced by processing which induces strong crystalline heterogeneities and orientations. This is indeed well reported in industrial practice and recent model experiments for reinforced polyethylene[107,128]. As a consequence, toughening strategy and optimum particle dispersion should be adapted to processing conditions, geometry and size of the objects as well as probable impact direction. Inversely, for a given reinforced polymer material, the optimum processing and design of plastic parts should take into account the influence of orientations and correlations of the crystalline organization on impact resistance.

Acknowledgements: We are indebted to Patrick Bassoul (ESPCI) and Patrick Coupard (ARKEMA) for their help and advice on the use of microscopy. We are grateful to Michèle Milléquant, James Lesec and Sylvie Girault for SEC and X-ray analysis. We thank warmly P. Borg, H. Brown, E. Kramer, V. Rebizant, M. Rubinstein, A.-V. Ruzette, and F. Tournilhac for helpful discussions. Financial support from TOTAL and ARKEMA is gratefully acknowledged.

References

87 Kinloch, A.J. & Young, R.J. Fracture behaviour of polymers *Elsevier Applied Science*, London, 2nd Edn., (1985).

88 Argon, A.S. & Cohen, R.E. Toughenability of polymers *Polymer* **44**, 6013-6032 (2003).

89 Borggreve, R.J.M., Gaymans, R.J., Schuijer, J. & Ingen Housz, J.F. Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effects of rubber concentration and particle size *Polymer* **28**, 1489-1496 (1987).

90 Donald, A.M. & Kramer, E.J. Plastic deformation mechanisms in poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) *J. Mater. Sc.* **17**, 1765-1772 (1982).

91 Yee, A.F. *Proc. Conf. Toughening of Plastics*, London (1985).

92 Muratoglu, O.K., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Toughening mechanism of rubber-modified polyamides *Polymer* **36**, 921-930 (1995).

93 Muratoglu, O.K., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Microstructural fracture processes accompanying growing cracks in tough rubber-modified polyamides *Polymer* **36**, 4787-4795 (1995).

94 Kayano, Y., Keskkula, H. & Paul, D.R. Fracture behaviour of some rubber-toughened nylon 6 blends *Polymer* **39**, 2835-2845 (1998).

95 Kim, G.M. and Michler, G.H. Micromechanical deformation processes in toughened and particle filled semicrystalline polymers. Part 2: Model representation for micromechanical deformation processes *Polymer* **39**, 5699-5703 (1998).

96 van der Wal, A. & Gaymans, R.J. Polypropylene-rubber blends: 5. Deformation mechanism during fracture *Polymer* **40**, 6067-6075 (1999).

97 Kalb, F., Léger, L., Creton, C., Plummer, C.J.G., Marcus, P. & Magalhaes, A. Molecular control of crack tip plasticity mechanisms at a PP-EPDM/PA6 interface *Macromolecules* **34**, 2702-2709 (2001).

98 Fukui, T., Kikuchi, Y. & Inoue, T. Elastic-plastic analysis of the toughening mechanism in rubber-modified nylon: matrix yielding and cavitation *Polymer* **32**, 2367-2371 (1991).

99 Dijkstra, K. & Bolscher, G.H.T. Nylon-6 rubber blends: 3. Stresses in and around rubber particles and cavities in a nylon matrix *J. Mater. Sc.* **29**, 4286-4293 (1994).

100 Lazzeri, A. & Bucknall, C.B. Applications of a dilatational yielding model to rubber-toughened polymers *Polymer* **36**, 2895-2902 (1995).

101 Lazzeri, A. & Bucknall, C.B. in Toughening of plastics (eds Pearson, R.A., Sue, H.-J. & Yee, A.F.) *ACS Symposium series* **759**, 14- (2000).

102 Tzika, P.A., Boyce, M.C. & Parks, D.M. Micromechanics of deformation in particle-toughened polyamides *J. Mech. Phys. Solids* **48**, 1893-1929 (2000).

103 Wu, S. Phase structure and adhesion in polymer blends : A criterion for rubber toughening *Polymer* **26**, 1855-1863 (1985).

104 Wu, X., Zhu, X. & Qi Z. Dependence of impact strength on rubber particle concentration of PP/EPDM blends *Proc. 8th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers*, (ed Young, R.J.) **78**, 1-4 (1991).

105 Oshinski, A.J., Keskkula, H. & Paul, D.R. The role of the matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 2. Room temperature Izod impact toughness *Polymer* **37**, 4909-4918 (1996).

106 Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers *Polymer* **40**, 2331-2346 (1999).

107 Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles *Polymer* **40**, 2347-2365 (1999).

108 Loyens, W. & Groenickx, G. Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature *Polymer* **43**, 5679-5691 (2002).

109 Rebizant, V., Tournilhac, F., Beaume, F., Navarro, C. & Leibler, L. *to be published.*

110 Martinez-Salazar, J. & Cannon, C.G. Transmission electron microscopy of polyamides *J. Mater. Sc. Lett.* **3**, 693-694 (1984).

111 ImageJ software: available at *http://rsb.info.nih.gov/ij/*

112 Corté, L. & Leibler, L. Analysis of polymer blend morphologies from transmission electron micrographs *Polymer* **46**, 6360-6368 (2005).

113 Piorkowska, E. Modeling of polymer crystallization in a temperature gradient *J. Appl. Polym. Sc.* **86**, 1351-1362 (2002).

114 Keller, A. & Kolnaar, H.W.H. in Processing of polymers (ed Meijer, H.E.H.) *Materials science and technology* (eds Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J.) **18**, 191-266 (1997).

115 Peters, G.W.M., Swartjes, F.H.M. & Meijer H.E.H. A recoverable strain-based model for flow-induced crystallization *Macromol. Symp.* **185**, 277-292 (2002).

116 Kornfield, J.A., Kumaraswamy, G. & Issaian, A.M. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization *Ind. & Eng. Chem. Research* **41**, 6383-6392 (2002).

117 Perkins, W.G. Polymer toughness and impact resistance *Polym. Eng. Sc.* **39**, 2445-2460 (1999).

118 Plummer, C.J.G Microdeformation and fracture in bulk polyolefins *Adv. Polym. Sc.* **169**, 75-119 (2004).

119 Grein, C., Plummer, C.J.G., Kausch, H.-H., Germain, Y. & Béguelin, Ph. Influence of β nucleation on the mechanical properties of isotactic polypropylene and rubber modified isotactic polypropylene *Polymer* **43**, 3279-3293 (2002).

120 Li, L.; Kock, M.H. & de Jeu, W.H. Crystalline structure and morphology in nylon-12: A small- and wide-angle X-ray scattering study *Macromolecules* **36**, 1626-1632 (2003).

121 Kausch, H.H. & Plummer, C.J.G. The role of individual chains in polymer deformation *Polymer* **35**, 3848-3857 (1994).

122 Schrauwen, B.A.G.; Janssen, R.P.M.; Govaert, L.E. & Meijer, H.E.H. Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers *Macromolecules* asap (2004).

123 Kuksenko V.S. & Tamuzs V.P. Fracture micromechanics of polymer materials (ed. Sih G.C.) *Martinus Nijhoff Publishers*, 61-163 (1981).

124 Lin, L. & Argon, A.S. Rate mechanism of plasticity in the crystalline component of semicrystalline nylon 6 *Macromolecules* **27**, 6903-6914 (1994).

125 van Dommelen, J.A.W. Micromechanics of particle-modified semicrystalline polymers, PhD. Thesis, 2003, Eindhoven University of Technology.

126 Schrauwen, B.A.G., Janssen, R.P.M., Govaert, L.E. and Meijer, H.E.H. Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers *Macromolecules* **37**, 6069-6078 (2004).

127 Plummer, C.J.G., Mauger M., Béguelin, P., Orange, G. and Varlet, J. Fracture resistance of mineral reinforced polyamide 6 *Polymer* **45**, 1147-1157 (2004).

128 Schrauwen, B.A.G., Govaert, L.E., Peters, G.W.M. & Meijer, H.E.H. The influence of flow-induced crystallization on the impact toughness of high-density polyethylene *Macromol. Symp.* **185**, 89-102 (2002).

Chapitre 6

Les effets de mise forme et d'orientation cristalline

Il est bien connu que l'organisation cristalline est déterminante pour les propriétés des polymères semi-cristallins. Les effets de la taille des sphérolites[129], du taux de cristallinité[130], de l'orientation[131] ou encore de la nature de la phase cristalline[132] ont été étudiés et décrits sur un grand nombre de systèmes. Les recherches sur le renforcement ont généralement traités ces effets comme des complications de second ordre. Au contraire, les résultats du chapitre 5 et de récentes études[133,134] suggèrent que l'organisation cristalline est un élément essentiel, au même titre que la dispersion des particules, pour décrire la rupture des systèmes renforcés et l'efficacité du renforcement.

Dans ce chapitre, nous jouons sur les conditions de mise en œuvre de nos systèmes renforcés pour examiner plus précisément la relation entre l'organisation cristalline de la matrice et l'effet renforçant d'une dispersion de particules. Nous étudions tout d'abord la structure cristalline macroscopique des barreaux injectés et observons une structure hétérogène cœur-peau fréquemment rencontrée dans les pièces injectées. Ces observations préliminaires révèlent également un effet important des particules sur l'organisation cristalline de la matrice. Dans une deuxième partie, nous effectuons des entailles sur les faces latérales des barreaux et vérifions que la peau fortement orientée n'a pas d'effet significatif sur le renforcement des échantillons étudiés.

Plus généralement, nous avons fait varier les conditions d'injection des barreaux mais les différences d'organisation cristalline obtenues ne sont pas suffisantes pour avoir des effets sur le renforcement (cf. annexe A8). En particulier, les barreaux utilisés pour les essais de choc sont tous injectés dans le sens de la longueur et donc orientés de la même manière. Pour contourner ce problème, nous avons injecté des plaques et y avons prélevé des barreaux

parallèlement ou perpendiculairement à la direction d'injection. Des observations en rayons X et des tests de choc Charpy entaillé présentés dans une dernière partie montrent que l'orientation cristalline de la matrice est un paramètre essentiel du renforcement et que cette orientation est elle-même accentuée par la présence de particules.

Structure cristalline des barreaux injectés.

Dans cette partie préliminaire, nous présentons quelques observations de microscopie donnant un aperçu de la structure de nos échantillons. Pour tous les systèmes renforcés de polyamide-12 de cette étude, les barreaux de choc injectés sont constitués, dans des proportions variables, de trois zones : un cœur (C) globalement isotrope, une large zone intermédiaire (I) orientée selon les lignes d'écoulement de l'injection et une peau (P) très orientée d'environ 100-200 µm d'épaisseur. Ces régions apparaissent distinctement sur les photos de la Figure 77 obtenues par microscopie optique entre polariseurs croisés. Cette structure macroscopiquement hétérogène reflète les écoulements et les gradients de température subis par la matière lors de son entrée dans le moule.[135]

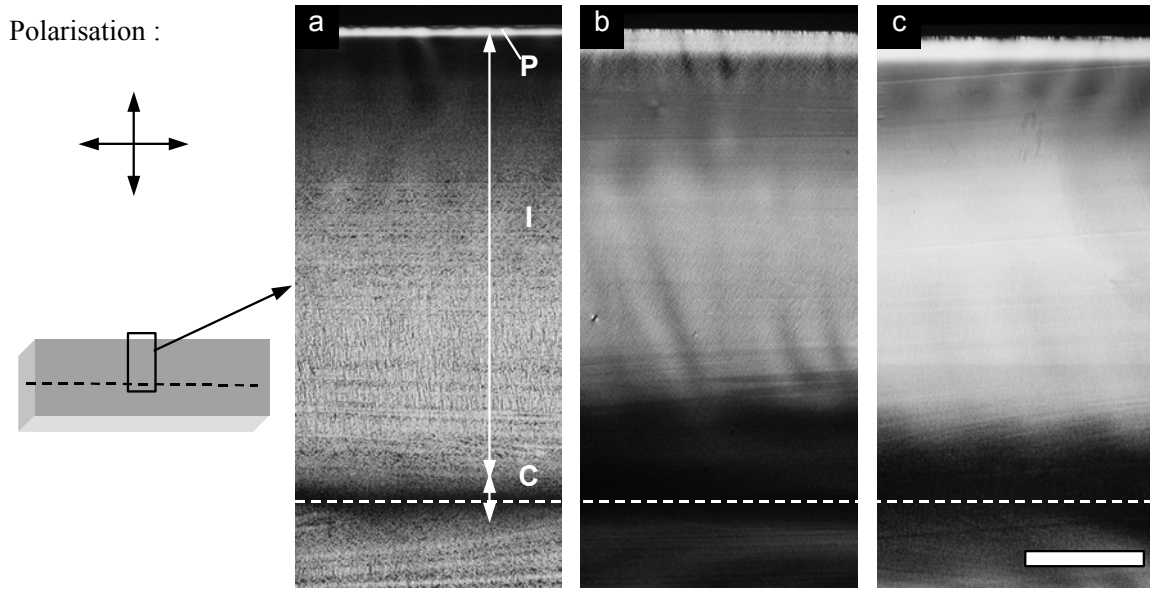


Figure 77 : *Observations entre polariseurs croisés de films minces (épaisseur = 5 µm) coupés dans des barreaux injectés de polyamide-12 pur (**a**) et renforcés avec 20% de SBM (**b**) et 20% de EPRm (**c**). L'orientation des polariseurs est indiquée par la mire. La surface libre du barreau se situe en haut, le cœur en bas. La direction d'injection est horizontale. (barre d'échelle = 500 µm)*

La matière qui pénètre dans le moule est fondue à des température de l'ordre de 250°C (cf. Annexe A1). Au contact des parois froides du moule (40°C), les chaînes de polymère subissent des étirements importants et n'ont pas le temps de relaxer. Elles se figent dans cette conformation étirée formant ainsi une peau très orientée. Toutefois, les polymères diffusent mal la chaleur et la matière située au cœur des barreaux met nettement plus de temps à refroidir. Leur diffusivité thermique est typiquement de l'ordre de 10^{-7} m^2/s. Dans le cas

présent, (température de la matière de 250°C et paroi du moule à 40°C), la résolution de l'équation de la chaleur pour un milieu immobile indique qu'il faut environ 10 s pour que la température de cristallisation du polyamide-12 (~150°C) soit atteinte à 1 mm de la paroi.[136] Cette valeur est à mettre en relation avec les temps typiques de désenchevêtrement des chaînes qui sont ici de l'ordre de 10^{-1}-10^{-2} s.[137] Ainsi, pour des épaisseurs de barreaux importantes, les chaînes peuvent reprendre une conformation en pelote avant de cristalliser de façon isotrope en formant des sphérolites.

Entre la peau et le cœur, des comportements intermédiaires se produisent où les chaînes ne disposent pas d'un temps suffisant pour relaxer complètement et cristallisent en gardant en partie de leur conformation étirée. A cette compétition entre cristallisation et relaxation des chaînes s'ajoute le phénomène de cristallisation induite par les écoulements qui peut jouer un rôle important.[138-140] Cet effet des écoulements provient du fait que l'étirement des chaînes facilite leur cristallisation: les chaînes étirées sont dans une configuration proche de celle dans l'état cristallisé[141] et les barrières cinétiques à franchir pour la cristallisation sont moins importantes que dans une configuration en pelote statistique. L'orientation des cristallites ainsi formés est alors fortement corrélée à la direction des écoulements. Sur la Figure 78, nous avons fait tourné l'orientation de la polarisation. Les zones les plus lumineuses se déplacent suggérant que l'orientation cristalline de la région intermédiaire suit les lignes d'écoulement lors de l'injection. Il est difficile de relier simplement les observation en lumière polarisée à une orientation des chaînes toutefois le déplacement des zones lumineuses reproduit qualitativement les écoulements fontaines typiquement observés lors de l'injection des polymères.[142]

Les observations de la Figure 77 révèlent également des différences importantes entre le polyamide pur et les systèmes renforcés. La peau des systèmes renforcés est plus épaisse et la texture cristalline plus fine. Ceci apparaît de façon plus évidente sur la Figure 79 avec des observations en contraste de phase[143]. On y voit l'évolution de la structure cristalline selon l'épaisseur lorsque l'on passe d'un bord au cœur d'un barreau. Dans le polyamide-12 pur (Figure 79a), on distingue une première région située juste sous la peau (1) où l'organisation cristalline semble fortement orientée formant des lignes inclinées à 45° avec la surface du barreau. Dans une deuxième région (2), l'orientation semble plutôt être parallèle à la direction d'injection et la texture devient de plus en plus grossière au fur et à mesure que l'on s'approche du cœur. Enfin, la région restante qui constitue la majorité du barreau est formée

d'une structure sphérolitique où les sphérolites font quelques µm de diamètre. Ces sphérolites sont eux-même sensiblement orientés et font apparaître des lignes d'écoulement.

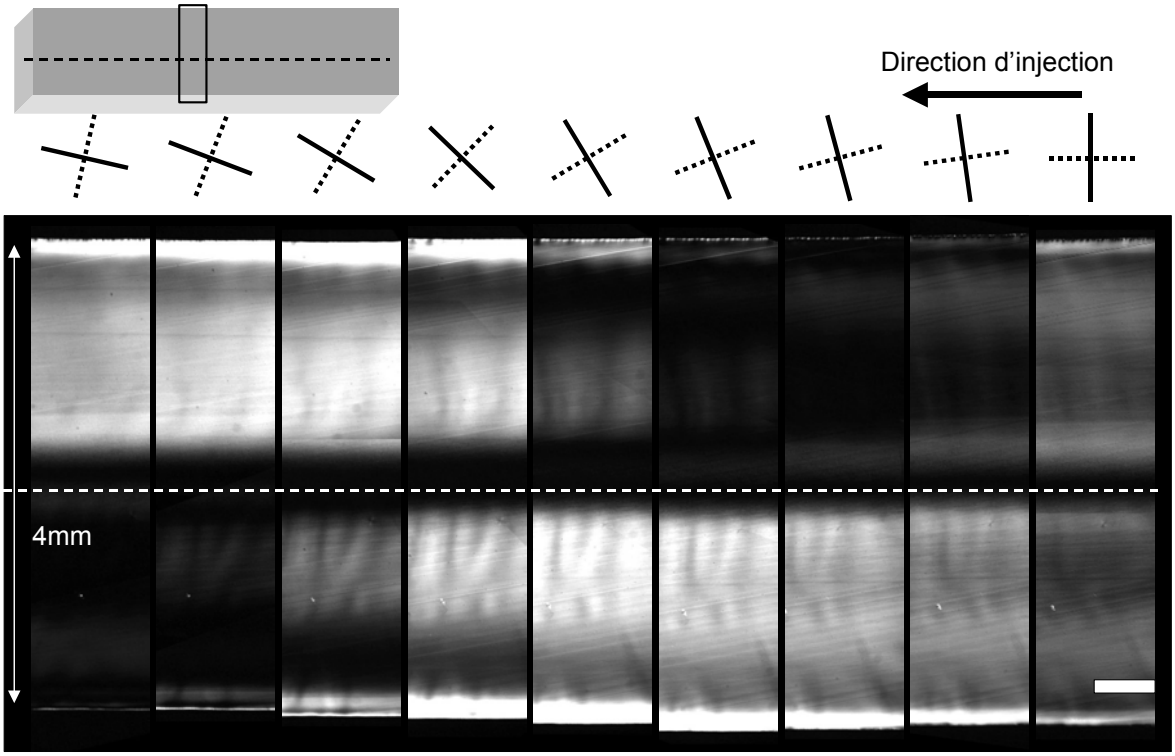


Figure 78: *Observations entre polariseurs croisés de films minces coupés au travers de toute l'épaisseur d'un barreau injecté de polyamide-12 renforcé avec 20% EPRm. L'orientation des polariseurs est indiquée en haut des photos. La matière a été injectée de droite à gauche. (barre d'échelle = 500 µm)*

La structure des barreaux est très différente dans les systèmes renforcés tels que celui de la Figure 79b. Dans ce système renforcé par 20% EPRm, les particules ont des diamètres de l'ordre de 100 nm et n'apparaissent pas sur les images en microscopie optique. A l'exception de la peau, l'organisation cristalline du barreau est remarquablement plus fine et homogène. Dans l'ensemble, les objets formant l'organisation cristalline ont des dimensions trop petite pour la résolution du microscope optique. Cependant, on distingue une structure plus grossière au voisinage du cœur. Les observations en MET présentées sur la Figure 80 et la Figure 81 permettent d'avoir accès à l'organisation cristalline locale. Dans le cœur (Figure 80), nous identifions des ébauches de sphérolites ayant quelques µm de diamètres. Dans la région intermédiaire à environ 1 mm de la surface et du cœur (Figure 81), les lamelles cristallines sont orientées dans une même direction sur des distances de plusieurs dizaines de µm. Même s'il est techniquement difficile de repérer la position des coupes sous le microscope électronique, la direction locale des écoulements peut être déduite de la forme

allongée des particules. Il apparaît alors nettement que les lamelles cristallines sont orientées perpendiculairement à cette direction c'est-à-dire que les chaînes ont cristallisé parallèlement à cette direction. Des observations identiques ont été obtenues dans les systèmes renforcés par de plus grosses particules de SBM et sont reportées dans l'annexe A7.

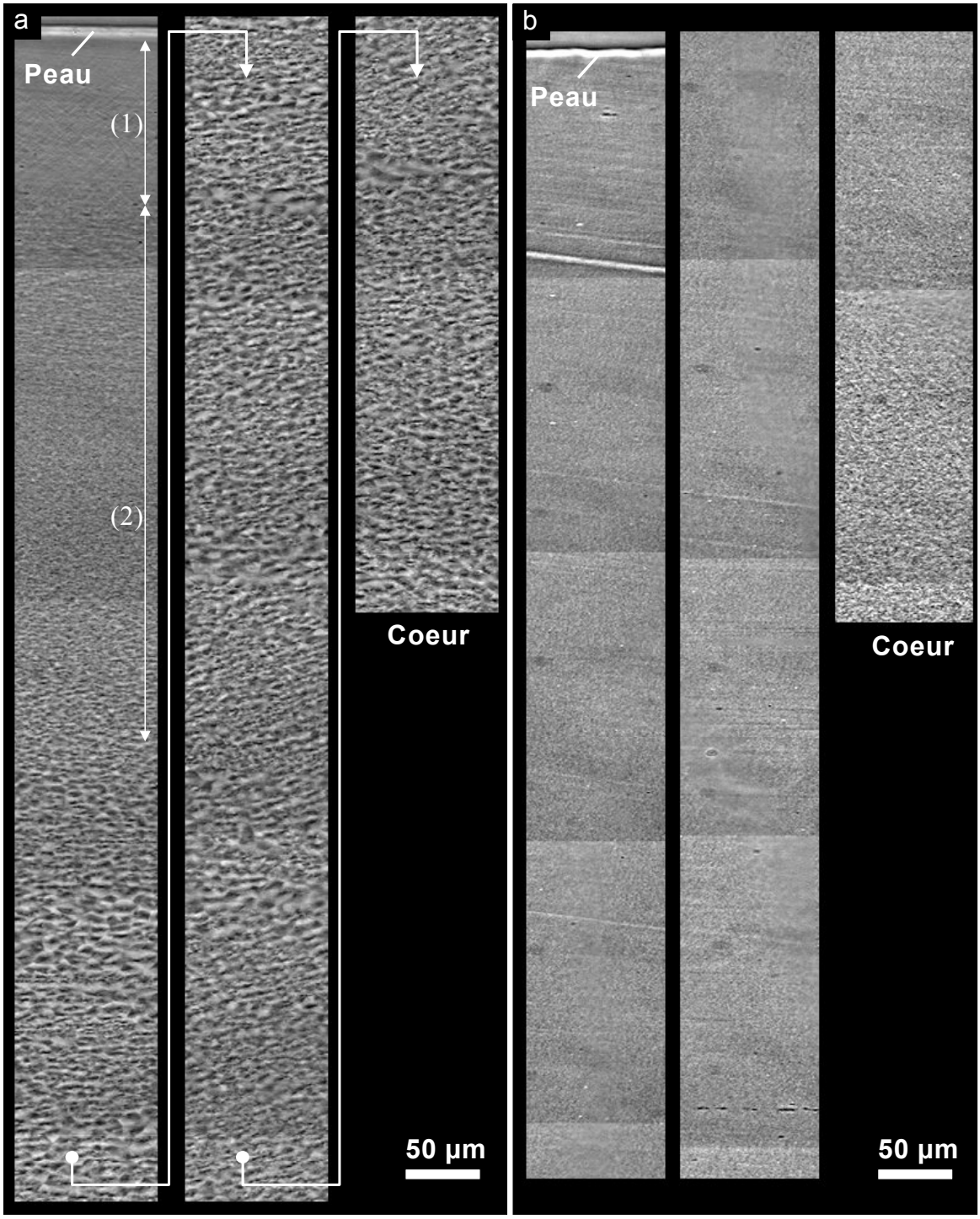


Figure 79: *Observations en contraste de phase de films minces de barreaux injectés de polyamide-12 pur* ***(a)*** *et renforcé par 20% EPRm* ***(b)****. Ces images sont obtenues par la juxtaposition de photos partant d'un bord du barreau jusqu'au cœur. Les flèches indiquent le sens de lecture.*

Figure 80: *Observations MET d'une ébauche de sphérolite au cœur d'un barreau injecté de polyamide-12 renforcé par 20% EPRm. (barre d'échelle = 200 nm)*

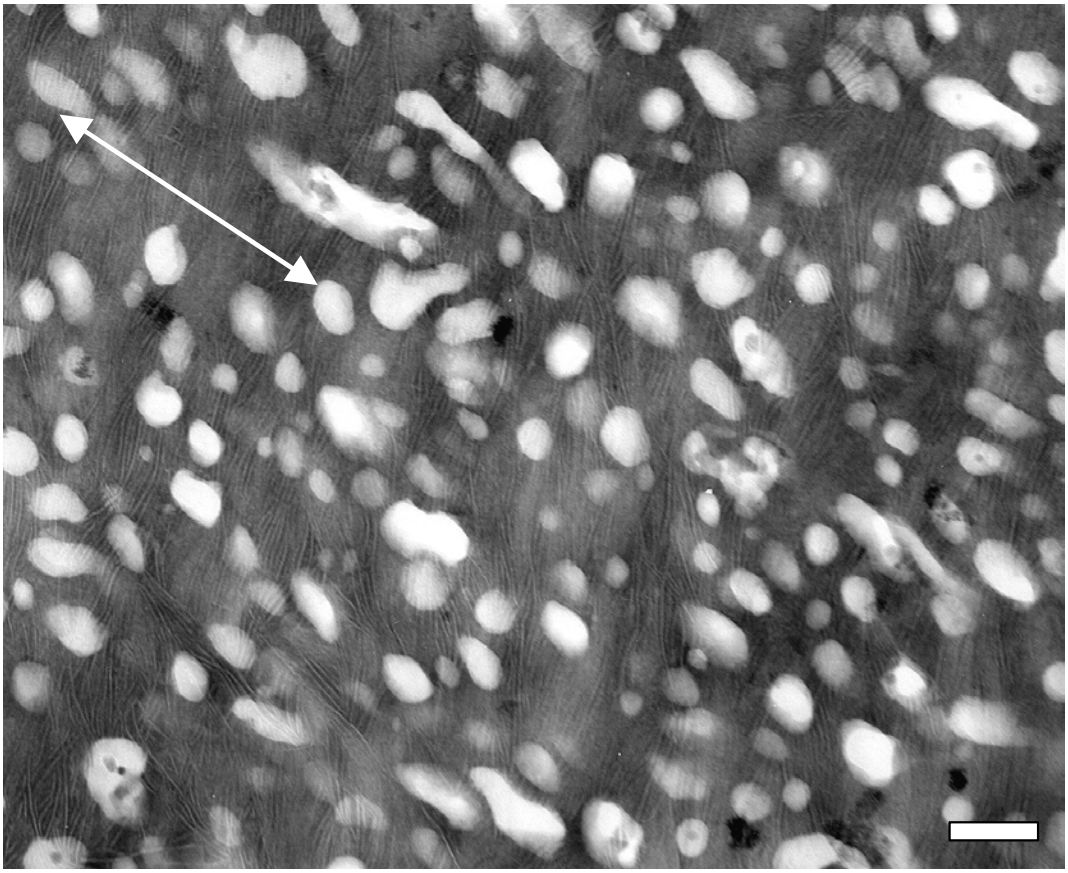


Figure 81: *Observations MET de l'organisation cristalline dans la région intermédiaire d'un barreau injecté de polyamide-12 renforcé par 20% EPRm. La flèche indique la direction probable des écoulements locaux suggérée par la forme allongée des particules. Les lamelles cristallines sont orientées ainsi sur plusieurs dizaines de µm. (barre d'échelle = 200 nm)*

L'ensemble des observations microscopiques présentées ci-dessus montre que la structure des barreaux est macroscopiquement hétérogène et intimement liée aux conditions de mise en forme. On distingue principalement trois régions typiques des systèmes injectés: la peau, le cœur et une zone intermédiaire. A l'exception du cœur où les chaînes étirées ont pu relaxer et cristalliser de façon isotrope, l'organisation cristalline des barreaux est significativement orientée selon les lignes d'écoulement produites par l'injection. Ces observations mettent aussi en évidence un effet important des particules sur la structure cristalline des barreaux. En particulier, l'ajout de particules de SBM ou d'EPRm semble accentuer l'orientation cristalline et empêcher la formation de sphérolites de grande dimension. Cet effet des particules sur l'orientation cristalline de la matrice est confirmé par les observations en rayons X de la troisième partie. Par ailleurs, les observations MET du chapitre précédent et de la Figure 81 montrent que cette orientation cristalline correspond à une orientation des chaînes parallèlement à la direction des écoulements. Ainsi, l'effet des particules semble lié au phénomène de cristallisation sous écoulement comme il a été suggéré par Schrauwen et al.[134] qui proposent que la présence de particules amplifie les écoulements élongationnels qui étirent les chaînes de la matrice.

Sensibilité à l'effet de peau

Les fibres très orientées de polyamide sont extrêmement résistantes lorsqu'elles sont soumises à une traction dans la direction d'orientation des chaînes.[144] C'est aussi le cas de la peau orientée des barreaux injectés lors d'un test de choc Charpy. Pour certaines pièces injectées de faible épaisseur, le comportement mécanique particulier de la peau influence significativement le comportement de l'ensemble de la pièce et ne peut plus être négligé.[145] Il est donc important de savoir dans quelle mesure une telle peau peut influencer l'amorçage et la propagation d'une fissure afin d'interpréter correctement les résultats de choc. Pour cela, nous avons réalisé des entailles latérales qui permettent de ne plus solliciter la peau lors des tests.

Les systèmes étudiés sont ceux des chapitres 4 et 5 pour les compositions suivantes :

- Polyamide-12 AESNO pur (PA12)
- Polyamide-12 renforcé par 10 et 20% de copolymère SBM.
- Polyamide-12 renforcé par 10 et 20% de copolymère réactif EPRm.

La technique des entailles latérales

En effectuant des entailles latérales suffisamment profondes de part et d'autre des barreaux comme illustré sur la Figure 82, il est possible de ne plus solliciter la peau lors de l'impact.[146] De telles entailles ont été réalisées sur une profondeur d'environ 250 µm avec la même géométrie que l'entaille "standard" : angle d'ouverture de 45° et rayon de courbure de 0.25 mm. D'après les observations en microscopie optique présentée sur la Figure 77 cette profondeur d'entaille est suffisante pour traverser la peau.

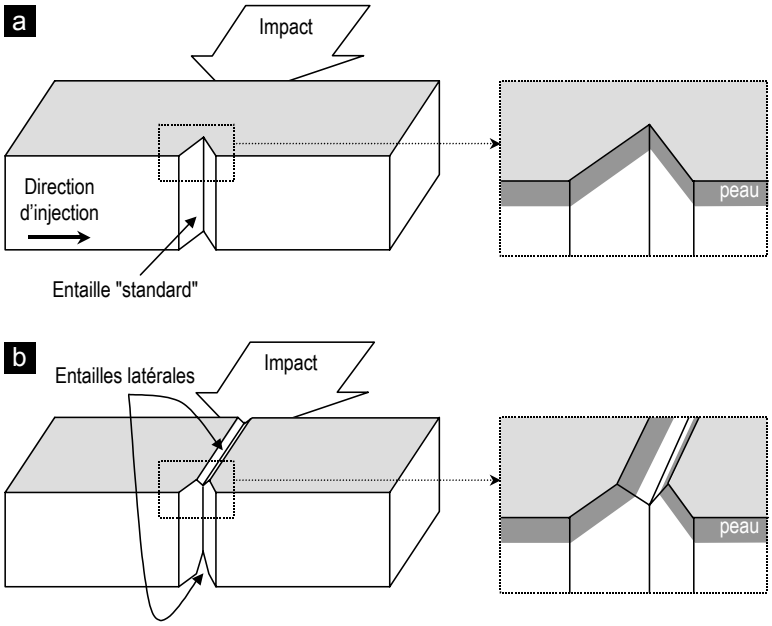


Figure 82 : *Barreaux de choc Charpy entaillé sans (**a**) et avec (**b**) entailles latérales.*

Avant d'interpréter les résultats des test de choc, il est essentiel de noter que les entailles latérales entraînent aussi un changement de la géométrie de l'échantillon.[146] Lors d'un choc sur un barreau sans entailles latérales, la matière située au voisinage des faces libres et celle située dans l'épaisseur de l'échantillon ne subissent pas les mêmes états de contrainte. Au voisinage des faces libres, aucune contrainte ne s'applique selon la normale aux faces. La matière est dans un état dit de "contrainte plane". Au contraire, au cœur de l'échantillon, les déplacements selon la normale aux faces sont limités et les contraintes sont distribuées dans toutes les directions. La matière est dans un état dit de "déformation plane".

En contrainte plane, les niveaux de cisaillement en tête d'entaille sont plus élevés et la déformation plastique s'étend dans un plus grand volume qu'en déformation plane. Ceci apparaît clairement sur la Figure 83a montrant les zones plastiques en tête d'entaille calculées

pour ces deux états.[147] Pour une rupture ductile, la déformation plastique est plus étendue et donc la dissipation d'énergie plus importante près des faces libres comme illustré sur la Figure 83b.

En présence d'entailles latérales, les déplacements latéraux selon la normale aux faces libres sont empêchés par les tranches de matière non-sollicitée situées de chaque côté du barreau. Les zones en contrainte plane privilégiant la déformation plastique sont supprimées et l'ensemble de l'échantillon se trouve en état de déformation plane. Ainsi, la présence d'entailles latérales génère des conditions d'impact plus sévères. L'énergie dissipée avec une telle géométrie est de toute façon plus faible qu'avec la géométrie standard, que la peau ait un effet ou non.

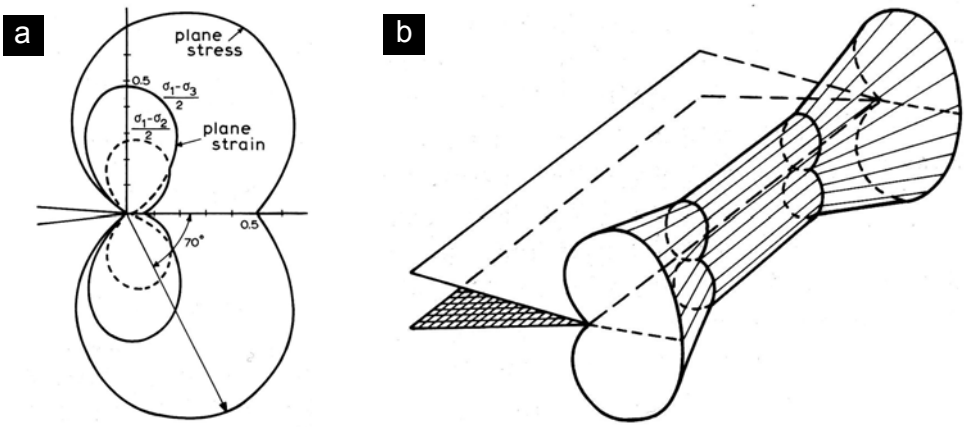


Figure 83 : a. *Taille des zones plastiques en tête d'entaille pour des états de contrainte plane (plane stress) et déformation plane (plane strain) selon un critère de plasticité de Tresca.* ***b.*** *Représentation schématique de la zone plastique en tête d'entaille au travers d'un barreau.*[147]

Résultats

Effets des entailles latérales sur le renforcement

La Figure 84 rassemble les résultats de choc Charpy entaillé obtenus sur les différents systèmes. Les valeurs de résilience en présence d'entailles latérales sont toutes plus faibles que dans les conditions standards. Cependant, à l'exception du système renforcé par 10% SBM qui est discuté plus loin, la présence d'entailles latérales n'entraîne pas de diminution dramatique de la résilience. Les observations post-mortem permettent de mieux comprendre le phénomène. En particulier, elles montrent que cette diminution de résilience n'est pas liée à la suppression de l'effet de peau mais au changement de géométrie qui supprime les régions en contrainte plane décrites précédemment.

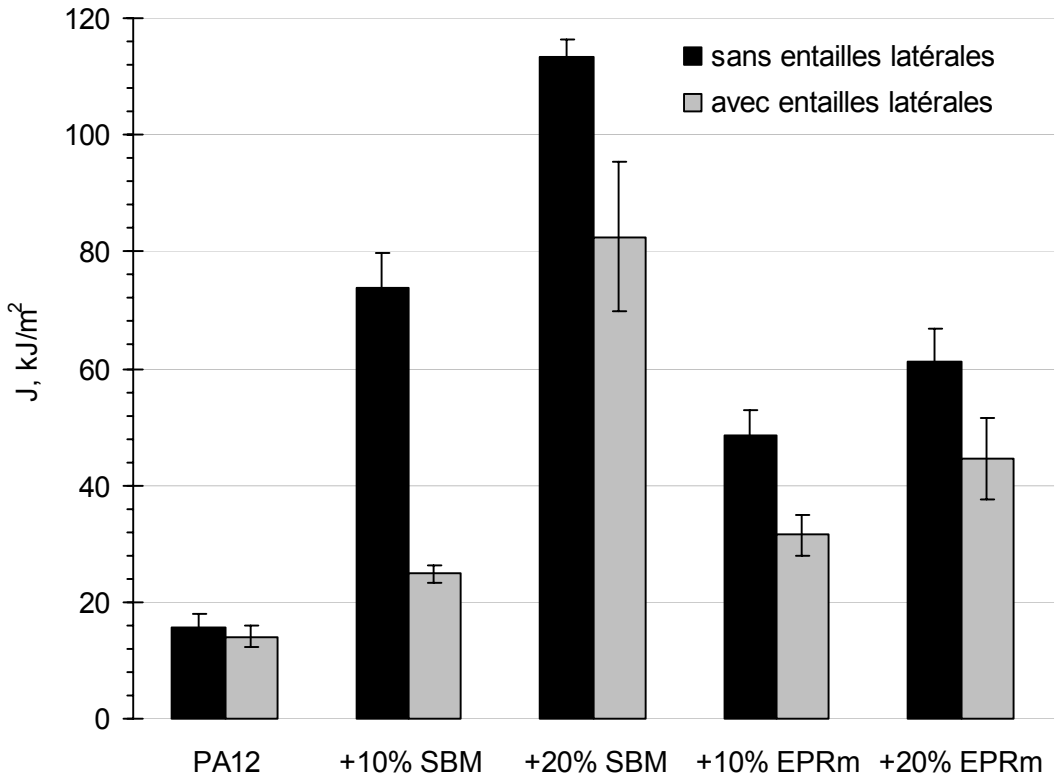


Figure 84: *Résilience, J, en essai Charpy entaillé pour différents systèmes renforcés de polyamide-12 avec et sans entailles latérales. Ces valeurs prennent en compte la diminution de section due aux entailles latérales.*

Le cas général est illustré sur les Figure 85 et Figure 86 pour le système renforcé par 20% SBM. Le renforcement est efficace pour les deux géométries. Les mesures de la force d'impact (Figure 85a) montrent que la propagation de la fissure est stable. De même, les photos des barreaux post-mortem (Figure 85b et c) indiquent que la rupture est partielle et révèlent de larges zones blanches sur chaque flanc de fissure. Ce blanchiment provient de la diffusion de la lumière par les vides formés dans les particules. Après la cavitation, ces vides croissent au fur et à mesure que les ligaments de matrice les entourant s'étirent (Annexe A5). L'étendue de ces zones blanches donne alors une estimation du volume dans lequel l'énergie du choc a été dissipée plastiquement.

Les faciès de rupture présentés sur la Figure 86 montrent que pour les deux géométries, le blanchiment s'étend sur toute l'épaisseur des barreaux. En particulier, les coupes transversales des Figure 86c et d indiquent que la dissipation d'énergie due à la déformation plastique n'est pas restreinte au voisinage des faces libres. Elle se produit dans tout le volume du barreau même en présence d'entailles latérales. Ceci suggère fortement que la présence de peau n'est pas un élément essentiel pour le renforcement de ces systèmes.

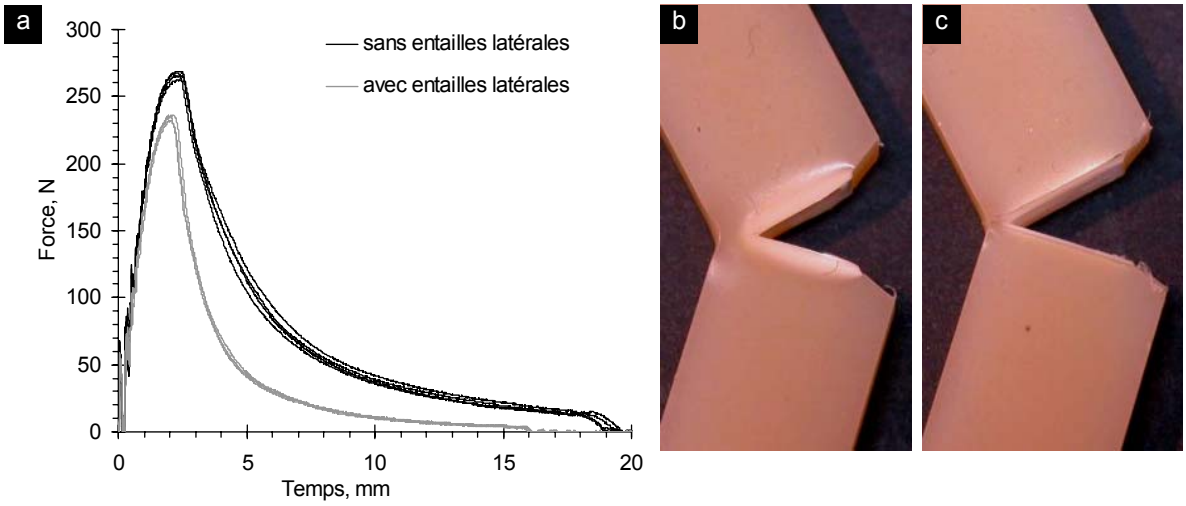


Figure 85: *Cas du polyamide renforcé par 20% SBM. Mesure de la force d'impact (**a**) et photos de barreaux post-mortem sans (**b**) et avec (**c**) entailles latérales. Dans les deux cas, la rupture est ductile et incomplète.*

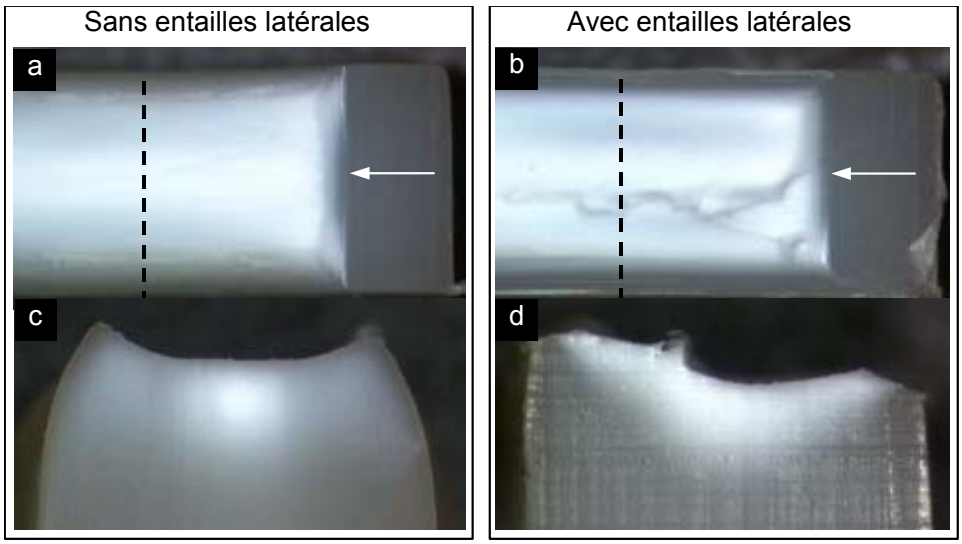


Figure 86: *Photos de barreaux post-mortem de polyamide-12 renforcé par 20% SBM. Vues de dessus des faciès de rupture sans (**a**) et avec (**b**) entailles latérales. Les flèches indiquent la direction de propagation de la fissure et le fond de l'entaille initiale. Coupes transversales sans (**c**) et avec (**d**) entailles latérales. La position des coupes est indiquée par une ligne en pointillés sur les vues de dessus*

Par ailleurs, les Figure 86c et d mettent bien en évidence l'effet lié au changement de géométrie. En effet, en l'absence d'entailles latérales, les conditions de contrainte nulle sur les faces libres autorisent un fort rétrécissement du barreau comme illustré sur la Figure 87a. La zone blanche dans laquelle s'est propagée la déformation plastique est plus large près des faces. Au contraire, en présence d'entailles latérales au contraire, les tranches de matière non-sollicitées empêchent le rétrécissement du barreau (Figure 87b). Une zone blanche nettement

moins étendue témoigne d'une distribution des contraintes moins favorable à l'initiation de la déformation plastique et à la dissipation d'énergie.

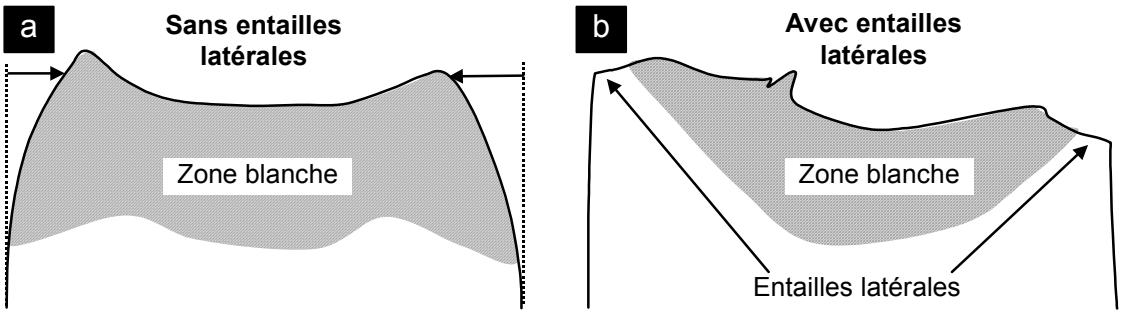


Figure 87: *Schémas des coupes transversales d'après les Figure 86c et Figure 86d. Sans entailles latérales (**a**), un fort rétrécissement du barreaux est indiqué par les flèches. Avec entailles latérales (**b**), le rétrécissement n'est plus possible.*

Dans le cas particulier du système renforcé par 10% SBM (Figure 88 et Figure 89), la présence d'entailles latérales entraîne une chute importante de la résilience et le passage d'une rupture ductile à une rupture semi-ductile (amorçage ductile et propagation fragile). En l'absence d'entailles latérales, ce système est probablement déjà proche de la transition ductile-fragile : les mesures en choc instrumenté (Figure 88a) montrent que l'adoucissement avant l'amorçage qui traduit l'ampleur de la déformation plastique avant rupture, est nettement moins prononcé qu'avec 20% SBM, le faciès est mixte avec des zones de propagation fragile au centre du barreau (Figure 89a) et l'essentiel de la dissipation d'énergie se produit dans des zones proches des faces libres (Figure 89c). Le passage à des conditions plus sévères avec les entailles latérales suffit alors à basculer dans un mode de rupture fragile. Là encore, la fragilisation induite par les entailles latérales provient plus du changement de géométrie que de l'absence de peau.

Cas des échantillons recristallisés

Les travaux présentés dans le chapitre 5 montrent qu'un traitement thermique permet d'obtenir des barreaux recristallisés macroscopiquement isotropes et ne présentant plus de peau. Afin de préciser les interprétations précédentes et déterminer le rôle éventuel de la peau, les essais avec entailles latérales ont aussi été réalisés sur des barreaux recristallisés. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 90.

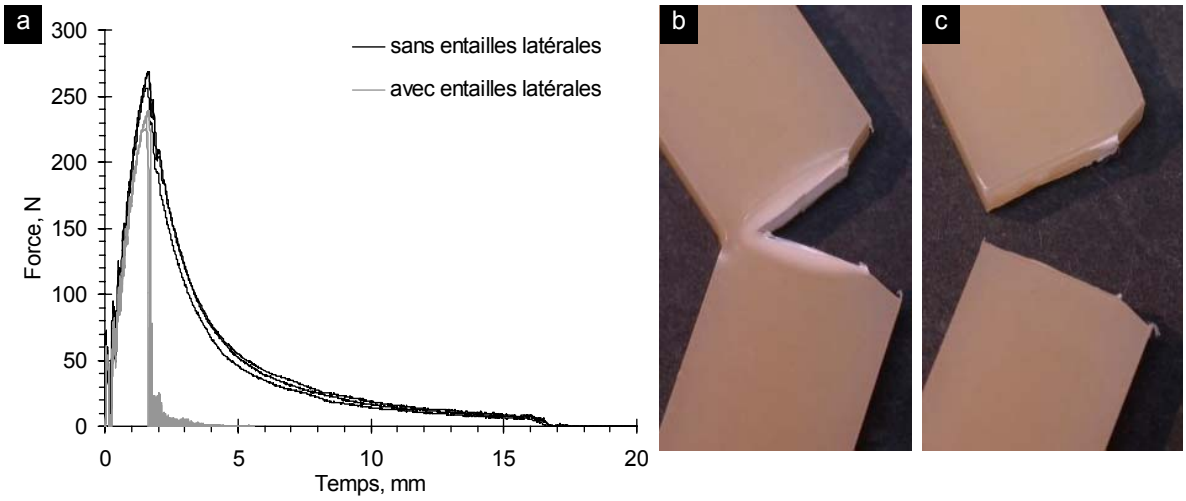


Figure 88: *Cas du polyamide renforcé par 10% SBM. Mesure de la force d'impact (**a**) et photos de barreaux post-mortem sans (**b**) et avec (**c**) entailles latérales. En présence d'entailles latérales, la rupture est totale et se propage de façon fragile.*

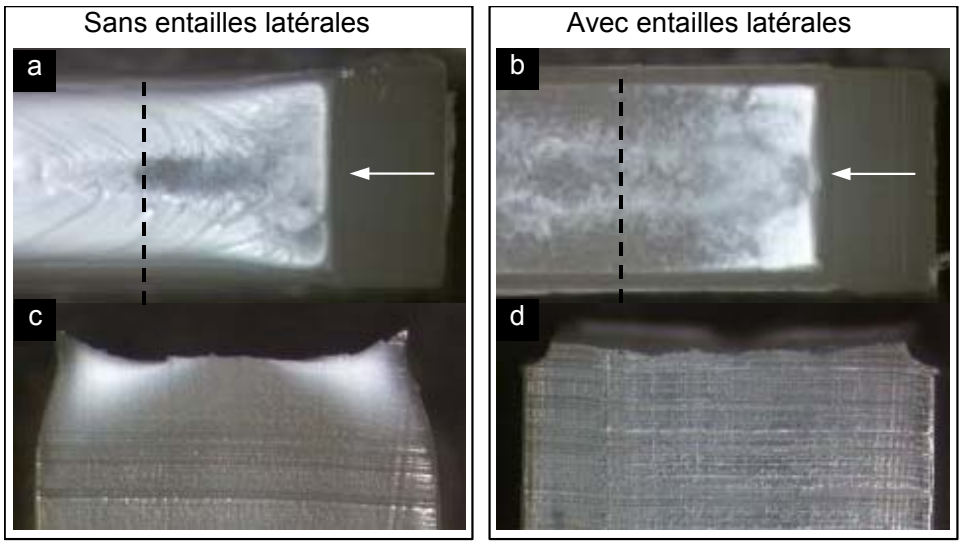


Figure 89: *Photos de barreaux post-mortem de polyamide-12 renforcé par 10% SBM. Vues de dessus des faciès de rupture sans (**a**) et avec (**b**) entailles latérales. Les flèches indiquent la direction de propagation de la fissure et le fond de l'entaille initiale. Coupes transversales sans (**c**) et avec (**d**) entailles latérales indiquées par la ligne en pointillés sur les vues de dessus.*

Comme pour la géométrie standard, le renforcement est beaucoup moins efficace pour les barreaux recristallisés que pour les barreaux injectés. Le cas du polyamide renforcé avec 20% de SBM est particulièrement intéressant. En présence d'entailles latérales et donc sans contribution de la peau, les particules de SBM renforcent remarquablement les barreaux injectés (J ~ 80 kJ/m^2) mais sont sans effet pour les barreaux recristallisés (J ~ 20 kJ/m^2). La chute du niveau de renforcement induite par le traitement thermique n'est donc pas attribuable

à la seule suppression de la peau mais bien à un changement de l'ensemble de l'organisation cristalline des barreaux comme suggéré au chapitre 5.

En conclusion, les expériences réalisées avec la technique des entailles latérales permettent de préciser plusieurs aspects du comportement au choc des systèmes renforcés de polyamide-12. L'étude des barreaux injectés montre tout d'abord que la peau très orientée formée lors de la mise en forme n'est pas un élément indispensable pour le renforcement. En revanche, le changement de géométrie causé par la présence d'entailles latérales affecte fortement la distribution des contraintes et entraîne une baisse de la résistance au choc. Cette sensibilité à la géométrie de l'échantillon est remarquable pour des systèmes qui, dans les conditions de test standard, sont déjà proches de la transition ductile-fragile. Enfin, ces résultats montrent que les mécanismes de dissipation à l'origine du renforcement se produisent dans toute l'épaisseur du barreau. En particulier, la présence ou non de la peau ne suffit pas à expliquer la perte de renforcement observée dans les échantillons recristallisés.

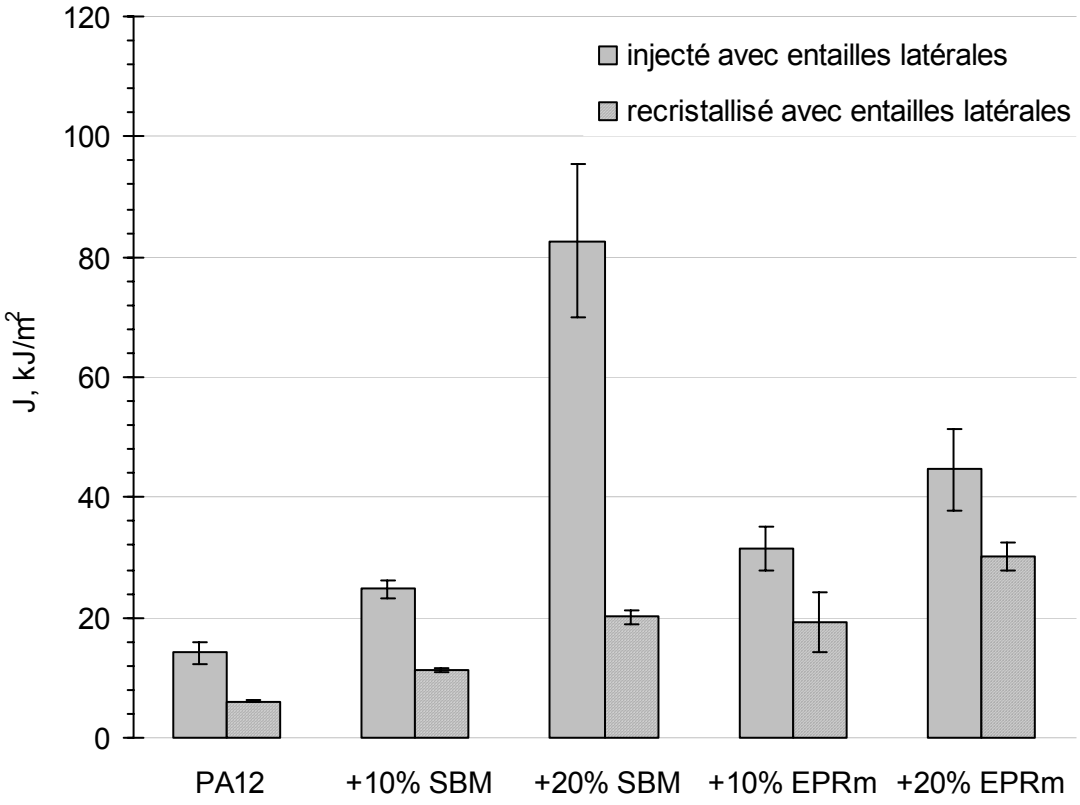


Figure 90: *Résilience, J, en essai Charpy entaillé pour des systèmes renforcés de polyamide-12 injectés et recristallisés en présence d'entailles latérales. Ces valeurs prennent en compte la diminution de section due aux entailles latérales.*

Sensibilité à l'orientation cristalline

En prélevant des barreaux dans des plaques injectées, il est possible de faire varier la direction de sollicitation par rapport à la direction d'injection pour mettre en évidence la sensibilité des propriétés mécaniques à l'orientation cristalline des polymères semi-cristallins. Par exemple, les travaux de Schrauwen et al.[134] illustrés sur la Figure 91 montrent que des barreaux de HDPE non renforcé prélevés dans des plaques injectées ont un comportement ductile lorsque l'impact est perpendiculaire à la direction d'injection et fragile lorsqu'il est parallèle. Nous appliquons ici cette technique à des systèmes renforcés de polyamide-12 afin d'étudier la sensibilité du renforcement à l'orientation cristalline.

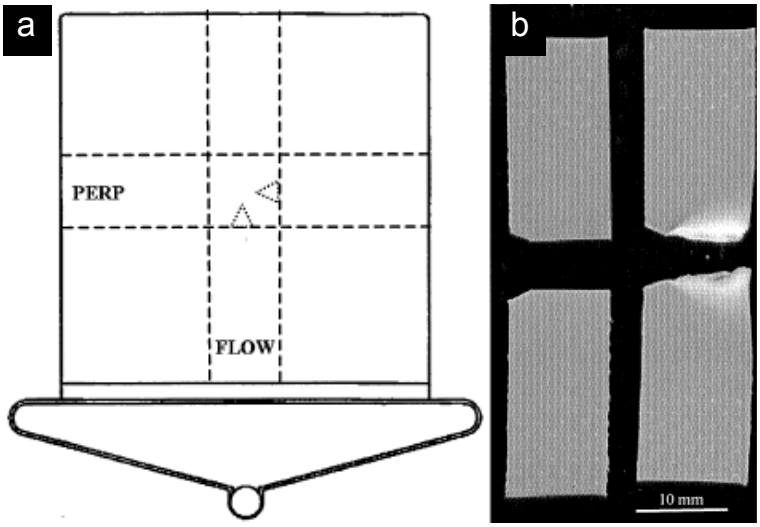


Figure 91: *Représentation schématique (**a**) des plaques injectées utilisées par Schrauwen et al. Des barreaux sont découpés parallèlement (FLOW) et perpendiculairement (PERP) à la direction d'injection. Photos post-mortem (**b**) d'un barreau PERP (droite) et d'un barreau FLOW (gauche).*[134]

Préparation d'échantillons orientés

Nous avons utilisé les trois systèmes suivants déjà étudiés aux chapitres 4 et 5:

- Polyamide-12 AESNO pur (PA12)
- Polyamide-12 renforcé par 20% de copolymère SBM.
- Polyamide-12 renforcé par 20% de copolymère réactif EPRm.

Les copolymères SBM et EPRm ont été dispersés par extrusion à une température de 250-270°C et une vitesse de rotation des vis de 300 rpm. Le polyamide-12 pur a lui aussi été extrudé dans les mêmes conditions pour garder une référence ayant la même histoire thermomécanique.

Des plaques de dimensions 100 x 100 x 4 mm ont été fabriquée par injection-moulage à partir des granulés extrudés. Deux plaques étaient moulées à chaque injection comme illustré sur la Figure 92a. La température de la matière fondu était de 250-270°C, la vitesse de rotation des vis de 100 tours/min, et la température du moule de 40°C. Les injections ont été réalisées à des débits de 40 cm^3/s et une pression de maintien de 405 bars était appliquée pendant 20 s avant l'ouverture du moule. Huit barreaux de dimensions standards 80 x 10 x 4 mm ont été découpés dans chaque plaque parallèlement (PARA) ou perpendiculairement (PERP) à la direction d'injection (cf. Figure 92b). La position de chacun des barreaux est repérée par rapport au seuil d'injection pour les barreaux PERP et par rapport aux bords latéraux du moule pour les barreaux PARA.

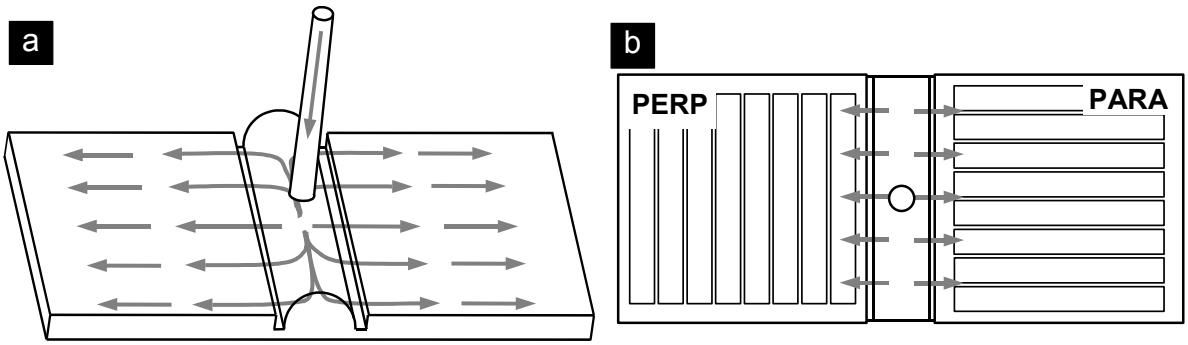


Figure 92: *Préparation des plaques par injection moulage. Schéma en trois dimensions du moule (**a**) et vue de dessus (**b**). Deux plaques sont moulées symétriquement de part et d'autre du seuil d'injection. Les flèches indiquent approximativement la direction d'écoulement de la matière. Huit barreaux sont découpés dans chaque plaque, soit perpendiculairement (PERP) soit parallèlement (PARA) à la direction d'injection.*

Résultats

Morphologie des dispersions

Pour relier les éventuelles variations de propriétés mécaniques à des changements d'orientation cristalline, nous nous sommes assurés que les particules sont dispersées de façon homogène au sein d'une même plaque. Pour cela, la dispersion de particules de SBM a été observée par MET en différents endroits d'une plaque et caractérisée par la méthode d'analyse d'image présentée au chapitre 3. Des films ultraminces sont prélevés près (A) et loin (C) du seuil d'injection, au centre de la plaque (B) et près d'un bord latéral (D) comme illustré sur la Figure 93. Ces coupes sont prises au cœur de la plaque et dans un plan perpendiculaire à la direction d'injection.

Les résultats des observations et de l'analyse d'image montrent que les distributions en taille en chacun des endroits étudiés sont comparables. De la même façon, des mesures faites en A sur des films coupés parallèlement à la direction d'injection ne révèlent pas de différences importantes ni sur la taille ni sur la forme des particules (cf. Figure 94). La dispersion des particules est donc relativement homogène et isotrope dans l'ensemble d'une plaque injectée.

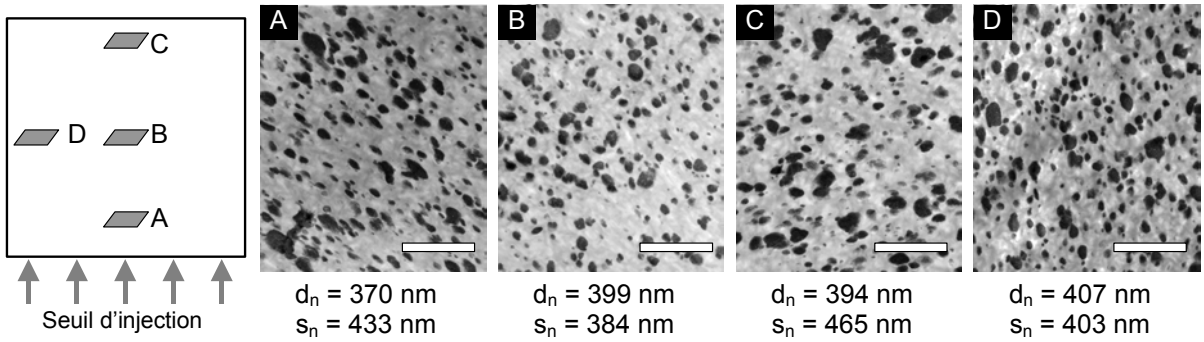


Figure 93: *Caractérisation MET des dispersions de particules à différents endroits (A, B, C et D) d'une plaque injectée de polyamide-12 renforcé avec 20% de SBM. d_n et s_n sont les moyennes en nombre et écarts types respectifs des diamètres de particules. (barre d'échelle = 5 µm)*

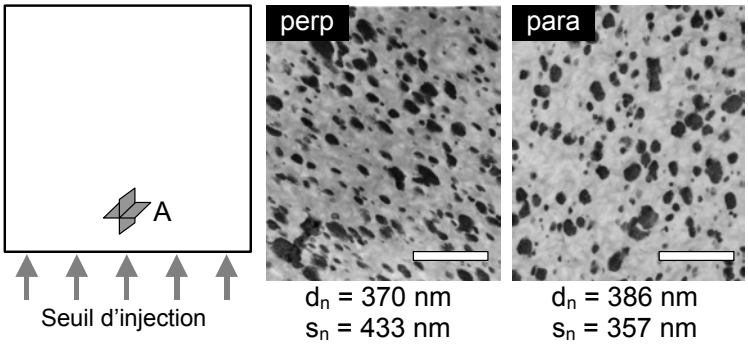


Figure 94: *Caractérisation MET des dispersions de particules de SBM en position A sur des coupes prélevées dans le cœur perpendiculairement (perp) et parallèlement (para) à la direction d'injection. d_n et s_n sont les moyennes en nombre et écarts types respectifs des diamètres de particules. (barre d'échelle = 5 µm)*

Orientation cristalline

L'organisation cristalline des plaques est caractérisée par des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) décrites dans l'annexe A1. Cette technique met en évidence l'organisation locale des chaînes et les éventuelles orientations cristallines des échantillons. Des mesures de diffraction ont été effectuées en différents points A, B, C et D

des plaques injectées comme indiqué sur la Figure 95a. Un cliché typique est reproduit sur la Figure 95b.

Ce cliché révèle trois anneaux caractéristiques de la phase cristalline γ pseudohexagonale du polyamide-12 qui correspond à un arrangement des chaînes représenté sur la Figure 96. Nous mesurons les paramètres de maille suivants : a = 4.87 Å, b = 32.2 Å (axe de fibre), c = 9.38 Å et β = 121.5° qui sont identiques à ceux déjà identifiés dans la litérature[148]. Les deux anneaux les plus proches du centre correspondent aux deux ordres de diffraction (020) et (040) entre les plans perpendiculaires à l'axe des chaînes (b). Le troisième anneau le plus intense indexé par (001),(200) correspond en réalité à la superposition des diffractions entre les plans (001), (200) et (201) qui contiennent les chaînes et du halo de diffraction produit par les chaînes dans les régions amorphes.

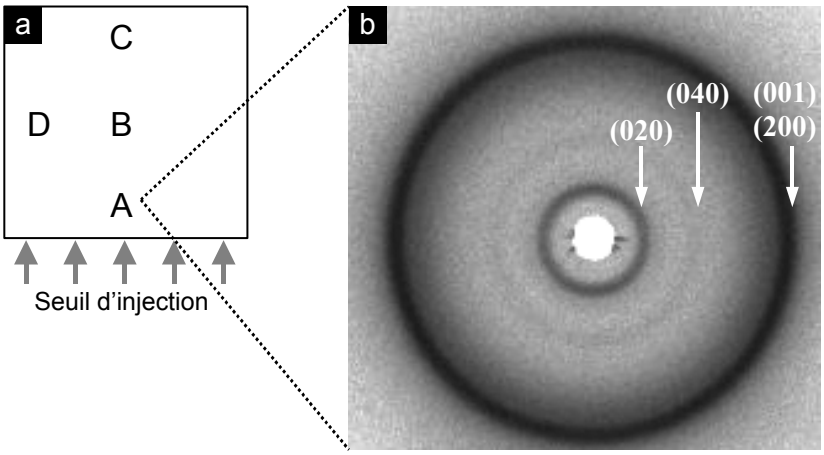


Figure 95: *Caractérisation WAXS de l'organisation cristalline des plaques injectées. Position des points de mesures (**a**) : près (A) et loin (C) du seuil d'injection, au centre (B) et près d'un bord latéral (D). Cliché de diffraction typique du polyamide-12 (**b**). Les flèches indiquent les anneaux de diffraction des ordres (020) et (040) et du doublet (001),(200) de la maille γ.*

Sur le cliché de la Figure 95b mesuré en position A, l'intensité diffractée est répartie uniformément le long des anneaux indiquant que l'organisation cristalline en cet endroit est macroscopiquement isotrope. Toutefois, il faut remarquer que le volume sondé par le faisceau traverse la plaque dans toute son épaisseur. Le signal obtenu est donc une réponse moyennée de la peau, du cœur et de la zone intermédiaire et ne rend pas bien compte des orientations cristallines locales comme celles observées par MET sur la Figure 81.

L'ensemble des clichés obtenus aux points A, B, C et D sont reproduits sur la Figure 97 pour les trois systèmes étudiés. Deux phénomènes ressortent de ces observations : l'apparition

d'une orientation cristalline préférentielle et l'intensification de cette orientation dans les systèmes renforcés. Les points A, B et C sont situés à une distance croissante du seuil d'injection (1, 5 et 9 cm). Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du seuil d'injection, l'intensité des raies de diffraction n'est plus répartie uniformément dans toutes les directions. Des tâches plus intenses apparaissent à l'équateur de l'anneau (001),(200) et aux pôles des anneaux (020) et (040). Ces figures de diffraction indiquent que l'organisation cristalline de la matrice adopte une orientation préférentielle où l'axe des chaînes est parallèle à la direction d'injection. Par ailleurs, les clichés obtenus à une même distance du seuil d'injection pour des points situés au centre (B) et près d'un bord latéral (D) sont très comparables.

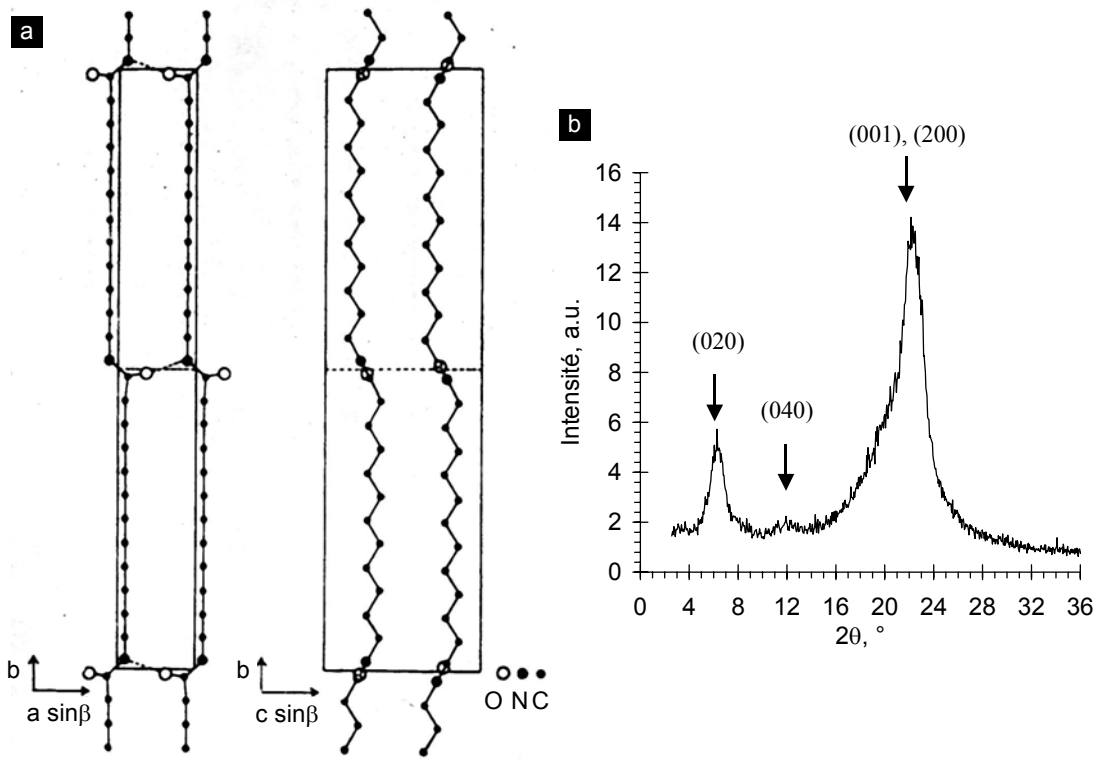


Figure 96: *Représentation schématique (**a**) de la maille cristalline γ du polyamide-12*[148] *et profil de diffraction correspondant (**b**) obtenu à partir du cliché de la Figure 95 (θ est l'angle de Bragg).*

Les orientations cristallines observées sur les clichés de la Figure 97 ont été quantifiées à partir des profils I(ψ) de l'intensité de l'anneau (001),(200) en fonction de l'angle azimutal ψ repéré par rapport à la direction d'injection. Ces profils sont tracés sur la Figure 98. Les valeurs de I(ψ) correspondent aux intensités intégrées sur l'épaisseur de l'anneau et normalisées par l'intensité totale de l'anneau. Le degré moyen d'orientation est déterminé pour chacun de ces profils en calculant le facteur d'orientation, f_H, selon la définition de Hermans[149] :

$$f_H = \frac{3 < \cos^2 \psi > -1}{2} \tag{6.1}$$

où $< \cos^2 \psi >$ est donné par :

$$< \cos^2 \psi > = \frac{\int_0^{\pi} I(\psi) \cos^2 \psi \sin \psi d\psi}{\int_0^{\pi} I(\psi) \sin \psi d\psi} \tag{6.2}$$

L'absence d'orientation correspond à $f_H = 0$, une orientation parfaite selon $\psi = 0$ à $f_H = 1$ et selon $\psi = \pi/2$ à $f_H = -0.5$. Les coefficients relatifs à chaque cliché sont reportés sur la Figure 98. Nous retrouvons les conclusions déduites de l'observation des clichés : pour les échantillons situés en position A, un coefficient f_H nul indique une organisation globalement isotrope ; pour des positions plus éloignées, des valeurs négatives de f_H soulignent une orientation moyenne des normales aux plans (001) et (200) perpendiculairement à la direction d'injection ce qui correspond bien à une orientation des chaînes parallèlement à cette même direction.

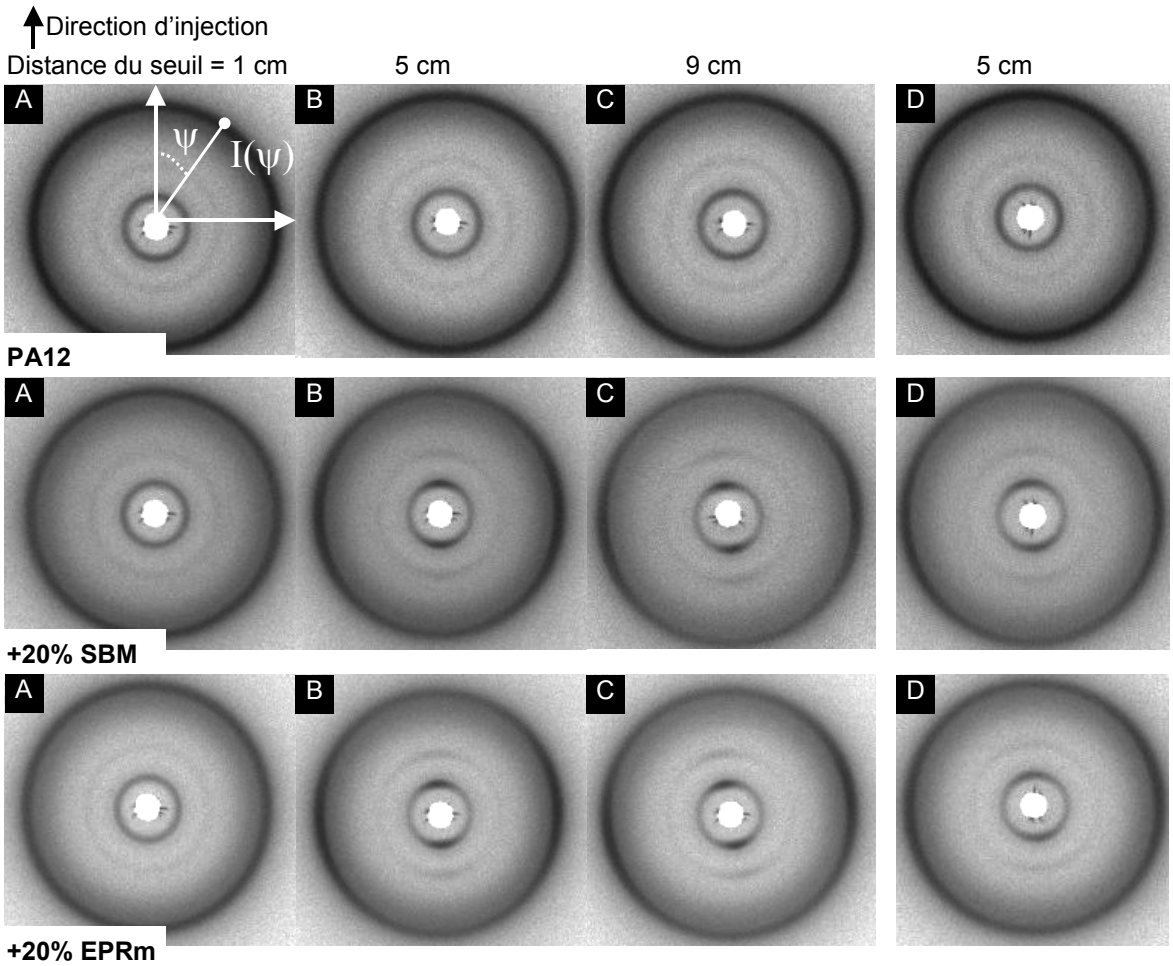


Figure 97: *Spectres WAXS obtenus en différents endroits d'une plaque injectée (A, B, C et D) de polyamide-12 pur et renforcé par 20% SBM et 20% EPRm. La direction d'injection est verticale.*

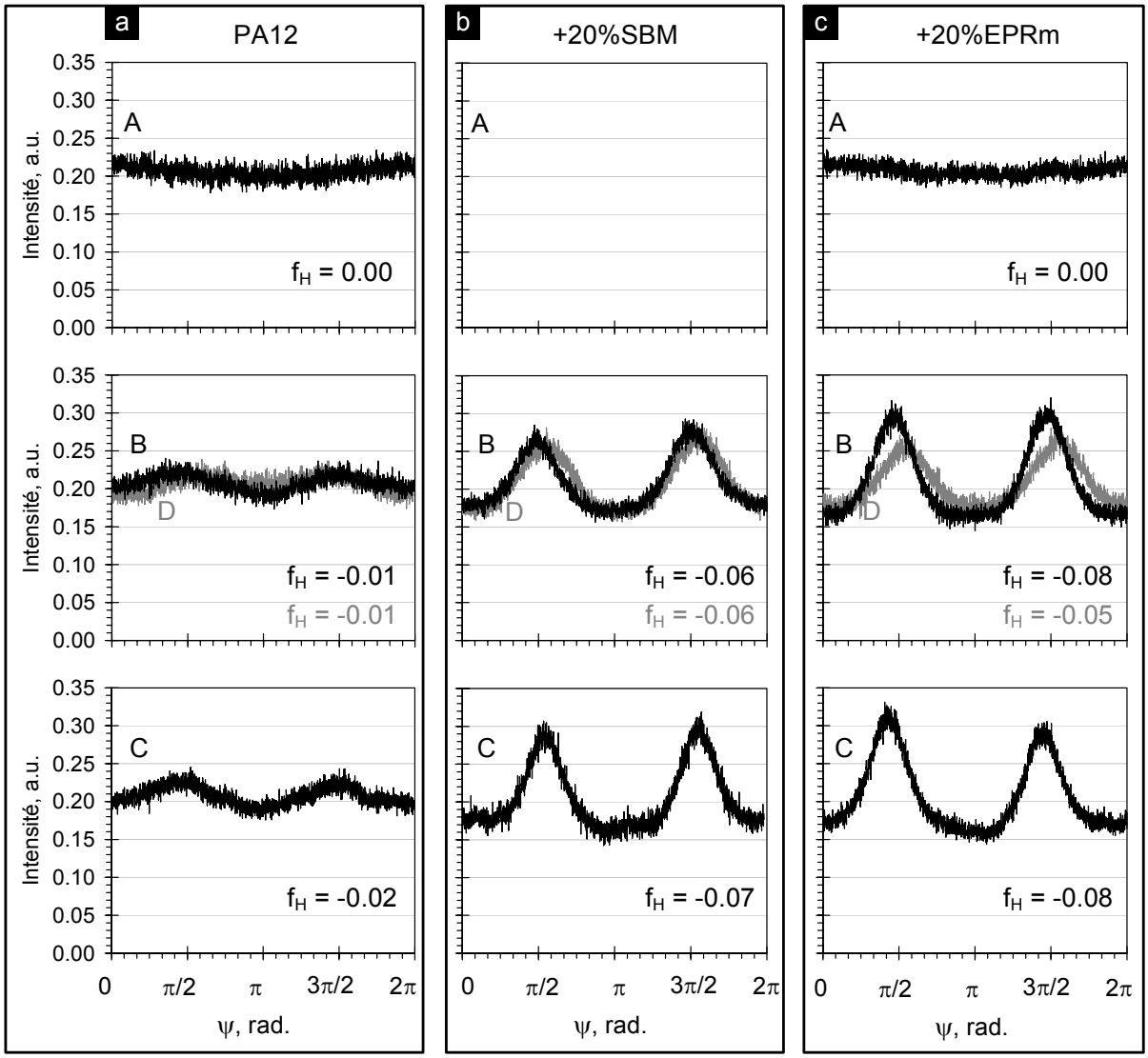


Figure 98 : *Profils d'intensité de l'anneau (001) en fonction de l'angle azimutal ψ en différents points A, B, C et D des plaques pour les trois systèmes étudiés de polyamide-12 pur* ***(a)*** *et renforcé par 20% SBM* ***(b)*** *et 20% EPRm* ***(c)****.*

En revanche, la valeur des coefficients est globalement faible ($|f_H| < 0.1$) quels que soient la position et l'échantillon. Ce faible coefficient d'orientation s'explique par plusieurs raisons. Tout d'abord, l'anneau de diffraction (001),(200) est superposé au halo d'amorphe caractéristique de la distance entre chaînes dans les régions amorphes (~4.5 Å). Les chaînes étant moins orientées dans ces régions, leur contribution à l'intensité du signal est distribuée de façon plus isotrope. Par conséquent, l'effet d'orientation est atténué sur le profil. De plus, le signal mesuré correspond à la réponse globale de la peau, du cœur et de la région intermédiaire qui constitue la majorité de la matière. Dans cette région intermédiaire, les observations en microscopie optique présentées dans la première partie montrent que

l'orientation cristalline suit les directions locales des écoulements qui dévient significativement de la direction macroscopique d'injection.

Malgré ces faibles orientations moyennes, la Figure 97 montre clairement que la présence de particules, SBM ou EPRm, modifie la cristallisation de la matrice et en particulier accentue l'orientation cristalline. Cette accentuation de l'orientation semble plus prononcée dans le cas des petites particules de EPRm que dans celui des grosses particules de SBM. Ces résultats sont très comparables aux observations par rayons X de Schrauwen et al.[134] dans des plaques de HDPE renforcé par des particules inorganiques. Son origine physique n'est pas encore clairement déterminée, toutefois les auteurs proposent que dans les systèmes renforcés, des écoulements élongationnels non-négligeables sont créés entre les particules et facilitent l'orientation et la cristallisation des chaînes.

Nous pouvons ainsi dresser approximativement la carte de l'orientation cristalline des plaques injectées : l'organisation cristalline est globalement isotrope près du seuil d'injection. Au fur et à mesure que l'on s'en éloigne, une orientation cristalline moyenne correspondant à une orientation des chaînes parallèle à la direction d'injection apparaît et s'accentue.

Effets de l'orientation sur le renforcement

La dispersion des particules et l'organisation cristalline de la matrice étant caractérisées, nous étudions la résistance à la rupture de barreaux prélevés de différentes façons. Considérons tout d'abord les barreaux PARA et PERP prélevés au centre des plaques comme indiqué sur la Figure 99a. Ces deux types de barreaux permettent de tester la résistance à la rupture d'une même région pour des directions d'impact différentes : la fissure se propage perpendiculairement (resp. parallèlement) à la direction d'injection pour les barreaux PARA (resp. PERP). Nous observons des variations importantes de la résistance à la rupture et de l'efficacité du renforcement selon la direction d'impact. Ceci est clairement illustré par les faciès de rupture sur la Figure 99 et par les profils de force d'impact sur la Figure 100.

En l'absence de particules, la sensibilité à la direction d'impact est peu marquée. Les barreaux PARA et PERP de polyamide-12 ont tous deux un comportement fragile. L'observation des faciès à des échelles macroscopiques (Figure 99b et b') ne permet pas de distinguer de différences notables entre les deux types d'échantillon. Toutefois, les mesures instrumentées (Figure 100a) montrent que lorsque l'impact est perpendiculaire à la direction

d'injection (barreaux PARA), la force maximale avant rupture est en moyenne sensiblement plus élevée.

Ces différences sont beaucoup plus prononcées avec les systèmes renforcés. Pour les barreaux PARA, le renforcement est efficace et la rupture est complètement ductile. Sur les Figure 99c et d, les volumes de matière blanchie et déformée couvrant l'intégralité des faciès montrent que la fissure s'est accompagnée de la cavitation des particules et d'une déformation plastique étendue de la matrice. Ces observations sont confirmées par les mesures de la force d'impact (Figure 100b et c) qui indiquent une propagation stable de la fissure pour les deux systèmes renforcés.

Pour les barreaux PERP - lorsque la direction d'impact est parallèle à la direction d'injection - le renforcement est nettement moins efficace. Avec 20% EPRm, des zones de propagation fragile apparaissent au cœur des faciès (Figure 99d') et pour certains barreaux, la propagation de la fissure est instable comme l'indiquent les mesures de force de la Figure 100c'. Cette sensibilité à l'orientation est encore plus spectaculaire pour les échantillons renforcés par 20% SBM. Le faciès des barreaux PERP montre que la présence de particules ne parvient pas à empêcher la rupture fragile. Sur le faciès de la Figure 99c', on distingue un amorçage ductile suivi d'une propagation fragile de la fissure. Les mesures de force de la Figure 100b' montrent une propagation de fissure instable pour les barreaux PERP très différente de la propagation stable obtenue avec les barreaux PARA (Figure 100b). Ainsi, le pouvoir renforçant d'une dispersion de particules semble intimement lié aux directions relatives de l'impact et de l'orientation cristalline de la matrice.

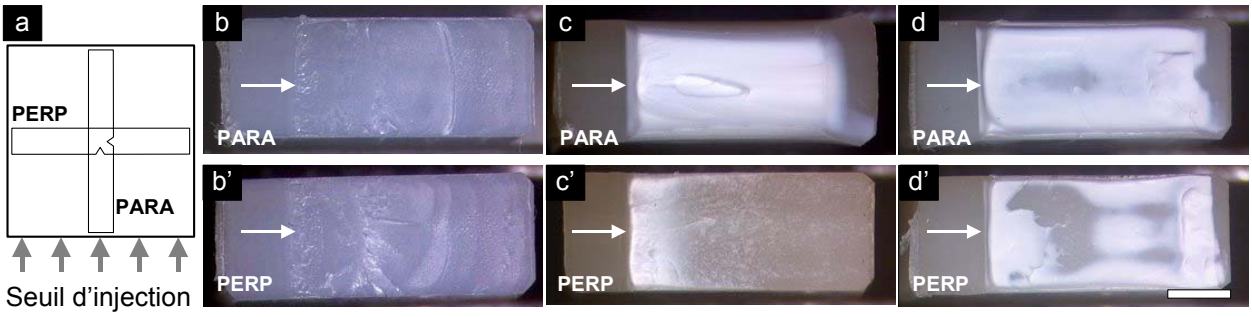


Figure 99: *Schéma (**a**) et faciès de rupture des barreaux PARA et PERP de polyamide-12 pur (**b**, **b'**) et renforcé par 20% SBM (**c**, **c'**) et 20% EPRm (**d**, **d'**). Les flèches indiquent la direction de propagation de la fissure et le fond de l'entaille initiale. (barre d'échelle = 2 mm)*

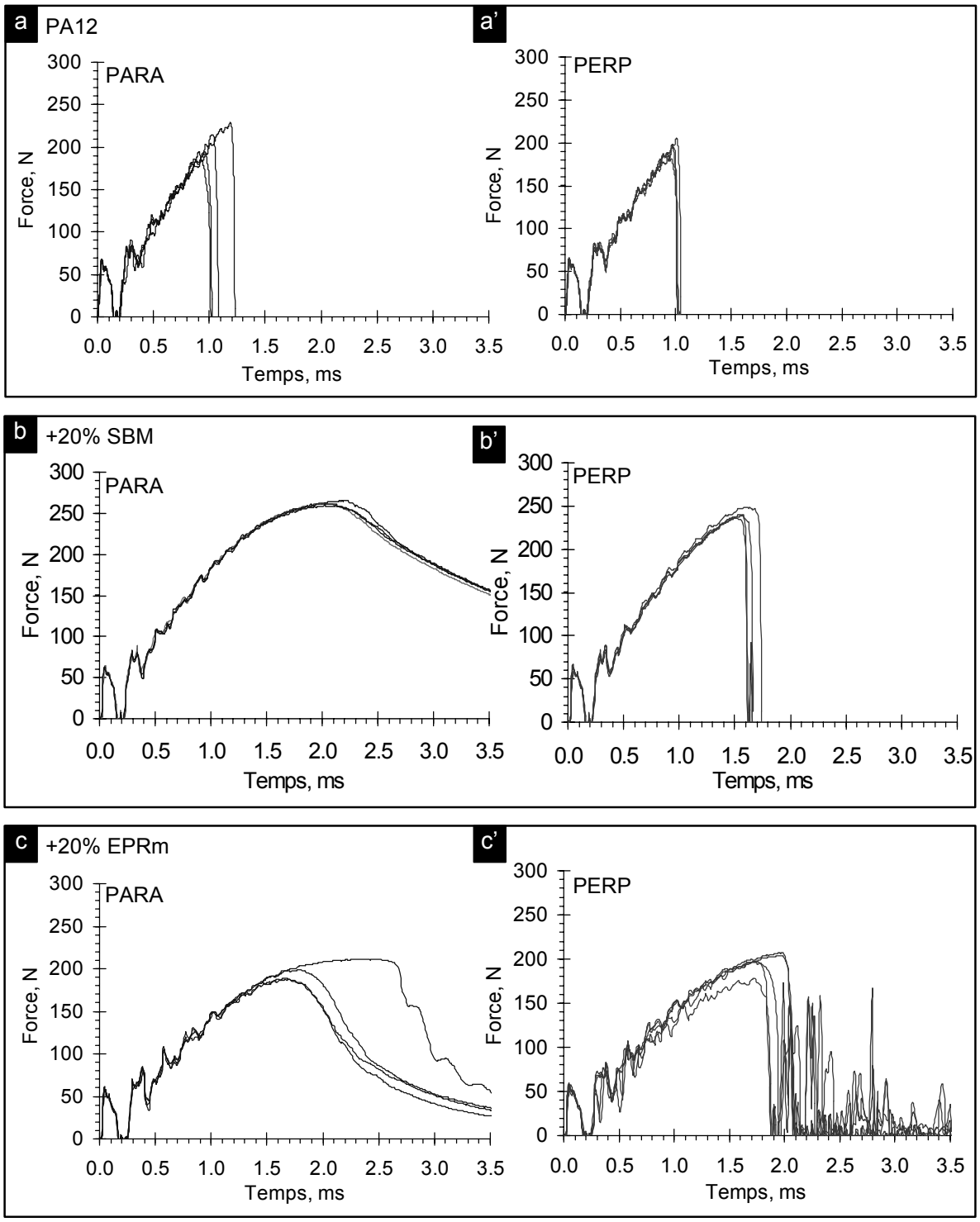


Figure 100: *Force d'impact en fonction du temps (Charpy instrumenté, 25°C) pour des barreaux PARA et PERP (cf. Figure 99a) de polyamide-12 pur (**a**, **a'**) et renforcé par 20% SBM (**b**, **b'**) et 20% EPRm (**c**, **c'**). Chaque graphe correspond à la superposition de 4 mesures.*

Nous avons également mis à profit les variations d'orientation cristalline le long des plaques pour étudier plus précisément la relation entre orientation et renforcement. Dans le cas des barreaux prélevés parallèlement à la direction d'injection, la zone sollicitée est

toujours située à la même distance du seuil d'injection. Les mesures de choc ne font pas apparaître de différence significative entre les diverses positions comme l'illustre la Figure 101 dans le cas du polyamide pur et renforcé par 20% SBM. Ceci est cohérent avec les observations par rayons X précédentes qui nous suggèrent que ces échantillons ont tous des degrés d'orientation comparables.

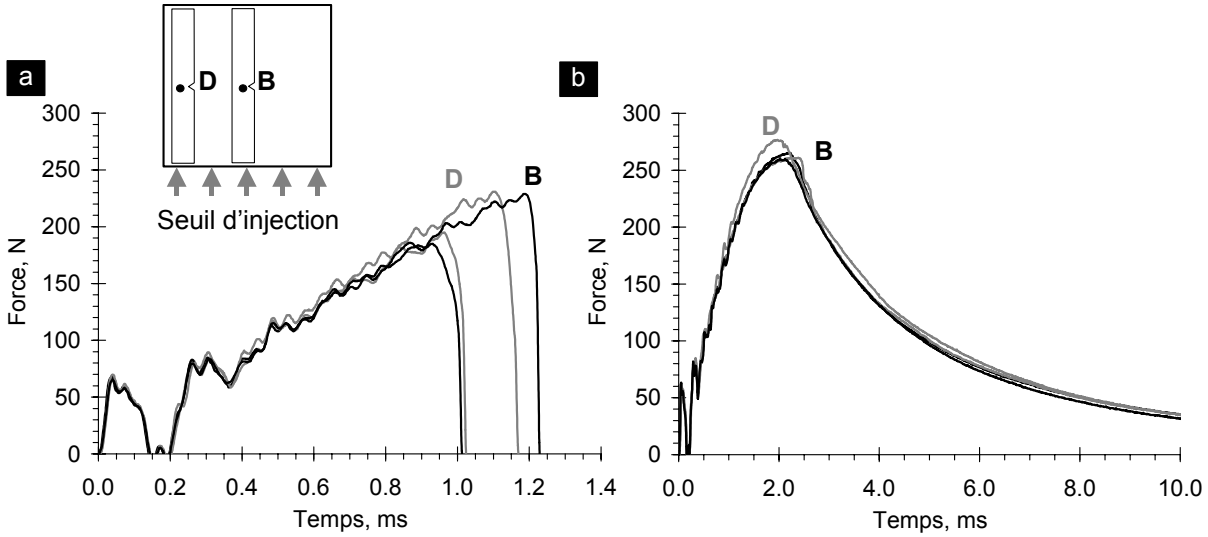


Figure 101: *Force d'impact en fonction du temps pour des barreaux prélevés parallèlement à la direction d'injection, au centre (B) et près d'un bord latéral (D) : polyamide-12 pur (**a**) et renforcé par 20% SBM (**b**). Chaque mesure est faite sur 4 échantillons, les deux courbes extrêmes sont représentées sur les graphiques.*

Le cas des barreaux prélevés perpendiculairement est particulièrement intéressant. Il permet de solliciter des zones situées à des distances différentes du seuil d'injection et par conséquent présentant des degrés d'orientation plus ou moins forts. De façon générale, les essais de choc montrent que la résistance à la rupture se détériore lorsque la distance du seuil d'injection augmente. Les évolutions de la résilience, J, de la force maximale, F_{max}, et de la raideur le long des plaques sont résumées dans la Figure 102 pour les trois systèmes étudiés. La rupture du polyamide-12 pur pour des barreaux prélevés aux positions A, B et C est illustrée sur la Figure 103. La rupture est fragile pour tous ces barreaux. La raideur des échantillons est à peu près constante (~75±2 kN/m) mais la force maximale avant rupture décroît et passe de 207±8 N près du seuil d'injection (A) à 184±8 N à l'autre extrémité de la plaque (C).

Des tendances semblables sont observées pour les systèmes renforcés. Le cas du polyamide-12 renforcé par 20% SBM illustré sur la Figure 104 est plus remarquable: une transition ductile-fragile est observée en s'éloignant du seuil d'injection. Les barreaux prélevés en position A près du seuil ont un comportement ductile très proche de celui des barreaux prélevés parallèlement. En revanche, la moitié des barreaux situés à environ 3 cm du seuil (B') cassent de façon semi-ductile : une zone blanchie en tête d'entaille révèle un amorçage ductile suivi d'une propagation fragile. Les barreaux prélevés au delà de cette distance ont tous ce comportement semi-ductile.

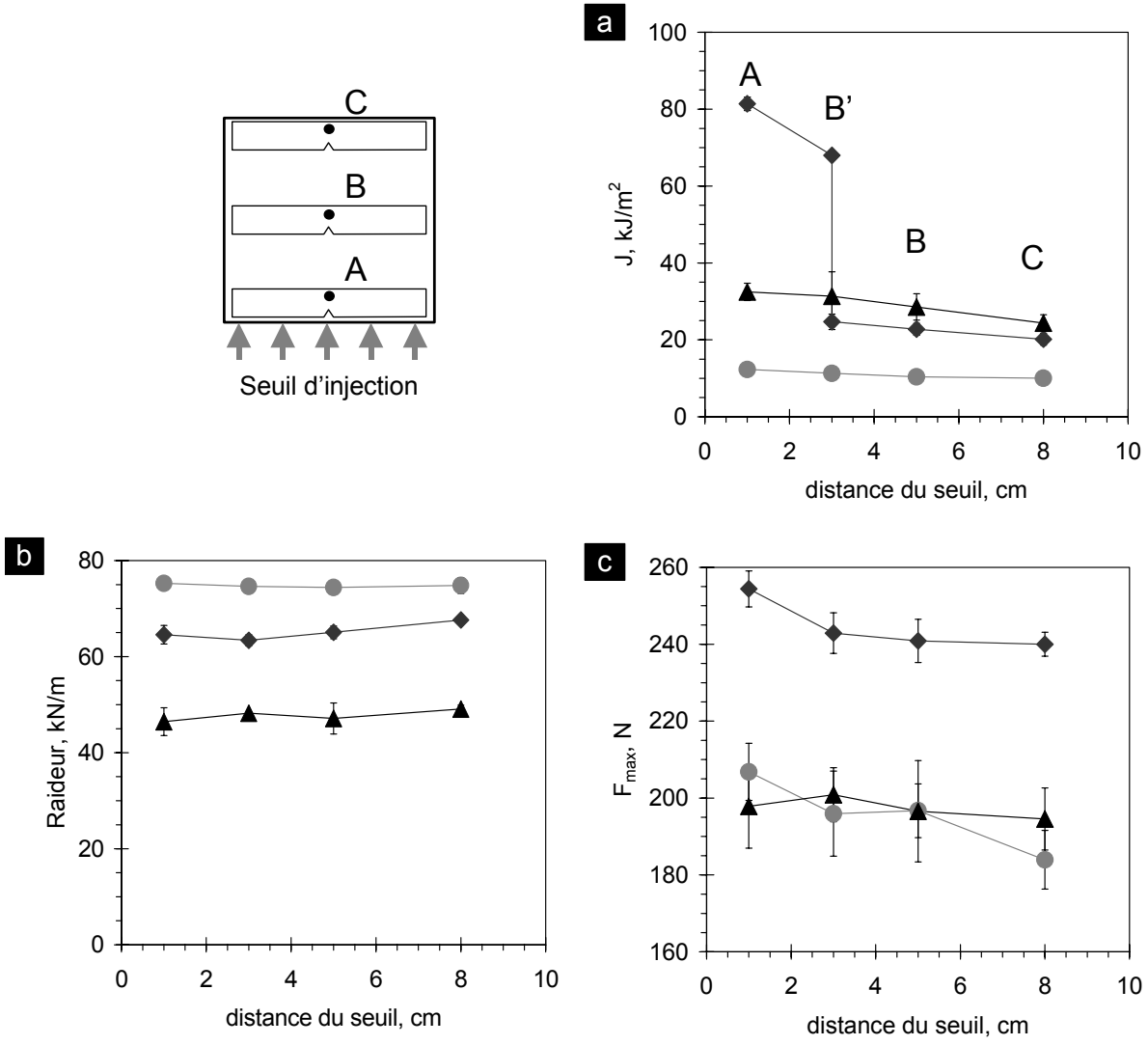


Figure 102: *Evolution de la résilience J* ***(a)****, de la raideur* ***(b)*** *et de la force maximale avant rupture* F_{max} ***(c)*** *en fonction de la distance du seuil d'injection pour des barreaux prélevés perpendiculairement à la direction d'injection : polyamide-12 pur (●), renforcé par 20% SBM (◆) et par 20% EPRm (▲).*

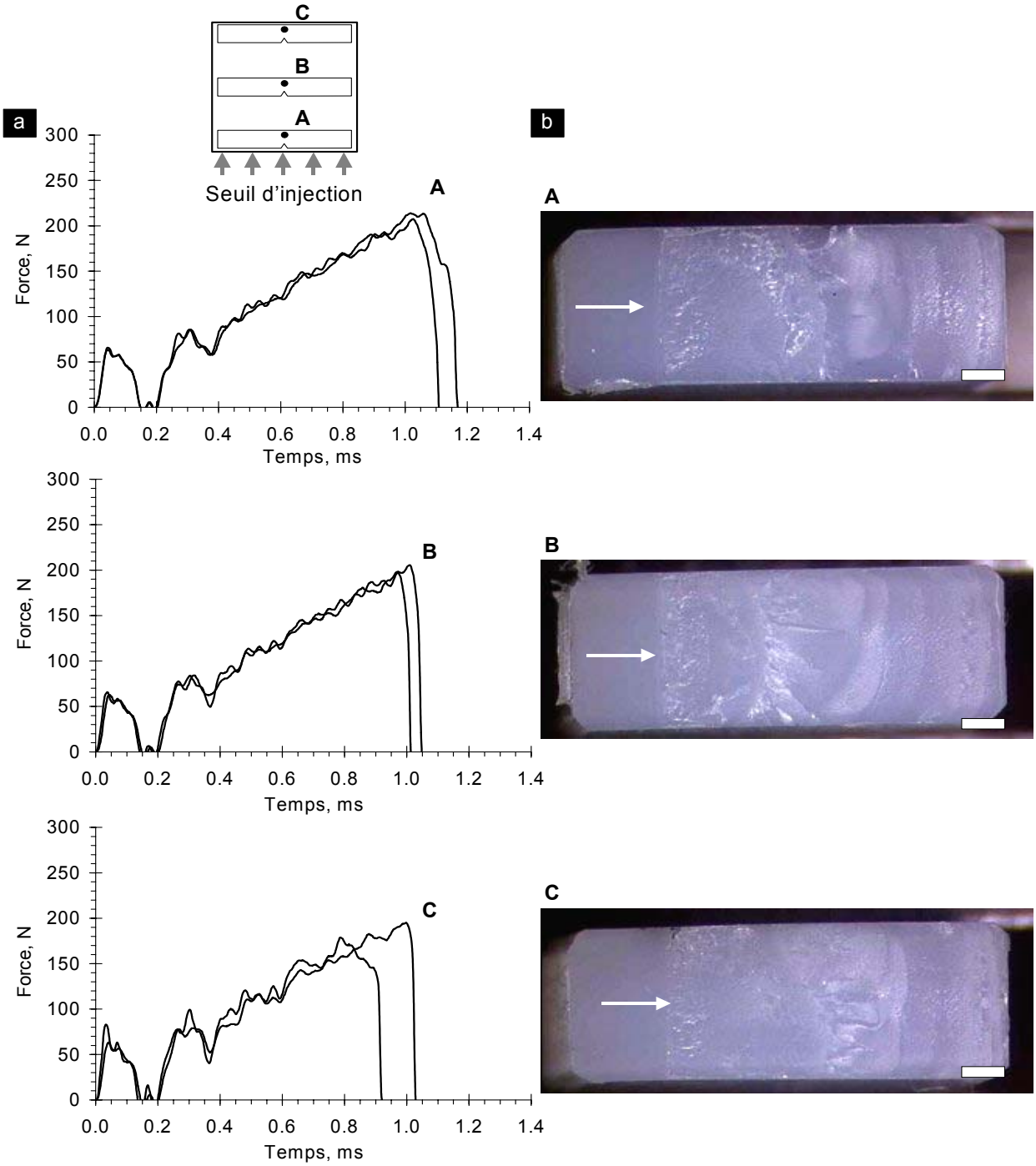


Figure 103: *Force d'impact en fonction du temps* ***(a)*** *et faciès de rupture* ***(b)*** *pour des barreaux de polyamide-12 pur prélevés perpendiculairement à la direction d'injection près (A), au centre (B) et loin (C) du seuil d'injection. Seuls les cas extrêmes sont représentés sur les graphiques. Les flèches indiquent la direction de propagation de la fissure et le fond de l'entaille initiale. (barre d'échelle = 1mm)*

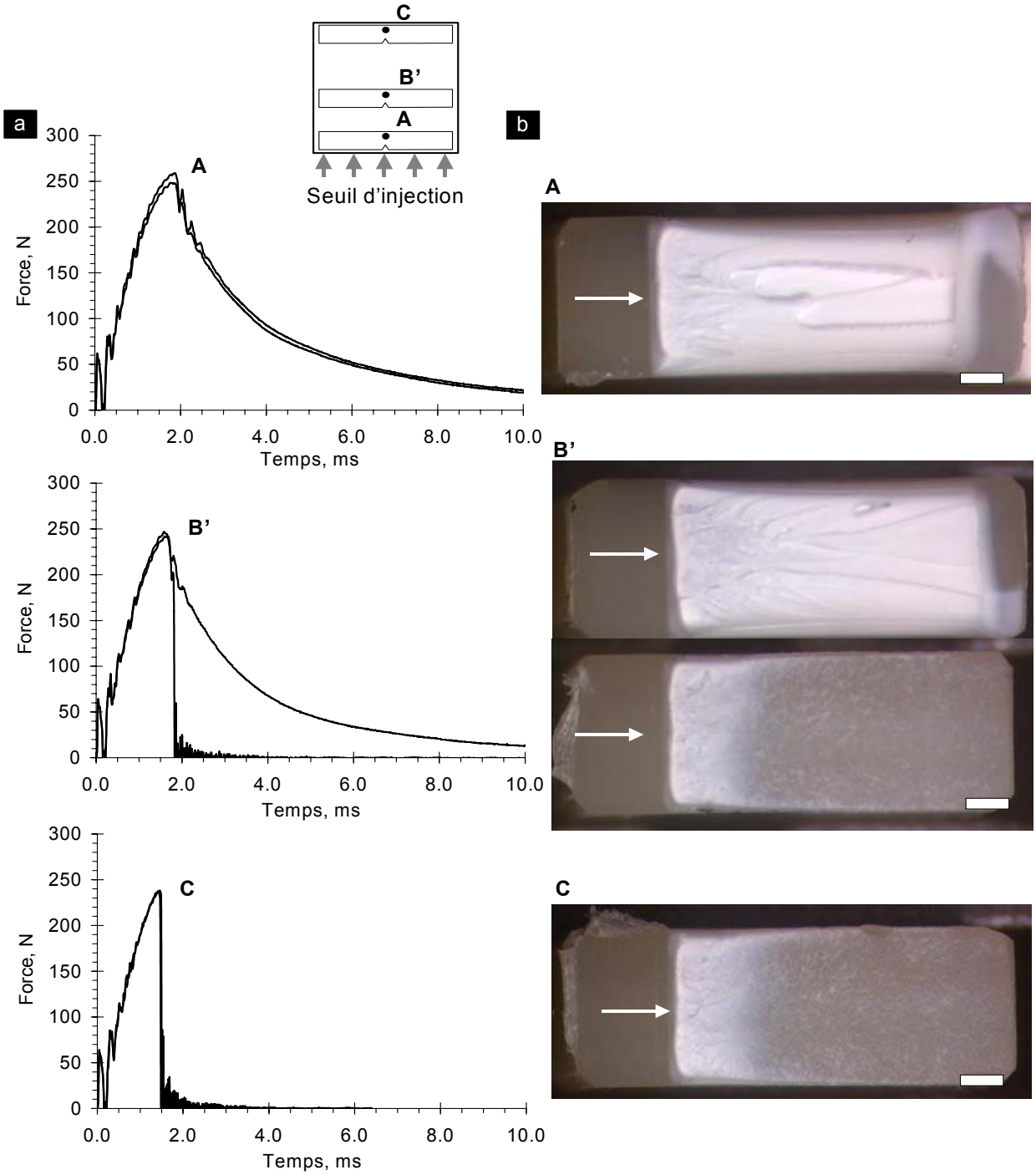


Figure 104: *idem que la Figure 103 pour du polyamide-12 renforcé par 20% SBM.Une transition ductile-fragile est obtenue pour les barreaux situés dans la position B'.*

Discussion et conclusions

Les observations des plaques par rayons X font apparaître une orientation cristalline préférentielle où les chaînes (resp. les lamelles cristallines) sont parallèles (resp. perpendiculaires) à la direction d'injection. En prélevant des barreaux en différents endroits, nous avons obtenu de fortes variations de comportement à la rupture qui illustrent clairement l'importance de l'orientation cristalline pour le renforcement. En particulier, les essais réalisés sur les barreaux PARA et PERP découpés au centre des plaques montrent qu'une même dispersion de particules a des effets très différents selon que la direction d'impact est parallèle ou perpendiculaire à l'axe des chaînes: pour les deux systèmes renforcés par SBM et EPRm, la rupture est ductile lorsque l'impact est perpendiculaire à l'axe des chaînes tandis qu'elle devient fragile dans le cas contraire.

Un tel effet de l'orientation cristalline provient probablement de deux phénomènes. Tout d'abord, l'orientation cristalline est déterminante pour les mécanismes de déformation plastique qui sont basés sur le glissement des chaînes dans les lamelles cristallines. Ces mécanismes de glissement sont plus ou moins facilement activés selon les orientations relatives des lamelles cristallines et de la direction de sollicitation. Par exemple, des expériences réalisées sur des échantillons très orientés de PA6[150] ou de HDPE[151] montrent que le seuil de plasticité en traction varie de plusieurs dizaines de MPa selon la direction de traction. Par conséquent, dans les systèmes renforcés, la dissipation d'énergie et la ductilité qui résultent de la déformation plastique de la matrice sont sensibles à la direction de sollicitation. Cet effet de l'orientation cristalline sur le renforcement a pu être mis en évidence par les travaux de van Dommelen et al.[152] sur des modèles de polymères semi-cristallins renforcés. Ces simulations montrent qu'une orientation globale de la matrice permet une déformation plastique très étendue lorsque le système est soumis à une traction parallèlement à la direction des chaînes. En revanche, cette amélioration de la ductilité se fait au détriment des autres directions de sollicitation. En particulier, la déformation plastique est moins étendue pour une traction perpendiculaire à l'axe des chaînes.

De la même façon, l'orientation cristalline est déterminante pour les mécanismes de rupture fragile qui sont basés sur l'ouverture et la coalescence de microfissures. Le détail de ces mécanismes n'est pas encore clairement déterminé toutefois les expériences de Kuksenko et Tamuzs[153] sur plusieurs polymères semi-cristallins et de Bartczak et al.[131] sur des échantillons de iPP fortement orientés montrent clairement que la propagation d'une fissure

fragile est influencée par l'orientation de l'organisation cristalline. Ainsi, l'anisotropie cristalline entraîne une anisotropie mécanique de la matrice suffisante pour avoir des répercussions sur les mécanismes de renforcement. Dans le chapitre suivant, nous proposons une description du renforcement prenant en compte la compétition entre les mécanismes de déformation plastique et de rupture fragile. Dans ce modèle, il est possible d'estimer simplement les effets de l'orientation en introduisant une anisotropie dans l'un ou les deux de ces mécanismes au travers des valeurs du seuil de plasticité, σ_Y, ou des caractéristiques de la rupture fragile que sont la contrainte σ_B et la concentration de microfissures ρ^* à la rupture.

La sensibilité à l'orientation observée ici est d'autant plus remarquable que les échantillons étudiés restent faiblement orientés comparé aux fibres par exemple qui présentent une orientation quasi-parfaite et une anisotropie mécanique très prononcée. Cependant, il faut noter que le degré d'orientation estimé à partir des rayons X correspond à une valeur moyenne mesurée sur toute l'épaisseur du barreau. Il est sans doute plus pertinent d'étudier les effets de l'orientation cristalline à des échelles comparables à celles des mécanismes du renforcement, c'est à dire aux dimensions caractéristiques des dispersions (~ 1 µm). Dans ce cas, les observations MET présentées dans la première partie de ce chapitre nous montrent que l'orientation de la zone intermédiaire s'étend sur des distances très supérieures aux dimensions des dispersions. Localement, le comportement mécanique des ligaments interparticulaires serait donc proche de celui des fibres et par conséquent très sensible à la direction de sollicitation.

Au vue de ces considérations, nous pouvons justifier les variations de résistance à la rupture observées en différents endroits des plaques en terme d'orientation cristalline. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du seuil d'injection, les essais de choc montrent que l'efficacité du renforcement diminue et les rayons X indiquent qu'une orientation induite par les écoulements s'accentue. Cette baisse de la résistance à la rupture pourrait alors provenir de l'orientation de plus en plus prononcée des ligaments de matrice, les chaînes étant plus fortement orientées parallèlement à la direction d'impact pour les barreaux prélevés loin du seuil d'injection. Cet effet n'a été mis en évidence qu'avec les barreaux PERP c'est-à-dire pour une direction d'impact parallèle à l'orientation préférentielle des chaînes. Des résultats pour des impacts perpendiculaires à cette orientation manquent pour compléter cette étude. Toutefois, l'image proposée suggère que l'effet contraire serait obtenu: la résistance à la rupture dans la direction perpendiculaire à l'orientation des chaînes devrait augmenter au fur

et à mesure que l'on s'éloigne du seuil d'injection, c'est-à-dire au fur et à mesure que l'orientation s'accentue.

Un autre aspect important de ces résultats est la différence d'orientation observée entre le polyamide-12 pur et renforcé. Les barreaux de polyamide-12 pur sont faiblement orientés et ne présentent pas une sensibilité très prononcée à la direction d'impact. En revanche, les systèmes renforcés présentent des degrés d'orientation et une anisotropie de comportement nettement plus élevés. Comme nous l'avons indiqué précédemment, cette accentuation de l'orientation cristalline pourrait provenir de la modification des écoulements au voisinage des particules. Ce phénomène implique alors que le renforcement est lui-même en partie responsable de son anisotropie. D'un point de vue pratique, ces considérations ont des conséquences importantes puisqu'elle suggèrent que le renforcement doit être adapté à la forme des pièces et aux probables directions d'impact. Plus généralement, l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre et dans le chapitre précédent montre qu'il est essentiel de prendre en compte l'organisation cristalline et donc les conditions de mise en forme pour concevoir des systèmes renforcés. Réciproquement, il pourrait être envisagé d'adapter les conditions de mise en forme pour obtenir des renforcements efficaces. Par exemple, les effets positifs de l'orientation pourraient être mis à profit en choisissant des conditions d'injection qui favorisent l'écoulement des chaînes parallèlement aux directions probables d'impact tandis que les effets négatifs pourraient être atténués en appliquant des recuits ou en choisissant des conditions moins sévères permettant une cristallisation plus isotrope des chaînes.

Références

129 Perkins, W.G. Polymer toughness and impact resistance *Polym. Eng. Sci.* **39**, 2445-2460 (1999).

130 Wright, D.G.M., Dunk, R., Bouvart, D. & Autran, M. The effect of crystallinity on the properties of injection moulded polypropylene and polyacetal *Polymer* **29**, 793-796 (1988)

131 Bartczak, Z., Morawiec, J. & Galeski, A. Deformation of high density polyethylene produced by rolling with side constraints. II. Mechanical properties of oriented bars *J. Appl.Polym. Sci.* **86**, 1405-1412 (2002).

132 Ito, M., Mizuochi, K. & Kanamoto, T. Effect of crystalline forms on the deformation behaviour of nylon 6 *Polymer* **39** 4593-4598 (1998).

133 Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles *Polymer* **40**, 2347-2365 (1999).

134 Schrauwen, B.A.G., Govaert, L.E., Peters, G.W.M. & Meijer, H.E.H. The influence of flow-induced crystallization on the impact toughness of high-density polyethylene *Macromol. Symp.* **185**, 89-102 (2002).

135 Katti, S.S. & Shultz, J.M. *Polym. Eng. Sci.* **22**, 1001- (1982).

136 Agassant, J-F., Avenas, P., Sergent, J-P., Vergnes, B. & Vincent, M. *in* La mise en forme des matières plastiques , Chapitre 3, *Lavoisier Tec&Doc*, Paris (1996).

137 Elmoumni, A., Winter, H.H., Waddon, A.J. & Fruitwala, H. Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization *Macromol.* **36**, 6453-6461 (2003).

138 Peters, G.W.M., Swartjes, F.H.M. & Meijer H.E.H. A recoverable strain-based model for flow-induced crystallization *Macromol. Symp.* **185**, 277-292 (2002).

139 Kornfield, J.A., Kumaraswamy, G. & Issaian, A.M. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization *Ind. & Eng. Chem. Research* **41**, 6383-6392 (2002).

140 Haudin, J.M., Duplay, C., Monasse, B. & Costa, J-L Shear-induced crystallization of polypropylene. *Macromol. Symp.* **185**, 119-133 (2002).

141 Keller, A. & Kolnaar, H.W.H. in Processing of polymers (ed Meijer, H.E.H.) *Materials science and technology* (eds Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J.) **18**, 191-266 (1997).

142 Coyle, D.J., Blake, J.W. & Macosko, C.W. The kinematics of fountain flow in mold-filling *AICHE J.* **33**, 1168-1177 (1987).

143 Hemsley, D.A. *in* Applied Polymer Light Microscopy, Chapter 2, Hemsley ed., *Elsevier*, Cambridge (1989).

144 Murthy, N.S., Bray, R.G., Correale, S.T. & Moore, R.A.F. Drawing and annealing of nylon-6 fibres *Polymer* **36**, 3863-3873 (1995).

145 Murhty, S.N., Kagan, V.A. & Bray, R.G. Effect of melt temperature and skin-core morphology on the mechanical performance of nylon 6 *Polym. Eng. Sci.* **42**, 940-950 (2002).

146 Harry, P.G. & Marshall, G.P. Use of instrumented impact testing to characterize failure in pressure pipe grades of MDPE and HDPE *Materials testing*

147 Broek, D. *in* Elementary engineering fracture mechanics, chapter 4, 3rd ed., *Martinus Nijhoff Pub.*, La Hague (1983)

148 Cojazzi, G., Fichera, A., Garbuglio, C., Malta, V. & Zannetti, R. The crystal structure of polyleuryllactam (Nylon 12) *Die Makromol. Chem.* **168**, 289-301 (1973).

149 Hermans, P.H. Physics and chemistry of cellulose fibres *Elsevier*, Amsterdam, 214- (1949).

150 Lin, L. & Argon, A.S. Deformation resistance in oriented nylon 6 *Macromolecules* **25**, 4011-4024 (1992).

151 Bartczak, Z., Argon, A.S. & Cohen, R.E. Deformation mechanisms and plastic resistance in single crystal textured high-density polyethylene *Macromolecules* **25**, 5036-5053 (1992).

152 van Dommelen J.A.W., Brekelmans W.A.M. et Baaijens F.P.T. Multiscale modeling of particle-modified polyethylene *Journal of Materials Science*, **38**, 4393-4405 (2003).

153 Kuksenko V.S. & Tamuzs V.P. Fracture micromechanics of polymer materials (ed. Sih G.C.) *Martinus Nijhoff Publishers*, 61-163 (1981).

Chapitre 7

Modélisation du renforcement

Les résultats des chapitres 5 et 6 montrent que l'organisation cristalline est un élément essentiel à prendre en compte pour comprendre et décrire le renforcement des polymères semi-cristallins. En outre, les observations MET présentées dans ces chapitres questionnent fortement le modèle des couches orientées proposé jusqu'alors pour expliquer l'existence d'une distance interparticulaire critique caractéristique du renforcement.

Dans ce dernier chapitre, nous proposons une description du renforcement s'appuyant sur les mécanismes de déformation plastique et de fracture fragile des polymères semi-cristallins. Cette description permet d'expliquer l'existence d'une distance interparticulaire critique caractérisant la transition ductile-fragile des systèmes renforcés et elle-même fortement conditionnée par l'organisation cristalline de la matrice. En particulier, nous montrons que cette distance critique dépend significativement de la taille des particules, de la température ou encore de l'orientation de la matrice. La comparaison avec plusieurs données de la littérature montre que ces prédictions semblent quantitativement pertinentes et permettent de mieux comprendre le comportement de nos systèmes de polyamide-12 renforcés.

A model for the toughening of semi-crystalline polymers

Laurent Corté, Ludwik Leibler

Matière Molle et Chimie, Ecole Supérieure de Physique Chimie Industrielle (UMR ESPCI-CNRS 167), 10 rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 05, France

Introduction

Dispersing small (sub)micronic particles can remarkably change the fracture of semi-crystalline polymers from brittle to ductile. It has been demonstrated both experimentally and theoretically that this toughening effect arises from the formation of voids in or around the particles which in turn triggers the extensive plastic deformation of the semi-crystalline matrix before a brittle crack propagates.[154-156] Such technique is widely used in today's polymer industry and has stimulated abundant research efforts. Still, predicting whether a given particle dispersion can induce ductility or not is a delicate and challenging problem.

Numerous studies initiated by the seminal work of Wu[157] have shown that toughening is intimately related to the matrix confinement commonly characterized by the average matrix ligament thickness, L, also referred to as the average interparticle distance.[158-161] It seems that a minimum ligament thickness, L_c, is necessary to obtain ductility and it has been suggested that this critical length is a matrix property independent of the size and nature of the particles. The physical origin of such critical length is still not clearly determined. Mechanical models based on stress field considerations can capture how the presence of particles facilitate the plastic deformation of the matrix but inevitably fail to predict the existence of a critical length in toughening.[162,163]

A microscopic model proposed by Muratoglu et al.[164] first introduced the idea that the critical ligament thickness corresponds to a characteristic length of the matrix crystalline organization. Stimulated by preliminary studies on thin films,[165] the authors suggested that the matrix crystallization is nucleated at the particle surface so that particles are wrapped with radially oriented layers which thickness is a characteristic property of the polymer matrix. A ductile behaviour would then be achieved in the systems where the ligament thickness is smaller than twice the thickness of the oriented layers. In that case, the oriented layers percolate through the whole material and due to their strong anisotropy, they provide a path

where plastic deformation can easily propagate. However, this picture is questioned by several experimental results. In particular, our recent microscopic observations showing the local arrangement of crystalline lamellae in toughened polyamide-12 suggest that the crystalline organization of the matrix does not form oriented layers but is strongly determined by the local flows and thermal history undergone during processing.[166] More generally, the percolation of the oriented layers should be a definitive property of a toughened system once it has been processed. Hence, it cannot explain why a toughened system that is ductile at a given temperature becomes brittle when temperature is lowered unless the properties of oriented layers change dramatically with temperature.

Here, we propose an alternative description of toughening that relates the desirable matrix confinement by particles to the neat fracture properties of the matrix and explains the temperature dependence of the brittle-to-ductile transition in terms of plastic deformation properties of the matrix. In this picture, we take into account the existence of two possible deformation mechanisms of the matrix: the plastic deformation by shear yielding leading to a ductile failure and the opening and catastrophic coalescence of microcracks which correspond to a brittle fracture. This latter mechanism has been rather disregarded in previous approaches to toughening of semi-crystalline polymers. Yet, several experimental studies based on acoustic measurements[167], fractography[168] or X-ray diffraction[169,170] have shown that the deformation of semi-crystalline polymers is accompanied by the opening of numerous submicronic or micronic cracks that eventually coalesce in avalanche when their concentration reaches a critical value. The brittle fracture that results from this mechanism can be avoided if the plastic deformation mechanism corresponding to chain slippage in the crystalline lamellae releases the stored elastic stress that governs the opening of microcracks. Both brittle fracture and plastic deformation are intimately related to the crystalline organization of the matrix and depend differently on the loading conditions. With a simple description of these mechanisms which, in first approximation, does not account for disorder or stress field overlap between particles, we show that it is possible to encounter for various characteristics of toughening and find guides that should help designing appropriate toughened systems taking into account the dispersion size, the processing conditions as well as the potential loadings.

This paper is organized as follows. In the model section, we firstly describe the behaviour of the pure semi-crystalline matrix and introduce the quantities that we will use to

understand toughening. Then we consider a toughened system where particles are dispersed into this semi-crystalline matrix. We distinguish several situations and propose that a critical ligament thickness characterizing the onset of ductility arises from the competition between microcrack opening and plastic deformation. In the second section, this vision is applied to experimental systems described in the literature and reveals some predictions about the effect of temperature, particle size or crystalline orientation of the matrix on the ductile-to-brittle transition.

Model

Behaviour of the pure semi-crystalline matrix.

Consider first a semi-crystalline polymer containing no particles. By nature, it is a highly heterogenous material formed by the incomplete crystallization of polymer chains that assemble into crystalline lamellae and amorphous regions. The dimensions, orientation and molecular structure of this crystalline organization are in turn strongly determined by the thermomechanical history and processing conditions. Due to their complex macromolecular structure, such materials can deform in various ways and we consider here the case when two mechanisms can occur: the opening and coalescence of (sub)microcracks in the amorphous regions and the plastic deformation by shear yielding. These two processes are known to be the main deformation mechanisms in semi-crystalline polymers and particularly in polyamides even though other mechanisms such as crazing have also been reported.

Let us describe briefly both processes and characterize the fracture behaviour of the pure semi-crystalline polymer matrix before studying toughening itself. As regards the brittle behaviour, there has been many experimental evidence that the brittle fracture corresponds to a catastrophic coalescence of submicronic cracks that open in poorly adhesive amorphous regions. The present work has been strongly motivated by seminal experiments by Kuksenko and Tamusz[169] (KT) showing that the brittle fracture is the result of a volumic process where a great number of microcracks accumulates in the specimen long before its final rupture. Eventually, fracture occurs when these microcracks coalesce in avalanche at some critical concentration ρ^* which is in turn related to a critical distance between microcracks ξ^* given by:

$$\xi^* = \rho^{*-\frac{1}{3}} \tag{7.1}$$

The existence of such a critical length in brittle fracture has been reported in numerous ways. For instance, studies of fracture surfaces[168] show that a change in the roughness exponent occurs at some characteristic length. More specifically for semi-crystalline polymers, X-ray observations by KT also showed that for a given specimen, the sizes of the submicronic cracks in the direction normal to the main tensile stress axes are relatively stable but vary greatly with the dimensions, orientation and molecular structure of the crystalline organization and thus with the processing conditions. For instance, the transverse size of microcracks in a non-oriented polyamide-6 is about 0.5 µm while it is only 10 nm in an oriented sample obtained after drawing to a ratio of 4.5. The molecular origin of this microcrack formation is still not clearly determined and KT suggested for instance that it is related to the cission of tie chains in the amorphous layers which link the crystalline lamellae. These considerations although of great interest for the understanding and control of fracture and toughening in semi-crystalline polymers would bring us too far away from our main concern and we will admit this phenomenon in the following.

KT pointed out that the rupture concentration of microcracks, ρ^*, at which a brittle fracture propagates is itself greatly conditioned by the microcrack size but that the mean distance at rupture, ξ^*, between these microcracks is always comparable to the size of the cracks. This essential observation strongly suggests that brittle fracture is linked to the interaction and coalescence of microcracks. Each time a microcrack opens, the stress is released above and below its faces and intensified at its tip. As a result, each microcrack interacts with its neighbours and locally affects the probable opening of other microcracks. In particular, when collinear microcracks are close enough, they grow towards each other and coalesce. In elastic bodies, it can be shown that the critical distance for such coalescence is about twice the size of the cracks.[171] More generally, scaling laws suggest that the coalescence distance should be of the order of the crack sizes since the stress field concentrations generated by cracks extend on distances commensurable with the crack size.

The opening of microcracks may be driven by a combination of normal, shear and static stresses. In the following, we assume that tensile normal stress is the main driving stress for microcrack opening which writes:

$$\mathrm{Max}(\sigma_i) = \sigma_B \qquad i \in \{1,2,3\} \tag{7.2}$$

where σ_i are the normal stresses along the axis 1, 2 and 3 and σ_B is the critical stress at which brittle fracture occurs, *i.e.* ρ^* is reached. Choosing a description based on hydrostatic stress

would lead to similar conclusions and we will examine this case further below. From the description given above, it appears that σ_B is strongly dependent on the nature and crystalline organization of the polymer and thus on its processing history.

When chain mobility is sufficiently high, chain displacements can take place in the crystals. As opposed to the brittle fracture mechanism, this shear yielding process characterizes the ductile failure. It is usually activated when shear stresses reach a critical value that allows chains to slip along each other. As a consequence, it strongly depends on the characteristics of the crystalline lamellae such as their thickness, orientation and perfection. As chain slip along each other, the initial crystalline organization is progressively destroyed and reforms into highly elongated fibrils which eventually break at some critical draw ratio. In the following, we are principally concerned by the onset of such plastic deformation which can be described with a Tresca criterion as follows:

$$\mathrm{Max}\left(\left|\sigma_i - \sigma_j\right|\right) = \sigma_Y \qquad i, j \in \{1,2,3\} \tag{7.3}$$

where σ_Y is the macroscopic tensile yield stress. Other criteria have been proposed that describe more precisely the yield behavior of semi-crystalline polymers[172] but such rigorous description is not necessary for the present considerations. Unlike brittle failure, shear yielding is associated with the mobility of the chains and therefore exhibits a strong sensitivity to temperature or strain rate. Later in the model, we will take this dependence into account to predict the temperature of ductile-to-brittle transition in toughened systems.

The important aspect that is reflected by these descriptions is that both processes depend very differently on temperature, strain rate or loading geometry. Hence, depending on these loading conditions, one of the deformation mechanisms prevails and determine whether the fracture will be brittle or ductile. Let us consider some dilative triaxial loadings where a maximum tensile stress σ_1 is applied along axis 1. This is for instance the typical stress state that occurs in front of the notch of an impact test specimen. For sake of simplicity, we suppose that the loading is axisymmetric along axis 1 so that σ_2 and σ_3 are equal. We introduce a positive coefficient α strictly smaller than unity defined by:

$$\alpha = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{\sigma_3}{\sigma_1} \tag{7.4}$$

Under such type of loading, (7.2) indicates that the brittle fracture is triggered if:

$$\sigma_1 = \sigma_B \tag{7.5}$$

The onset of plastic deformation given by relation (7.3) is written:

$$(1-\alpha)\sigma_1 = \sigma_Y \tag{7.6}$$

A ductile behaviour is obtained if plastic deformation is initiated before a brittle crack propagates. This condition is then written by comparing (7.5) and (7.6) as follows:

$$\sigma_Y < (1-\alpha)\sigma_B \tag{7.7}$$

In a large range of usual temperatures and strain rates, measured values of σ_Y and σ_B in semi-crystalline polymers such as polyamides or polyolefins satisfy: $\sigma_Y < \sigma_B$. Accordingly, experiments show that semi-crystalline polymers are ductile under uniaxial loadings ($\alpha = 0$). However, they exhibit a well-known sensitivity to triaxial loadings ($0 < \alpha < 1$) and become brittle when a notch is introduced in the specimen. This typical behaviour of semi-crystalline polymers can then be expressed in terms of equation (7.7) by saying that there is a range of loading conditions for which :

$$(1-\alpha)\sigma_B < \sigma_Y < \sigma_B \tag{7.8}$$

Toughening as we understand it here, consists in inducing a ductile behaviour in these very conditions where the pure semi-crystalline polymer is brittle. In the following, we examine how this can be achieved by dispersing particles into the polymer matrix.

Behaviour of toughened systems.

We now consider a toughened system where a volume fraction Φ of (sub)micronic particles is dispersed into the semi-crystalline polymer described previously. We assume that particles are spherical and all have the same diameter d as illustrated in Figure 105. Using the definition proposed by Wu[157], the degree of confinement of the polymer matrix that is achieved with such a dispersion can be characterized by an average ligament thickness, L_0, that corresponds to the surface-to-surface distance between neighboured particles. It is related to the volume fraction, Φ, and to the particle diameter, d, through the relation:

$$L_0 = d\left[\left(\frac{\beta\pi}{6\Phi}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right] \tag{7.9}$$

where β is a coefficient close to unity that characterizes the packing symmetry of the particles.

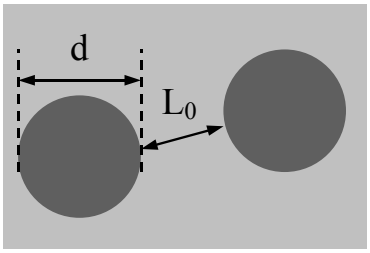


Figure 105: *Characteristic dimensions d and L_0 of a particle dispersion in a toughened semi-crystalline polymer containing a volume fraction Φ of particles.*

Let us examine the deformation behaviour of this toughened system under the dilative triaxial loading described before. This loading is depicted in Figure 106. At high temperatures, low strain rates or small degrees of triaxiality, the pure semi-crystalline polymer is already ductile. Shear yielding mechanisms are easily activated releasing all the stored elastic stress and preventing the opening of microcracks. Toughening as it is defined here has no meaning in these conditions. In the following, we consider the situations of interest described by equation (7.8) for which the pure semi-crystalline polymer is brittle.

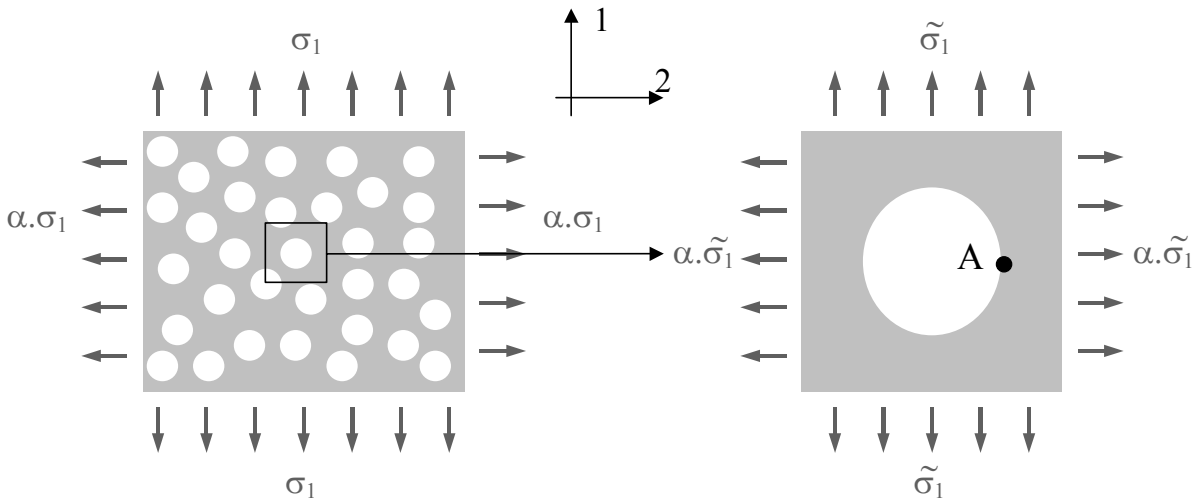


Figure 106: *Schematic representation of a toughened system submitted to an axisymmetric dilative loading with a maximum tensile stress along axis 1.($0 \leq \alpha < 1$)*

It has been shown that the formation of voids in or around the particles is a key-mechanism for toughening. We assume here that it is not a limiting factor and that the

particles have been designed to form these voids. In particular, we suppose that the cavitation or decohesion is obtained at much lower stresses than brittle fracture or shear yielding. Consequently, particles can be treated as voids and the toughened system can be regarded as a porous materials filled with a volume fraction Φ of small (sub)micronic voids of diameter d. This void formation is necessary for toughening in that it greatly modifies the way stresses are distributed in the polymer matrix. First of all, it reduces the surface area that effectively supports the load. Using simple geometrical considerations, the stress can be renormalized and the effective normal stresses that apply to the matrix should verify:

$$\tilde{\sigma}_1 \sim \Phi^{-\frac{2}{3}} \sigma_1 \quad \text{and} \quad \tilde{\sigma}_2 \sim \tilde{\sigma}_3 \sim \Phi^{-\frac{2}{3}} \alpha\sigma_1 \tag{7.10}$$

In these expressions, we have omitted the prefactors that should account for the non uniform dispersion of the particles and from here, we will essentially use the effective stress field, $\tilde{\sigma}$, that gives an estimation of the remote load seen by the matrix around each particle. Locally however, the stress distribution is not uniform. Near the particle surface, normal stresses are amplified in the direction tangential to the surface while they are released in the direction perpendicular to it. In particular, since the remote tensile stress is maximum along axis 1, the highest stress concentration happens in the vicinity of the particle equator. The stress field in point A illustrated in Figure 106 is approximately given by:

$$\sigma_1(A) = K_T\, \tilde{\sigma}_1 \quad \text{and} \quad \sigma_2(A) = 0 \tag{7.11}$$

where the factor K_T corresponds to a stress concentration factor greater than unity which is equal to 3 in the case of an isolated sphere submitted to remote loading in a linearly elastic infinite body. It may vary for instance with the aspect ratio or with the cavitation mechanisms of the particles.

Due to this new stress distribution, plastic deformation will most likely occur near the particle equator. By combining (7.3) and (7.11), the onset of such plastic deformation occurs for a remote tensile stress $\tilde{\sigma}_1^{\,Y}$ given by:

$$\tilde{\sigma}_1^{\,Y} = \frac{\sigma_Y}{K_T} \tag{7.12}$$

On the other hand, a brittle fracture is achieved if the concentration of microcracks in the elastically deformed matrix reaches the rupture value, ρ^*. In first approximation, we assume that this rupture concentration is obtained for the same tensile stress, σ_B, as that of the pure

matrix. In other words, brittle fracture should occur when the remote stress, $\tilde{\sigma}_1$, applied to the elastic matrix attains the brittle stress σ_B.

As the load increases progressively from none up to fracture, several cases can be envisaged. In a first extreme situation, the catastrophic coalescence of microcracks occurs before any plastic deformation is initiated around the particles. As a result, a brittle crack propagates through the specimen and toughening is inefficient. From the previous considerations, this situation is obtained if $\tilde{\sigma}_1$ reaches σ_B before $\tilde{\sigma}_1^{Y}$ which writes:

$$K_T\ \sigma_B < \sigma_Y \tag{7.13}$$

This relation is clearly in contradiction with relation (7.8) which expresses that the semi-crystalline polymer should be ductile under uniaxial loading. This suggests that such extreme case should not exist in most toughened semi-crystalline polymers except maybe at very low temperature or very high strain rate for which the semi-crystalline polymer is no longer ductile under uniaxial loading and relation (7.13) can be satisfied. In other cases, plastic deformation should always be initiated before the probable brittle fracture.

As a result, the load increase is accompanied by the simultaneous growth of plastic regions around the particles and opening of microcracks in the elastically deformed regions. The growth of these plastic regions implies in turn a thinning of the matrix ligament which has not been deformed plastically as illustrated in Figure 107. It is important to notice here that the thinning of the elastic regions which actually supports most of the load must be taken into account in order to have a self-consistent description. This requirement is implicitly achieved here through the normalization described in (7.10) by including the volume fraction of plastic regions into the volume fraction of voids Φ.

As shown on Figure 107, the thickness of the elastic ligament L is roughly given by:

$$L(\tilde{\sigma}_1) = L_0 - 2r_Y(\tilde{\sigma}_1) \tag{7.14}$$

where r_Y is the size of the plastic region surrounding the particles. In the elastic matrix, the stress fields around the particles decrease with the distance from the particle equator as $1/\sqrt{r}$. Hence, in the case of a linearly elastic and perfectly plastic body, the value of r_Y for a given remote load $\tilde{\sigma}_1$ is approximately given by:

$$r_Y(\tilde{\sigma}_1) = \frac{d}{2}\left(\frac{K_T\tilde{\sigma}_1}{\sigma_Y}\right)^2 \tag{7.15}$$

Substituting (7.15) into (7.14) gives the thickness of the elastic ligament and thus the state of confinement of the matrix at any given stress $\tilde{\sigma}_1$ as follows:

$$L(\tilde{\sigma}_1) = L_0 - d\left(\frac{K_T\tilde{\sigma}_1}{\sigma_Y}\right)^2 \tag{7.16}$$

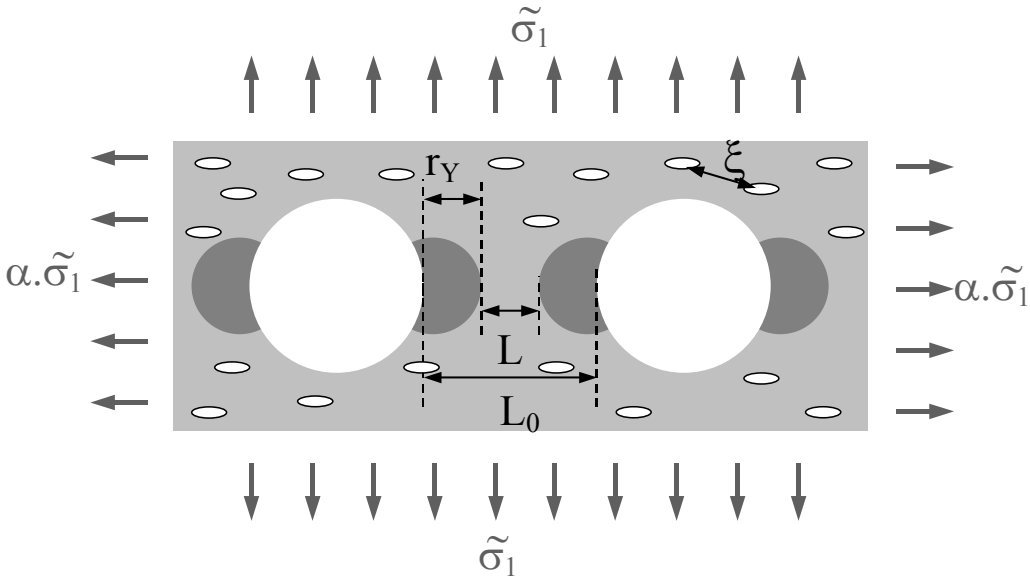


Figure 107: *Growth of plastic regions around particles and thinning of the elastic ligament. Microcracks open in the elastic matrix as the size of the plastic regions increases.*

Relation (7.16) suggests a new extreme case as opposed to the previous one. It corresponds to situations when the plastic regions propagate through the whole matrix ligaments before the rupture concentration ρ* is reached in the elastic matrix. In that case, a ductile behaviour is obtained and toughening is successfully achieved. This extreme case is attained if the condition $L(\tilde{\sigma}_1) = 0$ is satisfied before $\tilde{\sigma}_1 = \sigma_B$ which writes:

$$\sigma_Y < K_T\sigma_B\left(\frac{d}{L_0}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{7.17}$$

When compared to the left hand-side part of relation (7.8), it appears that this second extreme case does not happen for all the particle dispersions and loading geometries. In particular,

combining (7.8), (7.9) and (7.17) shows that this case does not occur if the particle volume fraction, Φ, verifies:

$$\Phi < \frac{\beta\pi}{6}\left[\left(\frac{K_T}{1-\alpha}\right)^2 + 1\right]^{-3} \tag{7.18}$$

In other words, the matrix ligament cannot be completely plasticized if the volume fraction of particles is lower than some critical value that depends on the particle packing (β), particle shape (K_T) and on the stress triaxiality (α). However, choosing typical values: $\beta = 1$, $K_T = 3$ and $\alpha = 0$ (uniaxial loading) gives some unrealistic values for this critical volume fraction (0.05%) suggesting that this regime should always be attainable with usual particle dispersions satisfying (7.17).

The brittle-to-ductile transition appears between the extreme cases *i.e.* when the brittle stress σ_B is attained while the plastic regions have not grown through the whole matrix ligaments. At this very moment, the thickness of the elastic ligament is then given from (7.16) by $L(\sigma_B)$, the rupture concentration in microcracks ρ^* is reached in the elastic matrix and the mean distance between microcracks ξ^* is the critical distance for coalescence. We propose that two intermediate situations must be distinguished depending on the relative values of $L(\sigma_B)$ and ξ^*:

- $L(\sigma_B) > \xi^*$: the confinement by plastic regions is not sufficient to have an effect on the catastrophic coalescence of microcracks and a brittle failure occurs. Interestingly here, though toughening is not achieved in its classical sense, the plastic deformation and the particles might have generated some significant energy dissipation that could possibly be measured experimentally.

- $L(\sigma_B) < \xi^*$: the size of the ligament is comparable to the coalescence distance between microcracks. The interactions between the microcracks are significantly modified and shielded by plastic regions. As a result, the coalescence of the microcracks is inhibited and a higher microcrack concentration would be required in order to induce the catastrophic avalanche coalescence through the specimen. However, the plastic regions grow as σ^2 as shown in (7.15) whereas experimental observations suggest that the microcrack concentration varies rather linearly with the stress so that the average distance ξ between microcracks decreases as:

$$\xi \sim \sigma^{-\frac{1}{3}} \tag{7.19}$$

As a consequence, we would expect that the possibility of a catastrophic coalescence of microcracks is completely suppressed as soon as the elastic ligament thickness reaches ξ^* because plastic regions grows much faster than the distance between microcracks. In that situation, the particle dispersion manages to prevent brittle fracture and induces a ductile behaviour.

Finally, a brittle-to-ductile transition occurs at the crossover between these two intermediate cases when $L(\sigma_B) = \xi^*$. From (7.16) it appears that toughening is successfully achieved if the initial ligament thickness L_0 is smaller than a critical confinement length L_c given by:

$$L_c = \xi^* + d\left(\frac{C\sigma_B}{\sigma_Y}\right)^2 \tag{7.20}$$

Here, we have replaced the concentration factor K_T by a coefficient C which should more accurately account for the various approximation we have made. In particular, this factor C should depend on the ability of particles to release the stress and on the criterion for brittle stress. For instance, choosing a criterion based on the hydrostatic stress for the brittle fracture would have yielded a factor $C = (1+2\alpha).K_T/3$.

Equation (7.20) has interesting practical implications. For example, it shows that the concentration needed for toughening Φ_c varies with the particle size d as follows:

$$\Phi_c = \frac{\beta\pi}{6}\left(1 + \frac{\xi^*}{d} + \left(\frac{C\sigma_B}{\sigma_Y}\right)^2\right)^{-3} \tag{7.21}$$

Figure 108 shows the typical evolution obtained with values determined from Wu's data[157] on toughened polyamide-66. On the same graph, we plotted the predicted dependence that one would obtain with a transcrystalline layer picture for which the critical ligament thickness, L_c, is considered to be constant. This latter dependence is calculated from equation (7.9) taking a value of 300 nm for L_c. Both dependences on particle size are similar but the quantative predictions are significantly different: ductility is more difficult to achieve according to the transcrystalline layer model. In the transcrystalline layer picture, a brittle behavior is achieved

as long as there is some brittle isotropic matrix within the ligaments. On the contrary, the present model considers that plastic regions can prevent the catastrophic coalescence of microcracks and inhibit a brittle fracture before the whole ligaments are deformed plastically. Hence, for a given particle size, the distance between particles can be larger than predicted with the transcrystalline image and the brittle-to-ductile transition is shifted towards lower volume fractions.

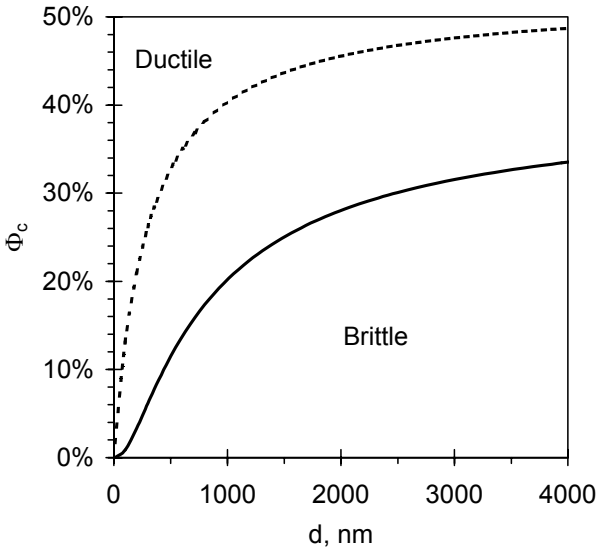


Figure 108: *Typical predictions of the critical volume fraction at the brittle-to-ductile transition as a function of the particle size for polyamide-66 matrix: Full line is obtained with the present model (σ_Y = 100 MPa , σ_B = 300 MPa, C = 0.1, ξ* = 285 nm) and dashed line corresponds to the model of oriented layers (L* = 300 nm)*

Formula (7.20) also captures a possible dependence on the test temperature and thermomechanical history through the yield stress of the matrix, σ_Y. Figure 109 illustrates the typical temperature dependence that we expect from a simple Eyring picture of yield given by:

$$\sigma_Y = \frac{\Delta H}{\upsilon} + \frac{RT}{\upsilon}\ln\left(\frac{2\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right) \tag{7.22}$$

where R is the ideal gas constant (8.31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$), ν is a characteristic volume, ΔH is an activation energy and $\dot{\varepsilon}_0$ a characteristic strain rate. The predicted temperature of brittle-to-ductile transition, T_{DB}, is plotted as a function of particle size, d, (Figure 109a) or volume fraction, Φ (Figure 109b). These relations are expressed by the following equation:

$$T_{DB} = \frac{1}{\ln\left(2\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0\right)}\left[\frac{\upsilon C\sigma_B}{R}\left(\left(\frac{\beta\pi}{6\Phi}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 - \frac{\xi^*}{d}\right)^{-\frac{1}{2}} - \frac{\Delta H}{R}\right] \tag{7.23}$$

Both graphs show a sharp dependence of the temperature of brittle-to-ductile transition on the particle size or volume fraction.

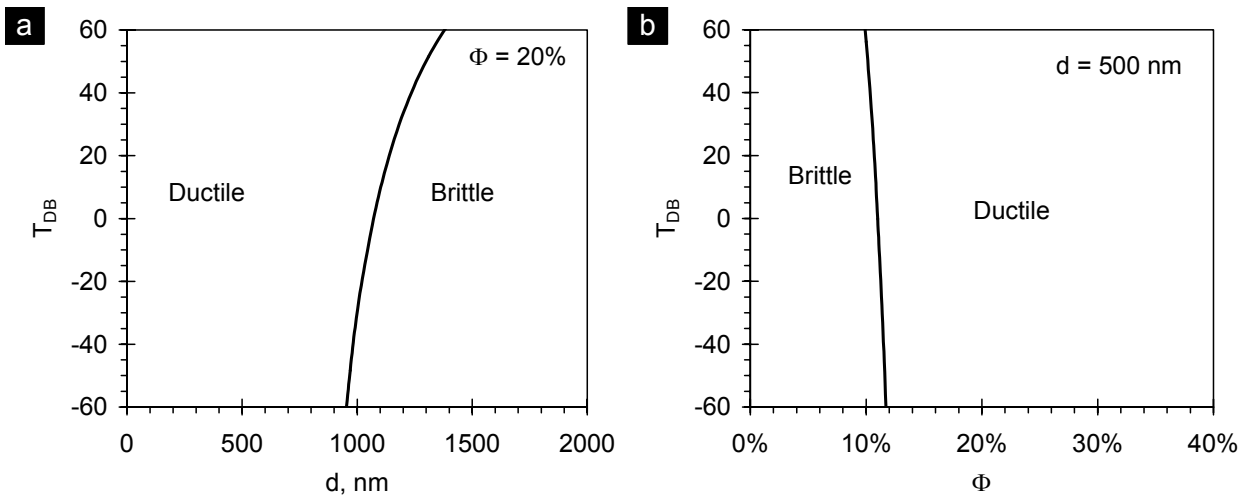


Figure 109: *Typical predictions of the ductile to brittle transition temperature, T_{DB}, as a function of the particle size d for Φ = 20% (**a**) or as a function of the critical volume fraction Φ for d = 500 nm (**b**) in the case of a polyamide-66 matrix: (σ_Y = 100 MPa , σ_B = 300 MPa, C = 0.12, ξ^* = 285 nm)*

Eventually, the effects related to the crystalline organization and thus to processing may also be described by equation (7.20) through the values of the yield stress σ_Y and of the coalescence length ξ^*. For instance, we could account for the crystalline anisotropy by choosing different values of yield stress σ_Y which varies depending on the relative directions of solicitation and of crystalline orientation. This effect is illustrated in Figure 110 where we have plotted the critical volume fraction Φ_c as a function of d for two different values of σ_Y (70 and 100 MPa) and show that the brittle-to-ductile transition is significantly shifted.

In the section below, we apply these considerations to some experimental data from the literature and see how this rather simple description fits the reality.

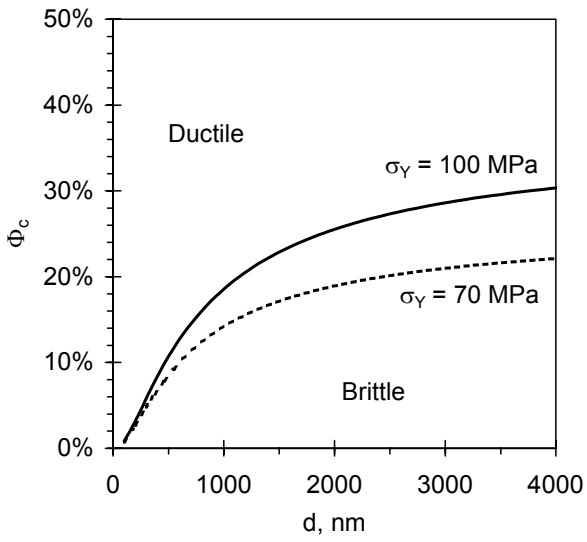


Figure 110: *Typical predictions of the effect of crystalline orientation. The critical volume fraction Φ_c at the brittle-to-ductile transition is plotted as a function of the particle size d for polyamide-66 matrix for two different values of σ_Y: full line (σ_Y = 100 MPa) and dashed line (σ_Y = 70 MPa). Other parameters are: (σ_B = 300 MPa, C = 0.1, ξ^* = 285 nm)*

Comparison with experimental data

In the following, we examine more closely some aspects of our model. In particular, we test the predictions given by expression (7.20) with respect to the effect of the particle size, the temperature and the crystalline orientation.

Dependence on particle size

It has often been suggested that the critical ligament thickness is independent of the size and nature of the particles.[157,158,160,161] Hence, expression (7.20) obtained here for L_c seems to be contradictory. However, the various fits presented below show that the effect of particle size predicted by our model is consistent with experimental data. We have fitted the data reported by Wu[157] in his seminal study on polyamide-66 toughened with various rubber particles. The values for σ_B (300 MPa)[173] and σ_Y (100 MPa)[174] were determined from the literature. The brittle stress σ_B was measured by Vincent[173] with bending tests at a temperature of –180°C and a strain rate of about 10^3 s^{-1}. The yield stress σ_Y is estimated for a temperature of 20°C and a strain rate of 10^3 s^{-1} which is representative of the impact test conditions.

A characteristic length ξ^* of 285 nm is obtained which is in the 10 nm-1000 nm range found by KT for a large variety of specimens. As it could be expected from injected samples,

this value is intermediate between the typical 10 nm values reported for highly oriented specimens and the over 1000 nm values obtained for isotropic samples. Lastly, the coefficient C is found to be about 0.1 which is smaller than K_T that should be of the order of 1. This value may reflect the fact that cavitated particles still transmit some stress so that plastic deformation may not be as easily activated as predicted with perfect voids or it could more possibly be attributed to some errors on the values of σ_B and σ_Y.

Using these values, the critical ligament thickness L_c is plotted in Figure 111 as a function of the particle size. The slope of this linear relation is rather low so that the range of critical ligament thickness that is scanned with the usual particle sizes (100-1000 nm) is relatively small (300-380 nm). Still, this effect is significant and arises some interesting perspectives as we can see in Figure 112 where the data of Wu have been reproduced. On this graph showing Izod impact strength as a function of ligament thickness, the data points corresponding to different size ranges are labeled with distinct colors.

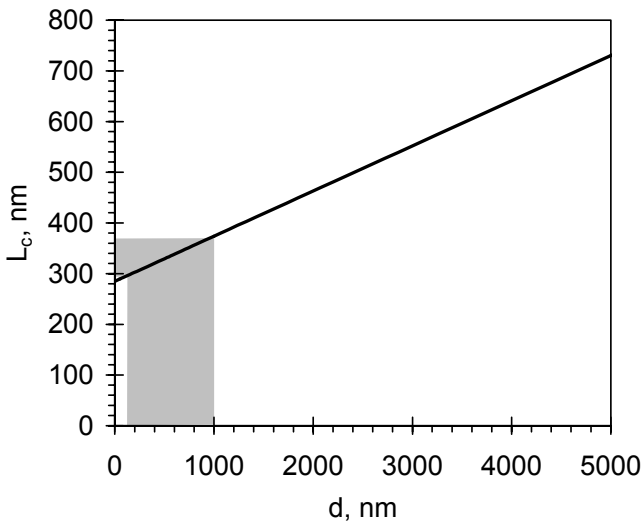


Figure 111: *Calculated critical ligament thickness, L_c, as a function of particle size, d, at 20°C for toughened polyamide-66. Parameters C and ξ^* are obtained by fitting Wu's data[157]; σ_Y and σ_B are taken from the literature: C = 0.1, ξ^* = 285 nm, σ_Y =100 MPa , σ_B =300 MPa .Gray region shows the usual range of particle size.*

For each data point, the predicted critical ligament thickness has been calculated and is represented by a square in Figure 112 at an arbitrary value of J = 300 J/m. It first appears that the position of the critical ligament thickness is rather well predicted by the model and in particular, the effect of particle size looks effective unlike what has been hitherto suggested.

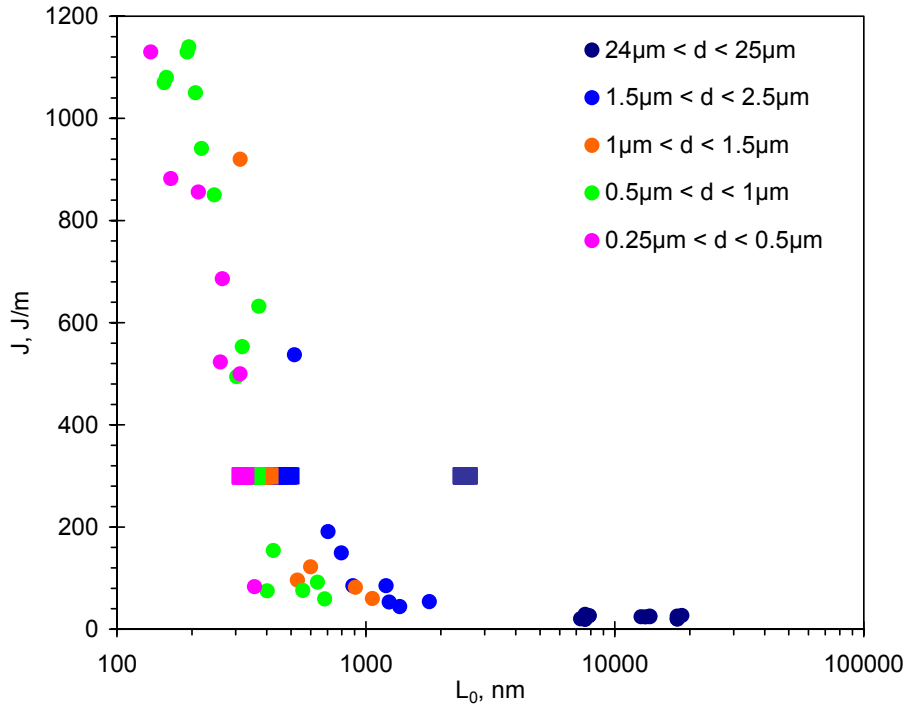


Figure 112: *Izod impact strength, J, as a function of the average ligament thickness, L_0, in toughened polyamide-66 studied by Wu.* [157] *Each colour corresponds to a particle size range. The calculated critical ligament thicknesses L_c are represented by squares.(Same parameters as in Figure 111).*

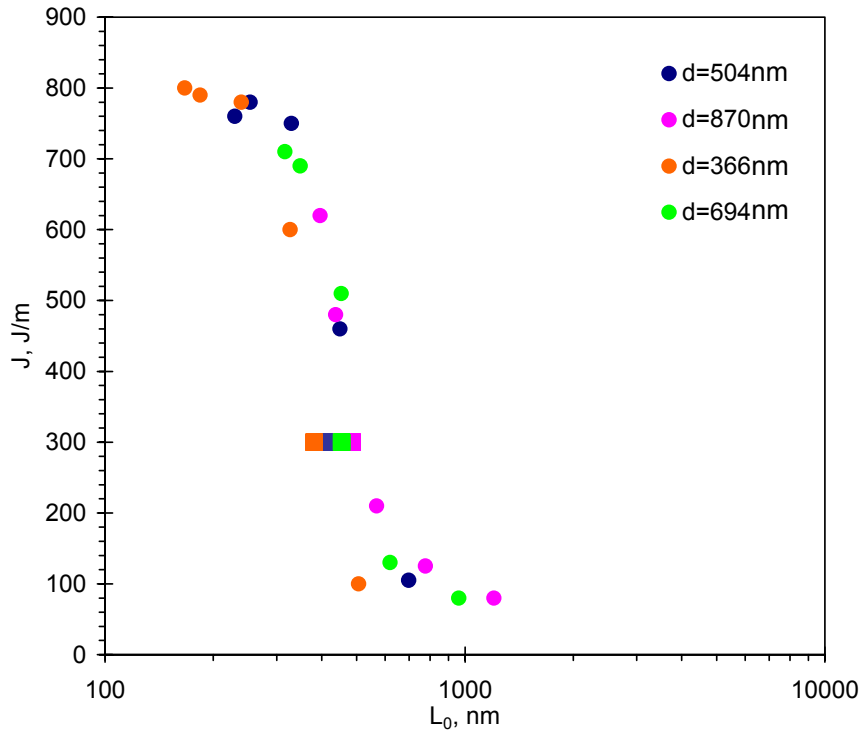


Figure 113: *Izod impact strength, J, as a function of the average ligament thickness, L_0, in toughened high-density polyethylene studied by Bartczak et al.*[160] *Each colour corresponds to a particle size. The calculated critical ligament thicknesses L_c are represented by squares.(C = 0.15, ξ^* = 300 nm, σ_Y =100 MPa , σ_B =300 MPa).*

In the interesting case of very large particles (24-25 µm), the model predicts a critical ligament thickness L_c of about 2-3 µm which is one order of magnitude larger than the values of L_c obtained with the other small particles! Experimentally however, this critical confinement could not be reached because it corresponds to a high volume fraction ($\Phi \sim 40\%$) that is not relevant for practical applications. However, this observation suggests that for intermediate micronic particle sizes, d ~ 5 µm for example, toughening could be achieved for a significantly larger ligament thickness, $L_c \sim 700$ nm and a volume fraction of about $\Phi \sim 35\%$. Similarly, the present description has been applied to HDPE using data from the literature whenever possible. This fit also points out a subtle effect of particle size.

Another way to predict the effect of the dispersion size on toughening is obtained with equation (7.21). As an example, the evolution of Φ_c as a function of d is plotted in Figure 114 for the polyamide-66 systems studied by Wu.

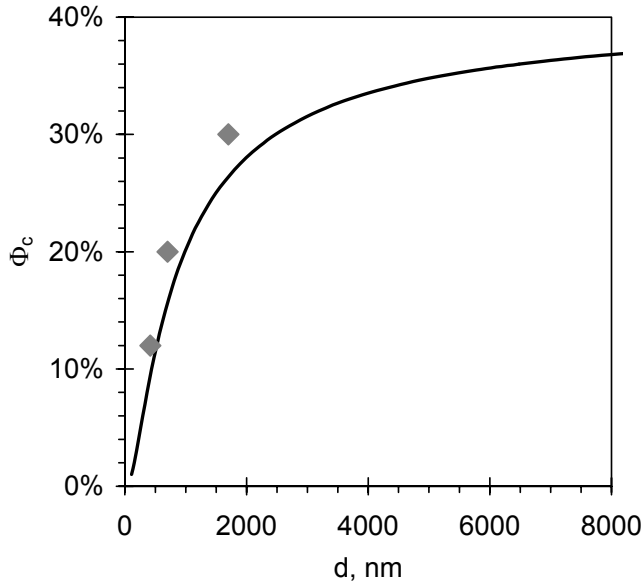


Figure 114: *Calculated critical volume fraction, Φ_c, as a function of particle size, d, for toughened polyamide-66.(Same parameters as in Figure 111). Gray dots correspond to the data of Wu.*[157]

Dependence on test temperature

Temperature is an other important parameter of toughening which mostly affects the yield mechanisms. Accordingly, we introduce the temperature dependence of σ_Y using an Eyring description given by expression (7.23). These predictions are applied to experimental data obtained by us with toughened polyamide-12 and by Borggreve et al.[159] with toughened polyamide-6. These data are reproduced in Figure 115 and Figure 116 together with the

predictions obtained for the particle sizes used in these systems. The values of ΔH, ν and $\dot{\varepsilon}_0$ were fitted from the data given in ref. 21. In the case of toughened polyamide-12, the calculated curves give a fairly good description of T_{DB} as a function of the ligament thickness, L_0. In particular, the effect of particle size seems quite significant and the predictions give some guides to understand the cloud of points that was obtained. Moreover, the low value obtained for ξ* (10 nm) suggests that the matrix is highly oriented as compared to the polyamide-66 systems of Wu.

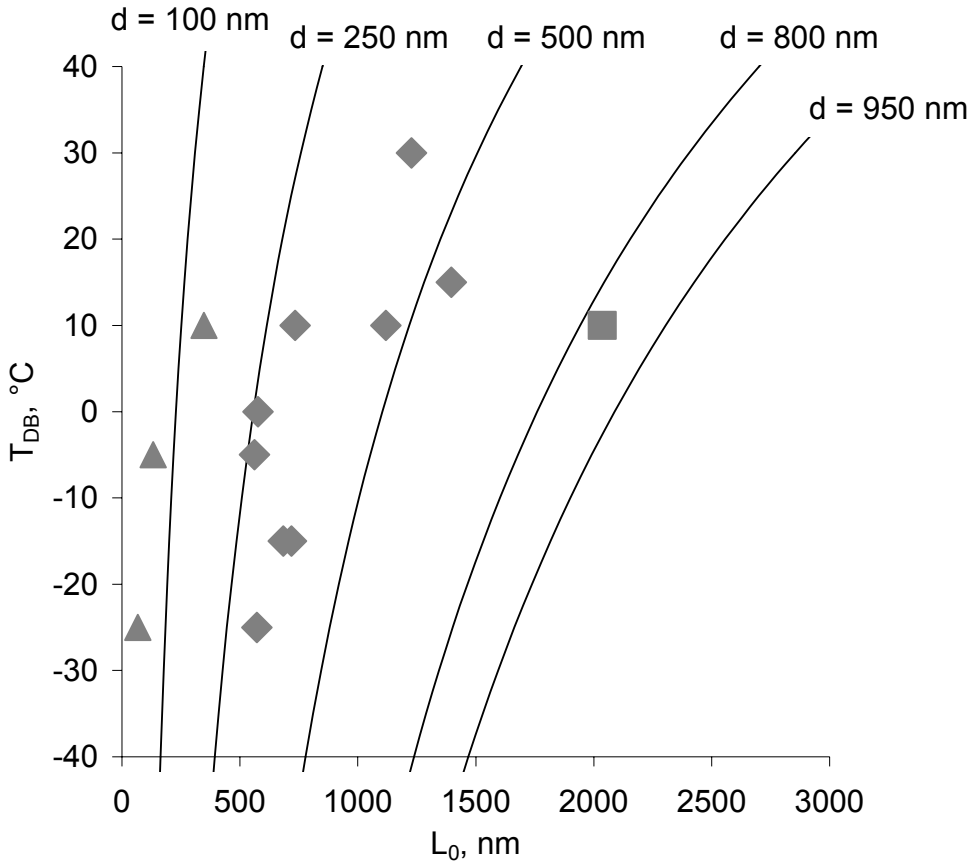


Figure 115: *Temperature of ductile to brittle transition, T_{DB}, as a function of the average ligament thickness, L_0, for toughened polyamide-12 (▲ EPRm 50 nm< d < 150 nm; ◆ SBM 250 nm < d < 500 nm; ■ SBM d = 830 nm). Full lines show the model predictions for different particle sizes. Parameters: C = 0.38, ξ* = 10 nm . (ΔH = 2.10^6 J , ν = $1.13.10^{-3}$ m^3 and $\dot{\varepsilon}_0$ = $2.35.10^{27}$ mm.min^{-1})*

As regards the polyamide-6 systems, the predictions are less clear. We have fitted separately each data point of Figure 116 taking into account the size and volume fraction of the particles. The results of these fits are given in Figure 117 for two distinct blend series (A and C) studied by the authors. For the first blend (C) shown in Figure 117a, The calculated

data are in very good agreement with the experimental ones. For the second blend (A) shown in Figure 117b, the experimental data are not so well reproduced. This discrepancy probably comes from the effect which has been reported by Schrauwen et al.[175] showing that the presence of particles accentuates the crystalline orientation of the matrix. The data points of the first series were obtained at a fixed volume fraction (26%) and different particle sizes. On the contrary, the second series was realized with dispersions having a constant particle size of about 300 nm and volume fractions ranging from 3 to 26%. In that case, we might expect that the higher volume fractions yielded a stronger crystalline orientation of the matrix with the chains axis parallel to the length of the injected test bars. Due to this stronger crystalline anisotropy, the yield stress of the matrix in the high Φ systems would be lower than that of low Φ ones. This stronger crystalline orientation implies that toughening (resp. T_{DB}) obtained with at high Φ should be better (resp. lower) than expected if the matrix was oriented like in the low Φ ones. This is consistent with the model which gives a good estimation of T_{DB} for high Φ systems and underestimates T_{DB} for high Φ systems.

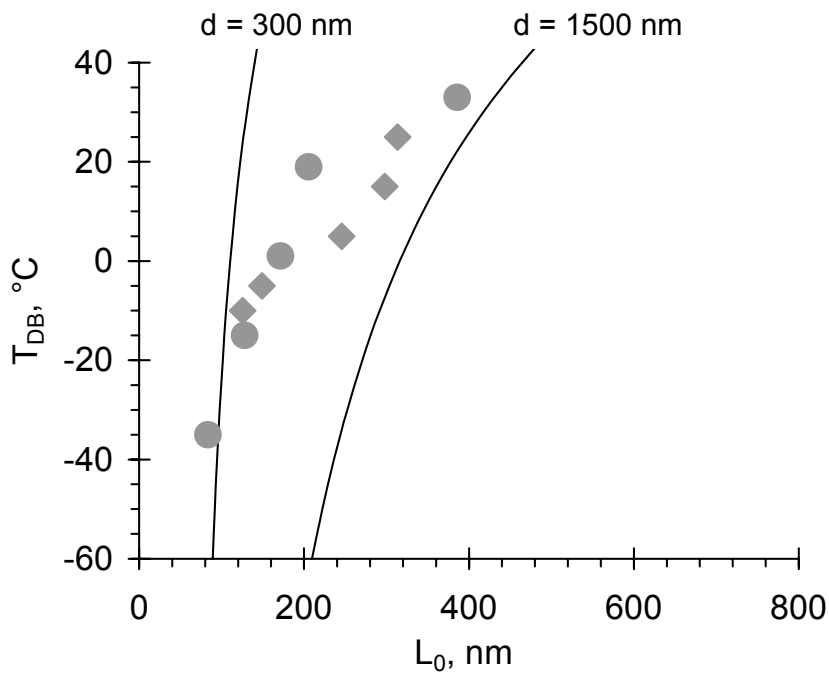


Figure 116: *Temperature of ductile to brittle transition, T_{DB}, as a function of the average ligament thickness, L_0, for two series (◆ blends C, ● blends A) of toughened polyamide-6 studied by Borggreve et al.[159] Full lines show the model predictions for the two most extreme particle sizes. Parameters: C = 0.15 and ξ^* = 59 nm . ($\Delta H = 3.10^6$ J , $v = 1.13.10^{-3}$ m^3 and $\dot{\varepsilon}_0 = 4.44.10^{38}$ mm.min^{-1})*

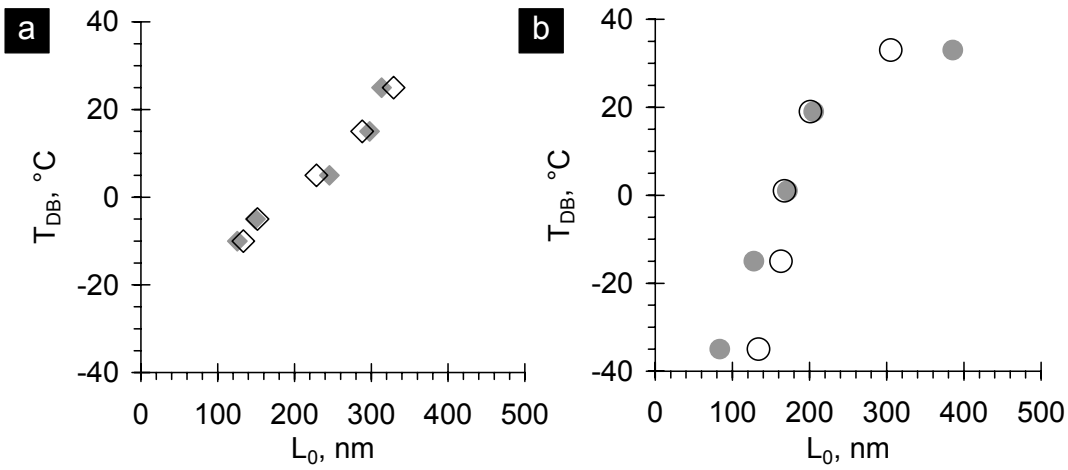


Figure 117: *Temperature of ductile to brittle transition, T_{DB}, as a function of the average ligament thickness, L_0, for two series (**a**: blends C, **b**: blends A) of toughened polyamide-6 studied by Borggreve et al.* [159] *Full symbols correspond to experimental data and open symbols to the model. Parameters for blends C: C = 0.15 and ξ^* = 59 nm ; Parameters for blends A: C =0.27 and ξ^* = 10 nm .*

Conclusion

In this study, we present a description of the toughening of semi-crystalline polymers which accounts for both the plastic deformation and the brittle fracture process of these highly heterogeneous materials. This model has been motivated by the numerous experimental evidences which show that brittle fracture results from the coalescence in avalanche of microcracks when their concentration reaches a critical value. We have proposed that the onset of toughening is achieved when plastic regions are sufficiently developed to prevent this catastrophic coalescence. As a result, these considerations can explain the existence of a critical confinement characterizing the onset of ductility in toughened systems and account for the role of crystalline organization through the values of the yield stress, the brittle stress and the critical microcrack concentration. Interestingly, the expression obtained for this critical confinement predicts a dependence on particle size that was hitherto unexpected. Still, the comparison with experimental data seems to be satisfactory. In particular, it shows that the effect of temperature on the ductile-to-brittle transition can be described by taking into account the temperature dependence of the yield stress.

References

154 Yee, A.F. & Pearson, R.A. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies *J. Mat. Sci.* **21**, 2462-2474 (1986).

155 Argon, A.S. & Cohen, R.E. Toughenability of polymers *Polymer* **44**, 6013-6032 (2003).

156 Donald, A.M. & Kramer, E.J. Plastic deformation mechanisms in poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) *J. Mater. Sc.* **17**, 1765-1772 (1982).

157 Wu, S. Phase structure and adhesion in polymer blends : A criterion for rubber toughening *Polymer* **26**, 1855-1863 (1985).

158 Wu, X., Zhu, X. & Qi Z. Dependence of impact strength on rubber particle concentration of PP/EPDM blends *Proc. 8th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers*, (ed Young, R.J.) **78**, 1-4 (1991).

159 Borggreve, R.J.M., Gaymans, R.J., Schuijer, J. & Ingen Housz, J.F. Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effects of rubber concentration and particle size *Polymer* **28**, 1489-1496 (1987).

160 Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers *Polymer* **40**, 2331-2346 (1999).

161 Loyens, W. & Groenickx, G. Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature *Polymer* **43**, 5679-5691 (2002).

162 Hobbs, S.Y., Bopp, R.C. & Watkins, V.H. Toughened nylon resins *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 380-389 (1983)

163 Margolina, A. & Wu, S. Percolation model for brittle tough transition in nylon rubber blends *Polymer*, **29**, 2170-2173 (1988).

164 Muratoglu, O.K., Argon, A.S., Cohen, R.E. & Weinberg, M. Toughening mechanism of rubber-modified polyamides *Polymer* **36**, 921-930 (1995).

165 Muratoglu O.K, Argon A.S. & Cohen S.E. Crystalline morphology of polyamide-6 near planar surfaces *Polymer*, **36**, 2143-2152 (1995).

166 Corté, L., Beaume, F. & Leibler, L. Crystalline organization and toughening: example of polyamide-12 *Polymer* **46**, 2748-2757 (2005).

167 Tutans, M.J. & Urjumtsev, Y.U. Prediction of fracture processes of glass-fibre reinforced plastics by seismo-acoustic method *Mehk. Polimerov* **3**, 421-429 (1971)

168 Bouchaud, E. The morphology of fracture surfaces: a tool for understanding crack propagation in complex materials *Surf. Rev. Lett.* **10**, 797-814 (2003).

169 Kuksenko V.S. & Tamuzs V.P. Fracture micromechanics of polymer materials (ed. Sih G.C.) *Martinus Nijhoff Publishers*, 61-163 (1981).

170 Andre-Castagnet, S. & Tence-Girault, S. Relationships between mechanical tensile behavior and micromechanisms in poly(vinylidene fluoride) at high temperatures *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B41**, 957-976 (2002).

171 Broberg K.B. Cracks and fracture *Academic Press*, Cambridge (1999)

172 Lin, L. & Argon, A.S. Rate mechanism of plasticity in the crystalline component of semicrystalline nylon 6 *Macromolecules* **27**, 6903-6914 (1994).

173 Vincent P.I. *Plastics*, **29**, 179 (1964).

174 Kohan M.I. *Nylon Plastics Handbook*, Hanser Editor (1995).

175 Schrauwen, B.A.G., Govaert, L.E., Peters, G.W.M. & Meijer, H.E.H. The influence of flow-induced crystallization on the impact toughness of high-density polyethylene *Macromol. Symp.* **185**, 89-102 (2002).

Conclusion

Ce mémoire est le fruit des diverses expériences et réflexions menées pendant ces trois années autour du thème du renforcement des polymères semi-cristallins. Cette technique introduite dans les années 1970 permet d'obtenir une amélioration spectaculaire de la résistance à la rupture en dispersant des particules (sub)microniques dans les matériaux semi-cristallins. Bien qu'étant très utilisé aujourd'hui, ce renforcement fait appel à des mécanismes complexes encore mal maîtrisés et mal compris auxquels nous nous sommes intéressés en étudiant divers systèmes renforcés de polyamide-12.

Tout au long de ce travail, la caractérisation de la structure des systèmes renforcés a été un élément essentiel et les dimensions microniques typiquement mises en jeu ont rendu indispensables le recours à des techniques de microscopie. En nous appuyant sur des observations de microscopie optique et électronique, nous avons pu obtenir une description quantitative de nos systèmes. En particulier, nous avons développé une méthode d'analyse d'image qui, à partir de micrographies MET, estime les dimensions caractéristiques des dispersions de particules dans une matrice polymère. Les mesures ainsi obtenues nous ont permis d'une part d'étudier les corrélations entre la taille des dispersions et les propriétés mécaniques des systèmes mais aussi de mettre en évidence le rôle important de l'organisation cristalline dans les mécanismes de renforcement en identifiant les systèmes ayant des morphologies comparables et des résistances au choc très différentes. Plus généralement, l'élaboration de cette méthode a aussi révélé ses limitations et suggère que l'emploi d'analyses d'image plus détaillées permettrait de rendre compte des effets liés à l'inhomogénéité ou à l'anisotropie des dispersions.

Dans une première approche, nous avons montré que l'utilisation de copolymères à blocs permet d'obtenir des matériaux combinant rigidité et résistance au choc contrairement aux systèmes renforcés habituels pour lesquels le renforcement s'accompagne d'une diminution importante du module élastique. Cet "effet secondaire" provient du fait que les additifs traditionnels sont constitués en majorité d'élastomère et que l'ajout de telles particules molles dans les matrices semi-crystallines entraîne inévitablement une chute du module élastique. En dispersant 10% de copolymère à blocs SBM contenant moins de 40% en masse d'élastomère (bloc B), nous avons obtenu des renforcements remarquables pour lesquels la diminution du module élastique est très faible (< 4%). De tels résultats montrent d'abord que l'effet des particules sur la résistance au choc peut être dissocié de celui sur la rigidité qui est quant à elle essentiellement liée à la teneur en élastomère. Ces résultats suggèrent alors qu'en combinant au sein des particules une phase élastomère et une phase très rigide (blocs vitreux de type PMMA, charges inorganiques…), il serait possible d'obtenir à la fois une amélioration de la résistance à la rupture et une augmentation du module élastique de la matrice.

Par ailleurs, les systèmes obtenus ne sont sans doute pas optimaux ce qui pose la question de la quantité minimale d'élastomère permettant de limiter la perte de rigidité tout en gardant la capacité à caviter ou à se décoller aux interfaces. Lorsque la fraction volumique en élastomère devient faible, nous pensons que la nature de la structure des particules a une importance significative. Tous les copolymères SBM de cette étude sont piégés dans une structure où les blocs B forment une phase continue dans tout le volume des particules. Il serait intéressant d'étudier le cas de particules structurées différemment où la phase d'élastomère est peu (lamelles, cylindres) ou pas (sphères) connectée. On pourrait s'attendre à ce que chacune de ces structures génère des renforcements différents, indépendamment de la teneur en élastomère et des dimensions de leur dispersion.

En nous intéressant aux techniques de préparation de nos systèmes, nous avons également observé que deux copolymères ayant des structures différentes se dispersent eux-même très différemment. En particulier, la coalescence des particules d'un copolymère SBM de structure cocontinue semble nettement plus inhibée que dans le cas d'un copolymère SBS lamellaire. Aux vues de ces résultats, nous proposons que la structuration des copolymères à blocs qui détermine les dynamiques de relaxation des chaînes et donc les propriétés rhéologiques et adhésives des particules, a un effet important sur les mécanismes de dispersion lors de l'extrusion. Plus généralement, ces considérations nous semblent poser des

questions nouvelles et fondamentales sur les mécanismes de fragmentation et de coalescence des fluides structurés. Outre la rhéologie et la fonctionnalisation des additifs, leur structuration pourrait être un levier supplémentaire pour contrôler les dimensions et donc les propriétés des dispersions.

Les renforcements remarquables obtenus avec des dispersions microniques de particules SBM correspondant à des distances interparticulaires inhabituellement élevées nous ont conduit à réfléchir plus généralement sur les mécanismes de renforcement des polymères semi-cristallins. En particulier, nous avons posé la question de l'origine du confinement critique qui caractérise l'efficacité du renforcement. Grâce à une technique adaptée de marquage, des observations MET nous ont permis d'étudier très localement l'organisation cristalline de la matrice de nos systèmes. En particulier, les images obtenues ont montré que l'existence d'un confinement critique ne provient pas de la formation de couches orientées autour des particules ainsi qu'il avait été proposé précédemment. Au contraire, ces observations microscopiques ont suggéré que l'organisation cristalline locale de la matrice est intimement liée à l'histoire thermomécanique et à la mise en forme des systèmes. Nous avons confirmé ces suggestions en appliquant un traitement thermique permettant de recristalliser la matrice sans modifier la dispersion des particules. Le comportement des échantillons ainsi recristallisés a révélé que des différences d'organisation cristalline ont des effets dramatiques sur le renforcement impliquant que la conception des systèmes renforcés doit prendre en compte à la fois la dispersion des particules et la cristallisation de la matrice.

Motivés par ces résultats, nous avons examiné plus précisément la relation reliant l'organisation cristalline au renforcement. Des études menées avec des plaques injectées nous ont permis de montrer que l'effet renforçant d'une dispersion de particule est très sensible aux directions relatives de l'impact et de l'orientation cristalline : les systèmes obtenus sont ductiles pour des impacts perpendiculaires à la direction des chaînes et fragiles pour des impacts parallèles. En outre, la caractérisation de l'organisation cristalline des plaques par diffraction des rayons X a fait apparaître que la présence de particules accentue significativement l'orientation cristalline de la matrice. Des résultats très similaires obtenus indépendamment par Schrauwen et al. sur des systèmes de polyéthylène haute densité renforcé par des particules inorganiques suggèrent fortement que de telles considérations correspondent à des phénomènes typiques des polymères semi-cristallins renforcés. D'un point de vue pratique, ces observations ont des conséquences importantes car elles signifient

qu'il n'existe pas de dispersion optimale des particules qui soit intrinsèque à chaque polymère semi-cristallin. Au contraire, les dimensions des particules doivent être adaptées à l'organisation cristalline des pièces et donc à leurs conditions de mise en forme ainsi qu'aux directions probables d'impact. Réciproquement, ceci suggère que le renforcement peut être en partie maîtrisé en jouant sur les conditions de mise en forme et sur d'éventuels traitements thermiques.

A la lumière de ces résultats et réflexions, nous avons proposé une description du renforcement prenant en compte les mécanismes de déformation plastique et de rupture fragile de la matrice semi-cristalline. Le modèle obtenu permet de rattacher l'existence d'un confinement critique aux mécanismes d'ouverture et de coalescence de microfissures dans les régions amorphes de la matrice. En nous appuyant sur des données expérimentales de la littérature, nous montrons que cette description simple offre des prédictions quantitatives des effets de la taille des particules, de la température ou encore de l'orientation cristalline sur la transition ductile-fragile des systèmes renforcés. En particulier, ces prédictions suggèrent que le renforcement n'exige pas l'utilisation de dispersions submicroniques très fines. Par ailleurs, il serait intéressant de poursuivre cette réflexion en introduisant le désordre réel des populations de particules et de microfissures et en décrivant les mécanismes moléculaires d'ouverture et de coalescence des microfissures afin de caractériser plus précisément les effets de l'organisation cristalline sur le renforcement.

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire illustre, j'espère, la richesse et la complexité des problèmes scientifiques et techniques que pose le renforcement des polymères. Ce fut en tout cas pour moi une source inépuisable de découvertes et d'apprentissage. Pour conclure, j'espère que les résultats et les réflexions issues de cette étude susciteront à leur tour de nouvelles recherches et viendront enrichir (sans pour autant rendre plus complexe) ce domaine passionnant.

Annexes

A1 – Techniques expérimentales.

Préparation des échantillons

Les systèmes renforcés de polyamide-12 ont été préparés au Cerdato. Sauf dans certains cas particuliers qui sont précisés, les mélanges PA12/SBM et PA12/EPRm ont été réalisés sur une extrudeuse bivis corotative Werner Pfleiderer ZSK40. Le polyamide-12 était séché au préalable dans des étuves sous vide à 80°C pendant au moins 24h. Les paramètres d'extrusion étaient les suivants :

- Température matière (consigne): 250°C
- Vitesse de rotation des vis : 300 rpm
- Débit : 10 kg/h

Due à l'autoéchauffement, les températures de matière réelles étaient plus élevées et variaient entre 265°C et 280°C selon les systèmes.

Des barreaux de choc de dimension 80 x 10 x 4 mm et des plaques de dimension 100 x 100 x 4 mm ont ensuite été fabriqués par injection-moulage sur des presses de type Battenfeld 800 CDC. Les paramètres d'injection choisis pour les barreaux et les plaques sont résumés dans le Tableau 1. Dans une étude présentée dans l'annexe A8, nous avons fait varier les paramètres d'injection des barreaux et observé les effets sur la structure cristalline et le renforcement.

	Rotation des vis rpm	Température d'injection °C	Température du moule[a] °C	Débit $cm^3.s^{-1}$	Pression d'injection[b] bar	Pression de maintien bar	Temps de maintien s	Temps de refroidissement s
Barreaux	130	250-270	40	26.5	900-1300	600	25	20
Plaques	100	250-270	40	40	1200-1500	405	20	25

Tableau 1: *Conditions d'injection-moulage des barreaux et des plaques. [a] température mesurée (± 2°C), [b] varie selon les systèmes : moins élevée pour le polyamide pur, plus élevée pour les systèmes renforcés.*

Choc Charpy

La rupture des systèmes renforcés de polyamide a été caractérisée par des essais Charpy sur des barreaux entaillés selon les normes ISO 179 (profondeur d'entaille : 2 mm, angle d'ouverture : 45° et rayon d'entaille : 0.25 mm). A température ambiante, l'évolution de la force lors de l'impact était mesurée au moyen d'un appareil instrumenté CEAST. Pour les études à basse température, les mesures ont été réalisées au Cerdato sur un appareil Charpy non-instrumenté. Les barreaux étaient placés dans une chambre thermostatée et conditionnés à la température de test pendant 30 min avant chaque essai.

L'exploitation des résultats de test Charpy pour quantifier les mécanismes de rupture est délicate car les grandeurs mesurées par l'appareil correspondent à une réponse de l'ensemble du barreau et non aux seuls mécanismes locaux de rupture. En particulier, les énergies mesurées ne distinguent pas l'énergie dissipée par l'amorçage et la propagation de la fissure de l'énergie élastique restituée par le barreau lors de la rupture. Afin de mieux interpréter ces résultats, nous avons complété les mesures de force et d'énergie par une description des essais. Dans le cas des ruptures fragiles, la fracture s'accompagnait d'une détonation et de la projection des demi-barreaux à plusieurs mètres de l'appareil. Au contraire, les ruptures ductiles étaient peu sonores et les barreaux partiellement cassés tombaient au pied du support après avoir glissé entre les appuis.

Cette seule description des essais apporte déjà des informations sur la part d'énergie restituée élastiquement et sur la signification des mesures de force et d'énergie. Considérons le cas d'un barreau de 3 g situé à une hauteur de 1 m (niveau de la machine de choc) et projeté sur le sol à une distance de 4-5 m (distance typiquement observée). En négligeant les frottements, l'énergie cinétique nécessaire pour effectuer une telle trajectoire est de 0.1-0.2 J avec une vitesse initiale d'environ 10 $m.s^{-1}$. Cette vitesse est bien supérieure à la vitesse d'impact (3 $m.s^{-1}$) et la valeur d'énergie est du même ordre que l'énergie mesurée en intégrant l'aire sous la courbe de force qui est de 0.5 J (15 kJ/m^2). Ainsi pour les ruptures fragiles, une part non-négligeable de l'énergie d'impact est restituée élastiquement par le barreau et les mesures de l'appareil ne permettent pas de remonter directement à l'énergie de propagation de la fissure. En revanche, dans le cas des ruptures ductiles, les barreaux ne sont pas projetés et la restitution élastique est négligeable. L'énergie perdue par le pendule correspond alors essentiellement à l'énergie dissipée plastiquement lors de la flexion et de la rupture du barreau.

Microscopie électronique par transmission

Les observations en microscopie électronique par transmission ont été réalisées sur des coupes ultraminces prélevées par ultracryomicotomie à –100°C (vitesse de coupe ~0.4 mm/s, épaisseur ~ 60 nm) sur un appareil Leica Ultracut. Les coupes ainsi découpées sont disposées sur des grilles de cuivre ou d'or et sont ensuite marquées par différentes techniques pour accentuer le contraste entre les différents constituants. Les observations ont été effectuées à l'ESPCI sur le microscope JEOL 100CX du laboratoire de physique du solide (LPS) avec une tension d'accélération de 80 ou 100 kV.

Le marquage au tétraoxyde d'osmium (OsO_4) est sensible aux doubles liaisons carbone-carbone et révèle préférentiellement la phase polybutadiène (B) du SBM. Il a été utilisé pour marquer les particules SBM dans les mélanges PA/SBM. Les coupes sont placées pendant 30-45 min dans une fiole fermée en présence de quelques gouttes d'une solution d'OsO_4 concentrée. Les vapeurs dégagées suffisent à marquer les échantillons et à produire le contraste nécessaire aux observations.

Le marquage à l'acide phosphotungstique (H_3PO_4, $12WO_3$) est quant à lui sensible aux groupements amides et révèle préférentiellement le polyamide. Il a été utilisé pour accentuer le contraste dans les mélanges PA/EPRm. Les grilles sont déposées à la surface d'une solution aqueuse d'acide phosphotungstique à 2%, coupes vers le haut. Elles flottent ainsi pendant 30 min à 60°C puis sont rincées abondamment à l'eau. Cette technique de marquage a été développée plus spécifiquement à partir des travaux de Martinez-Salazar et al.[3] pour faire apparaître un contraste entre les lamelles cristallines et les zones amorphes. Pour cela, 2% d'alcool benzylique est ajouté à la solution d'acide phosphotungstique. Cet agent de marquage qui est un solvant du polyamide facilite la diffusion du marqueur préférentiellement dans les zones amorphes qui sont moins denses. Dans ce cas, les temps de marquage sont nettement plus courts (~ 2 min) et le marquage est plus sélectif.

Microscopie électronique à balayage

Quelques observations de barreaux post-mortem ont été réalisées au Cerdato avec Cyrille Mathieu et Agnès Gosnet (Arkema) et sont présentées dans le chapitre 4 et l'annexe A5. Pour éviter la dégradation sous le faisceau et permettre d'évacuer les électrons, les zones à observer

[3] Martinez-Salazar, J. & Cannon, C.G. Transmission electron microscopy of polyamides *J. Mater. Sc. Lett.* **3**, 693-694 (1984).

ont été recouvertes d'une couche de 2 nm d'alliage or-palladium. Les observations ont été effectuées à une tension d'accélération de 10 kV.

Microscopie optique

Des observations en microscopie optique ont permis de caractériser l'organisation cristalline des échantillons à des échelles milli- et micrométriques. Pour cela, des coupes de 4 à 5 µm d'épaisseur ont été prélevées par microtomie selon un protocole défini par Patrick Coupard (Arkema). L'organisation et l'orientation cristalline ont ensuite été mise en évidence par microscopie optique en transmission entre polariseurs croisés ou en contraste de phase.

Diffraction des rayons X aux grands angles

Les mesures ont été réalisées au Cerdato par Sylvie Tencé-Girault et Sylvie Lebreton (Arkema). Les expériences ont été effectuées sur des barreaux d'environ 4 mm d'épaisseur. Le faisceau (λ = 1.54 Å) traverse les échantillons et est recueilli sur une plaque photo-sensible placée à 50 mm (temps d'acquisition: 50 min). Les clichés obtenus sont ensuite analysés pour déterminer les paramètres de la maille cristalline de la matrice, le degré d'orientation ou encore le taux de cristallinité.

Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été utilisée pour caractériser la distribution en masse des chaînes de PA, de SBM et des mélanges PA/SBM. Les mesures ont été réalisées à l'ESPCI par Michelle Milléquant et James Lesec (CNRS). L'objectif principal était de vérifier la stabilité des échantillons lors de divers traitements thermiques (chapitre 5). La SEC a été réalisée dans l'alcool benzylique à 130°C avec un débit de 1 mL/min et 4 colonnes microstyragel (HT2, HT3, HT4 et HT5) pour des solutions à 4 mg/mL. La détection est effectuée en couplant un réfractomètre et un viscosimètre.

Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) permet d'observer les changements de capacité calorifique des matériaux (transition vitreuse par exemple) ainsi que les transformations endothermes (fusion) et exothermes (cristallisation). Nous l'avons principalement utilisée pour caractériser l'organisation cristalline de la matrice de polyamide-12. Les analyses ont été réalisées sur un appareil TA instrument Q1000 sur 10 à 15 mg de

produit. Le cycle thermique appliqué consistait en un premier chauffage de 25°C à 200°C suivi d'un refroidissement jusqu'à –120°C et d'un second chauffage jusqu'à 200°C à des vitesses de 10°C/min. Le taux de cristallinité des échantillons a alors été déterminé en comparant leur enthalpie de fusion à l'enthalpie de fusion d'un polyamide-12 entièrement cristallisé (130 J/g)[4].

Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique (DMA) a été réalisée sur un appareil TA instrument DMA 2980 dans une géométrie de flexion simple pour une déformation de 50 µm. Les échantillons étaient des barreaux de dimension 4 x 10 x 30 mm^3. Les mesures ont été effectuées à 1 Hz sur une plage de température de –140°C à 190°C à une vitesse de chauffage de 2°C/min.

Rhéologie

Les propriétés rhéologiques de la matrice polyamide et des copolymères SBM et SBS ont été étudiées par des mesures de cisaillement oscillant à faible déformation. Les expériences ont été réalisées sur un appareil ARES dans une géométrie de type plan-plan avec un balayage d'air chaud. Pour chaque système, des pastilles circulaires de 25 mm de diamètre et 1.5 mm d'épaisseur étaient préparées par pressage à 200°C pendant 4 min.

Pour se rapprocher des conditions de mise en forme, les mesures ont été réalisées à une température de 250°C proche de la plage 230-270°C dans laquelle les systèmes sont extrudés. A cette température, les problèmes liés à la dégradation des échantillons et plus particulièrement la réticulation de la phase butadiène dans les copolymères SBS et SBM sont non-négligeables. Une série d'essais a permis de déterminer le protocole suivant : la durée d'équilibrage thermique a été réduite à 5 min à partir de la mise en place de l'échantillon dans l'appareil et la durée des mesures n'a pas excédé 15 min. Enfin, après chaque mesure, on vérifiait la dissolution complète des pastilles dans le chloroforme.

Le domaine linéaire a été déterminé à partir de balayages en déformation à 10 Hz et 0.1 Hz. A l'issue de ces essais, une déformation de 0.5% a été choisie pour les essais de balayage en fréquence qui ont été effectués sur une plage restreinte de 15 à 0.08 Hz pour réduire la durée des mesures et éviter la dégradation.

[4] Gogolewski S., Gzerminiawska K. & Gasiorek M. *Colloid Polym. Sci.* 258-1130 (1980).

A2 - Effets des conditions d'extrusion sur les dispersions PA/SBM.

Dans le chapitre 3, nous montrons que dans une matrice et dans des conditions de mélangeage données, des copolymères à blocs se dispersent différemment selon leur structure et leur rhéologie. Les conditions de mélangeage sont également déterminantes pour la dispersion. Ici, nous reportons des observations MET de mélanges de polyamide-12 avec 20% de SBM préparés dans différentes conditions. Ces résultats soulignent combien il est essentiel de connaître les conditions de mélangeage pour contrôler la taille et prédire l'effet renforçant ou non des dispersions de SBM. Selon la technique de dispersion, les systèmes obtenus ont des morphologies et des propriétés macroscopiques radicalement différentes (cf. Figure 118).

Pour caractériser cette sensibilité aux conditions de préparation, des mélanges de polyamide-12/SBM ont été préparés au Cerdato par Elizabeth Loerche sur une extrudeuse bivis corotatives Haake à différentes vitesses et température d'extrusion. Les dispersions obtenues ont été observées en MET par Patrick Coupard au Cerdato également.

Vitesse de cisaillement

A température fixée, une augmentation de la vitesse de rotation des vis et donc de la vitesse de cisaillement produit des dispersions significativement plus fines (cf. Figure 119). Les effets sur le renforcement sont importants. En choc Charpy entaillé à 23°C, le mélange obtenu à 300 rpm n'est pas renforcé (20±3 kJ/m^2) tandis que celui obtenu à 500 rpm est complètement ductile (95±3 kJ/m^2).

Température

De même, pour une vitesse de rotation des vis donnée, une augmentation de la température permet d'obtenir des dispersions plus fines (cf. Figure 120). Ces changements sont également significatifs en terme de renforcement car le renforcement à 23°C est inefficace pour les mélanges des Figure 120a et b tandis que le mélange de la Figure 120c est ductile avec une résilience de 92±3 kJ/m^2.

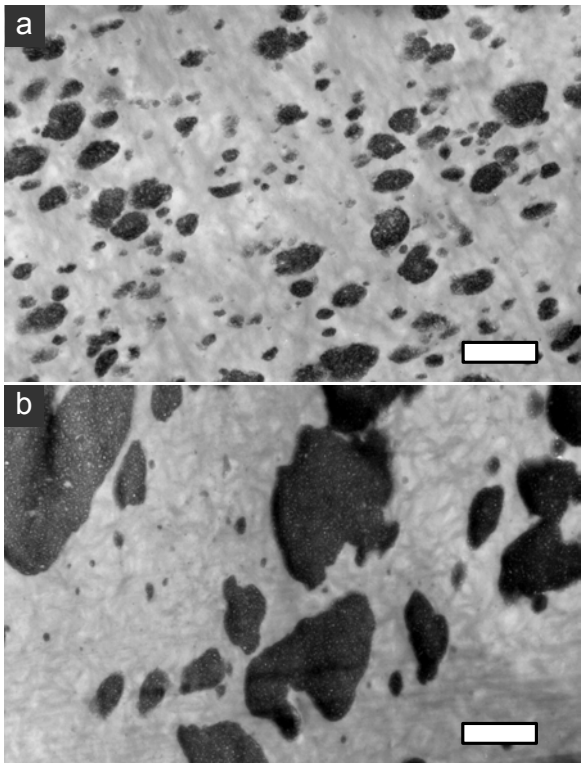


Figure 118 : *Dispersions de 20% de tribloc SBM dans une matrice polyamide-12* ***a.*** *obtenue avec une extrudeuse bi-vis corotatives ($T_{matière}$ = 270°C, vitesse de rotation = 300 rpm).* ***b.*** *obtenue avec un mélangeur mono-vis ($T_{matière}$ = 250°C, vitesse de rotation = 150 rpm). (Barre d'échelle = 2 µm)*

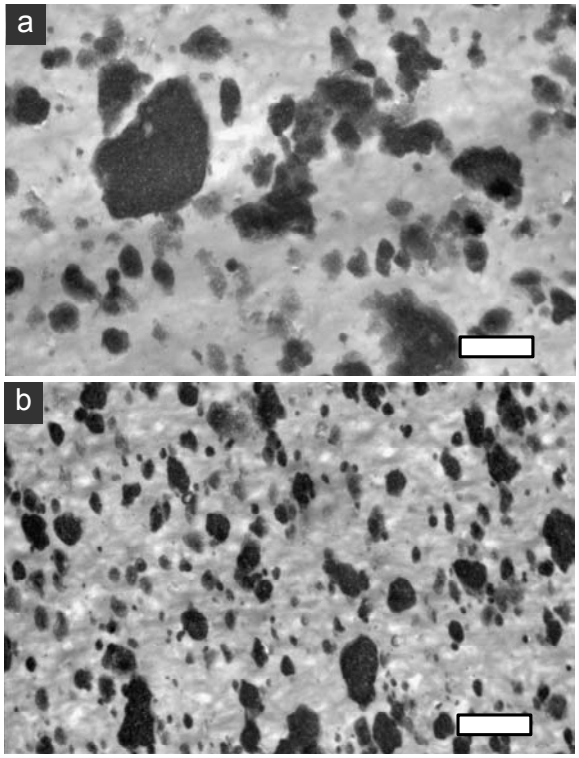


Figure 119 : *Dispersions de 20% de tribloc SBM dans une matrice polyamide-12 obtenues à différentes vitesses de rotation de vis. ($T_{matière}$ = 270°C)* ***a.*** *300 rpm.* ***b.*** *500 rpm. (Barre d'échelle = 2 µm)*

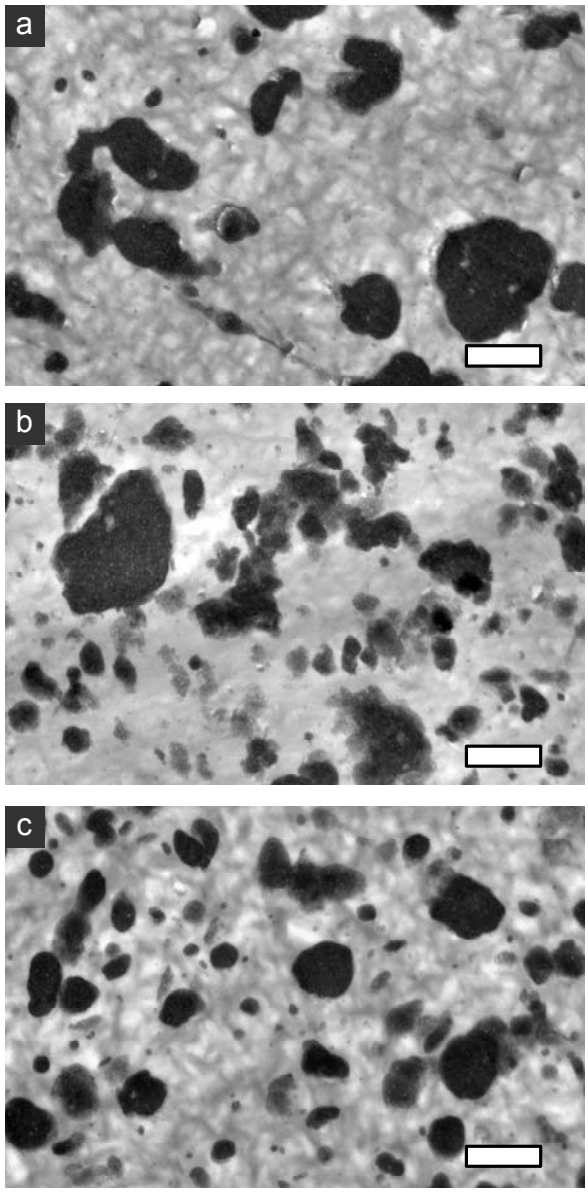


Figure 120 : *Dispersions de 20% de tribloc SBM dans une matrice polyamide-12 obtenues à différentes températures. (vitesse de rotation = 300 rpm)* ***a.*** *250°C.* ***b.*** *270°C.* ***c.*** *290°C. (Barre d'échelle = 2 µm)*

A3 - Dispersions de SBM dans d'autres matrices PA.

Le renforcement par des particules nanostructurées de SBM a également été étudié dans des matrices semi-cristallines de polyamide-6 (PA6) et polyamide-11 (PA11). Ces travaux ont été réalisés par Boris Russ (Université de Princeton, USA) dans le cadre d'un stage de 3 mois au laboratoire. Les résultats obtenus montrent que le renforcement n'est pas spécifique au seul polyamide-12 (PA12) étudié ici et que des renforcements remarquables peuvent être atteints dans d'autres matrices polyamides. Cependant, les conditions de mélangeage doivent être adaptées à chaque système pour générer des dispersions suffisamment fines qui soient efficaces en terme de choc.

Le copolymère SBM choisi pour ce travail avait la même composition symétrique que celui utilisé dans le reste de ce mémoire mais avec une masse plus faible (M_n = 54000). Pour assurer une dispersion la plus fine possible, nous avions choisi des matrices de fortes masses (M_n = 22000 pour PA6, M_n = 27000 pour PA11) ayant donc des viscosités élevées. En outre, les chaînes de ces polyamides présentaient des extrémités amine $–NH_2$ et acide –COOH leur permettant de continuer à polymériser pendant l'extrusion. Le copolymère SBM était dispersé au moyen d'une mini-extrudeuse bivis corotative DSM ayant une capacité de 15 g et les barreaux étaient injectés avec une mini-injecteuse DSM de 16 bars. Malheureusement, l'augmentation de masse et de viscosité des matrices PA6 et PA11 lors de la mise en forme s'est avérée être un obstacle important car les pressions d'injection et les couples appliqués sur les vis dépassaient rapidement les valeurs maximales autorisées. Une grande partie de ce travail a consisté à reproduire à l'échelle du laboratoire les dispersions obtenues sur des extrudeuses industrielles.

Un protocole d'extrusion en trois fois déterminé par B. Russ a permis d'obtenir une dispersion de SBM assez fine pour générer un renforcement important de la matrice PA12. La Figure 121 présente des observations en microscopie optique de cette dispersion ainsi que de la dispersion obtenue sur extrudeuse industrielle. Il apparaît nettement sur ces photos que la dispersion obtenue en laboratoire est moins fine que celle obtenue sur des machines industrielles: il semble y avoir environ un ordre de grandeur entre la taille des particules de la Figure 121a (~ 5 µm) et celle des particules de la Figure 121b (~ 0.5 µm). Cependant, la dispersion obtenue avec la mini-extrudeuse génère un renforcement très comparable à ceux des systèmes industriels comme l'indiquent les courbes de force d'impact de la Figure 122.

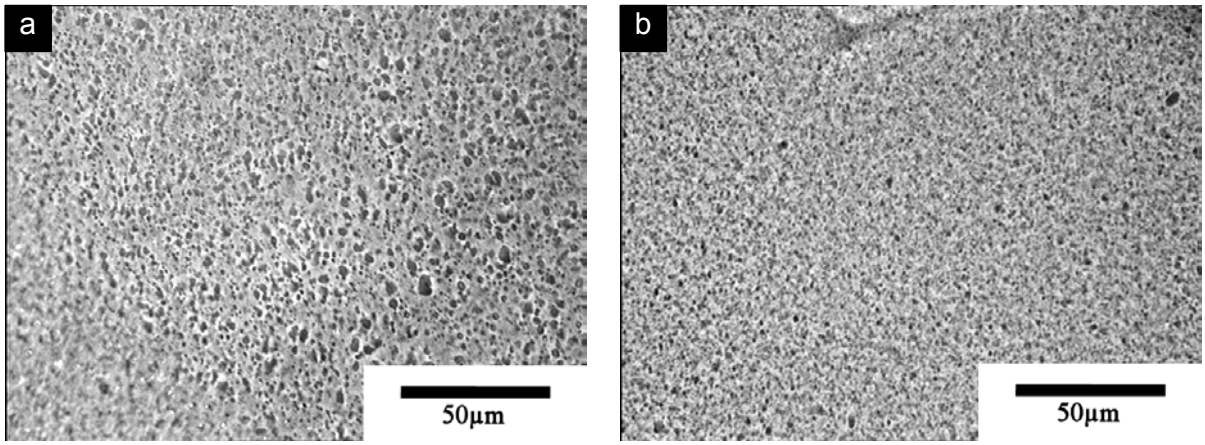


Figure 121: *Observations en contraste de phase de dispersions de SBM dans une matrice PA12 obtenues sur une mini-extrudeuse de laboratoire (**a**) et sur une extrudeuse industrielle (**b**). (épaisseur des films ~ 5 µm)*

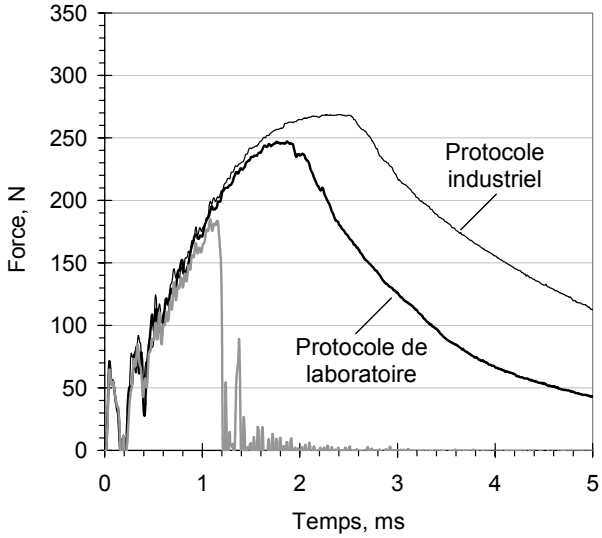


Figure 122: *Force d'impact en fonction du temps pour systèmes de PA12 préparés à l'échelle industrielle ou à l'échelle du laboratoire : polyamide pur (—) et renforcé par 20% de SBM (—).*

Après cette validation sur le PA12, ce protocole de mélangeage a été appliqué aux matrices PA6 et PA11. Les résultats de choc obtenus sont présentés sur la Figure 123 pour des systèmes renforcés par 30% de SBM. Dans le cas du PA6 (Figure 123a), la résistance au choc est largement améliorée à la fois en terme d'énergie dissipée et de force maximale à la rupture : la résilience passe de 5 kJ/m^2 pour le PA6 pur à 85 kJ/m^2 pour le PA6 renforcé par 30% de SBM; la force maximale passe de 200 N à 280 N. En outre, comme pour le PA12, ce renforcement par des particules structurées de SBM s'accompagne d'une diminution très limitée de la rigidité, même pour la forte concentration en additif utilisée ici.

Dans le cas du PA11, aucun renforcement significatif n'a pu être obtenu et la meilleure performance est représentée sur la Figure 123b. L'inefficacité du renforcement provient ici des difficultés de mélangeage dues à la trop grande viscosité de la matrice. La puissance trop faible de la mini-extrudeuse ne permettaient pas d'atteindre des vitesses de cisaillement suffisantes pour disperser correctement le copolymère. Les particules étant trop grandes et la matrice n'étant pas assez confinée, les mécanismes de renforcement ne pouvaient être activés.

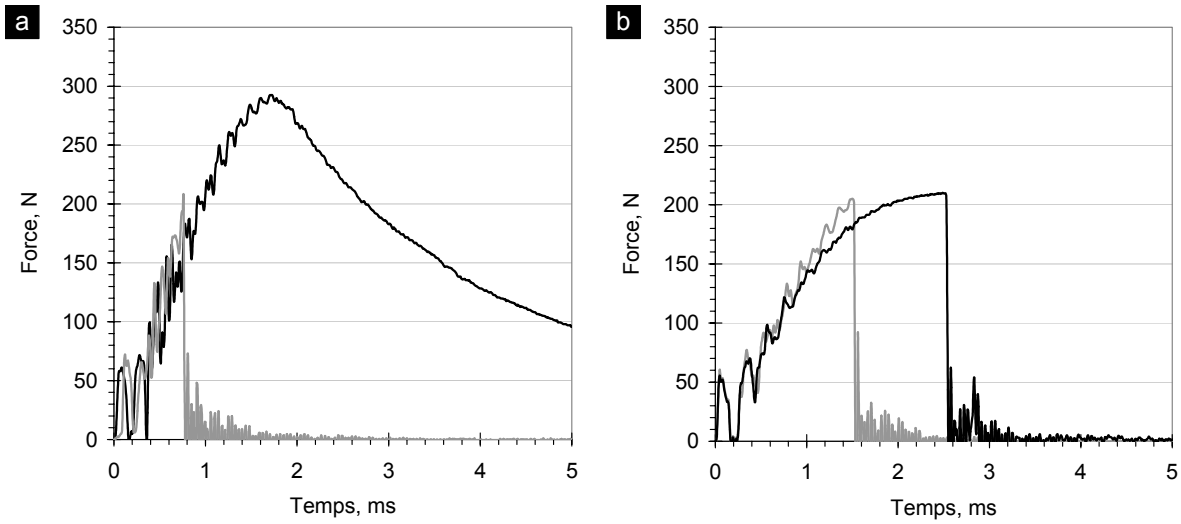


Figure 123: *Force d'impact en fonction du temps pour systèmes de PA6 (**a**) et PA11 (**b**) préparés à l'échelle du laboratoire : polyamide pur (—) et renforcé par 30% de SBM (—).*

En résumé, bien que les appareils utilisés soient bien moins puissants, le protocole d'extrusion et d'injection mis en place au laboratoire a permis de reproduire le renforcement du PA12 et d'obtenir un renforcement spectaculaire du PA6. Pour le PA11 en revanche, les puissances disponibles n'ont pas permis de disperser suffisamment finement le copolymère pour obtenir une amélioration de la résistance au choc. Toutefois, ces résultats prometteurs suggèrent que des dispersions efficaces et des renforcements significatifs devraient pouvoir être atteints dans des conditions accessibles à l'échelle industrielle. Par ailleurs, l'injection utilisée ici ne permet sans doute pas de produire des degrés d'orientation cristalline aussi élevés que ceux obtenus avec les presses industrielles et, dans le cas de barreaux injectés, on pourrait s'attendre à ce que le renforcement soit amplifié par une orientation des chaînes parallèlement à la direction d'injection.

A4 – Choc à basse température.

Des essais de choc Charpy entaillé ont été réalisés en fonction de la température. L'appareil de mesure n'étant pas instrumenté pour ces essais, seules les valeurs de résilience ont pu être mesurées. Elles sont représentées dans les figures suivantes. Chaque point correspond à une moyenne d'au moins 4 essais. Les fortes dispersions de résultats obtenues dans les zones de transition ductile-fragile sont dues au fait qu'une partie des échantillons cassent de façon complètement ductile tandis que l'autre est fragile (amorçage ductile puis propagation fragile).

La Figure 124 est un récapitulatif pour tous les systèmes injectés étudiés. Les Figure 125 et Figure 126 montrent les résultats obtenus pour des barreaux injectés de polyamide-12 renforcé par EPRm ou SBM à différentes concentrations. Les Figure 127, Figure 128 et Figure 129 illustrent les effets du traitement thermique et des entailles latérales décrits dans les chapitres 5 et 6 respectivement.

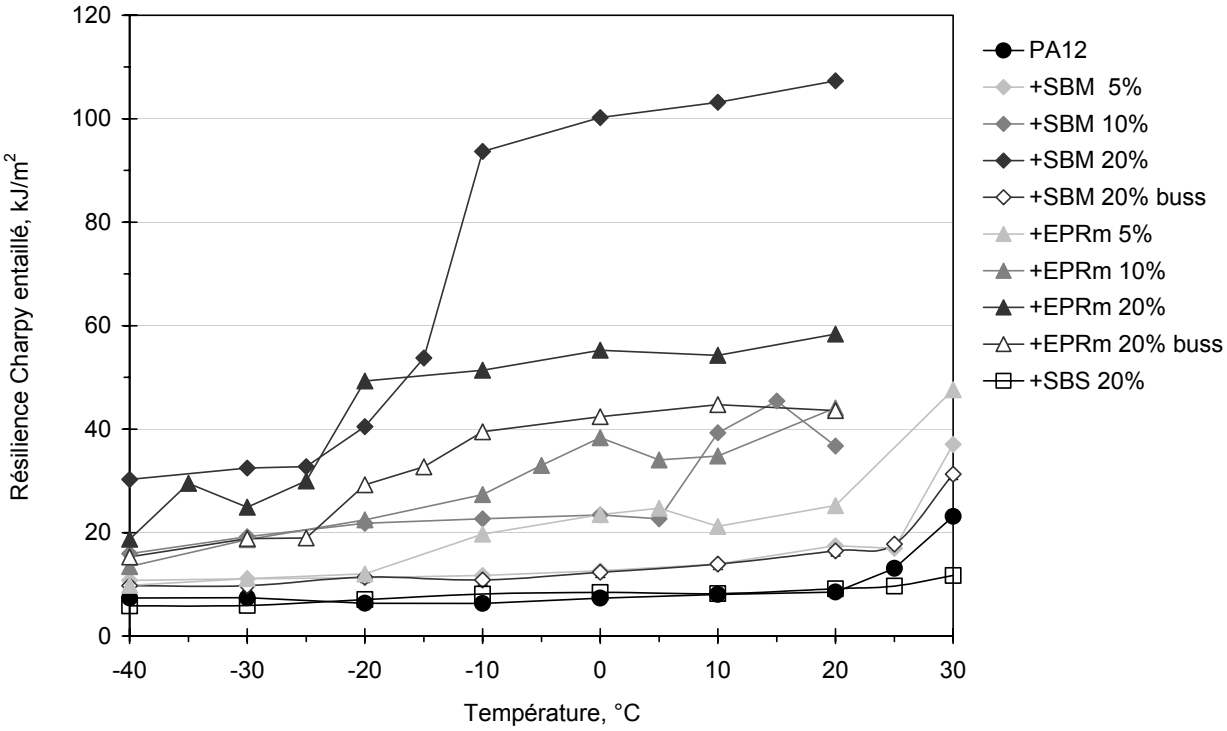


Figure 124: *Résilience Charpy entaillé en fonction de la température d'essai pour des barreaux injectés de polyamide-12 renforcé par SBM ou EPRm à différentes concentrations et différentes méthodes de mélangeage (non précisé : extrusion sur bivis corotative Werner, buss : extrusion sur mélangeur monovis Buss).*

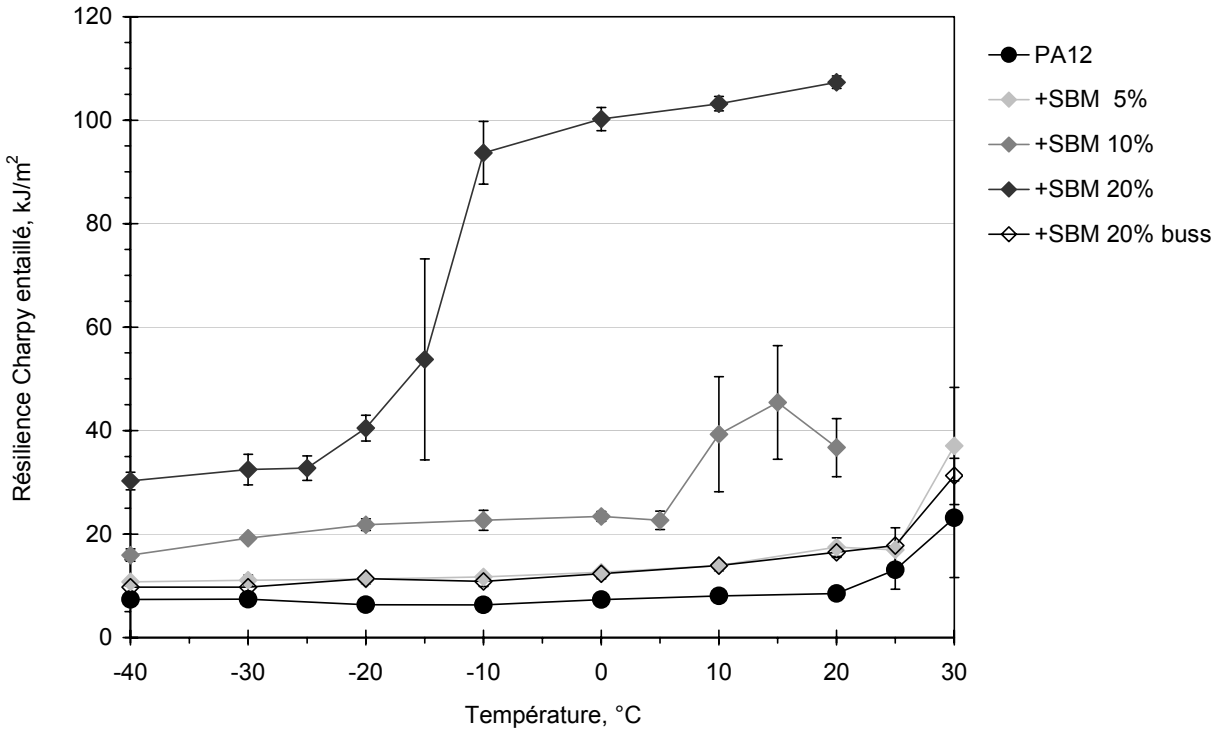


Figure 125: *Résilience Charpy entaillé en fonction de la température d'essai pour des barreaux injectés de polyamide-12 renforcé par EPRm à différentes concentrations.*

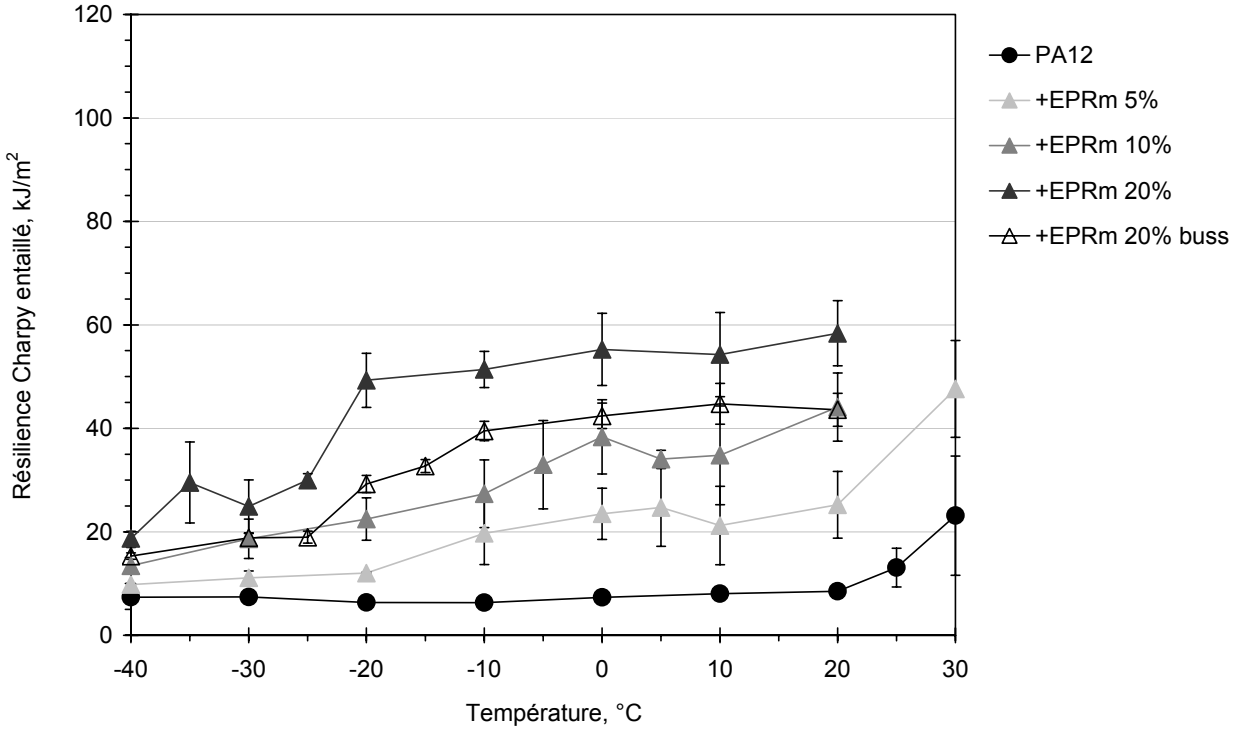


Figure 126: *Résilience Charpy entaillé en fonction de la température d'essai pour des barreaux injectés de polyamide-12 renforcé par EPRm à différentes concentrations.*

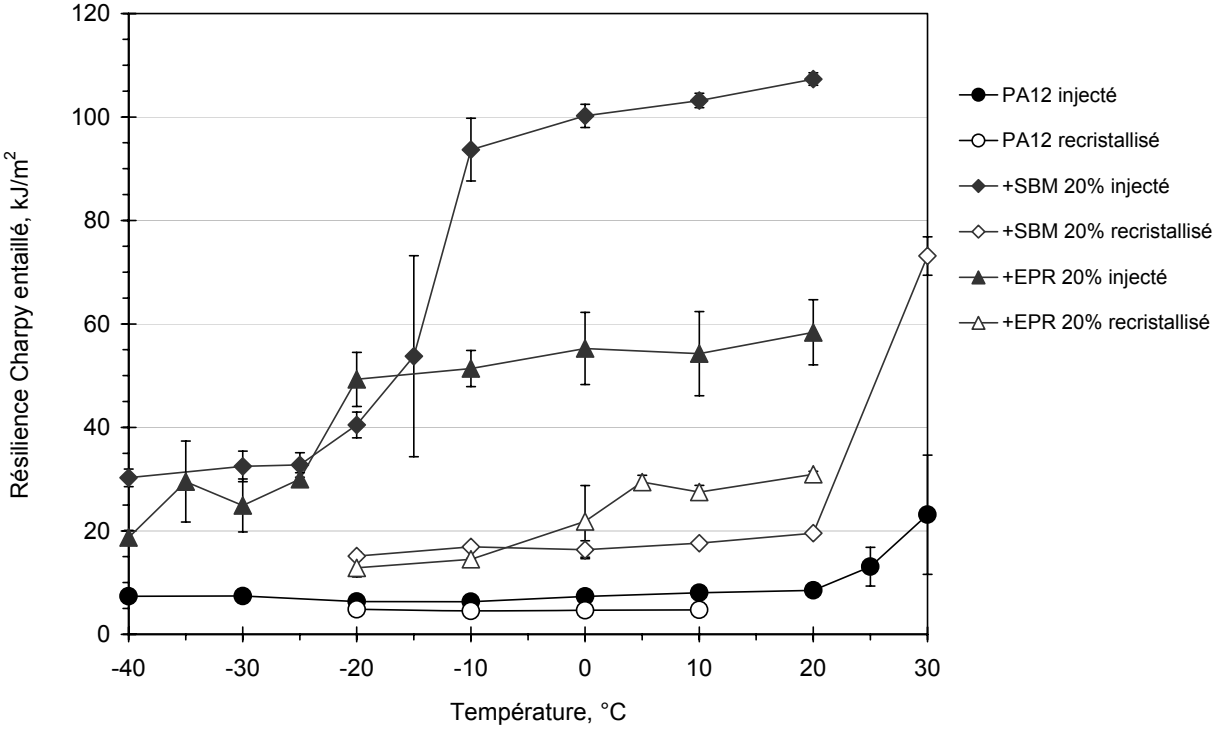


Figure 127: *Effet du traitement thermique sur la résilience Charpy entaillé en fonction de la température d'essai pour des barreaux de polyamide-12 pur et renforcé par SBM ou EPRm.*

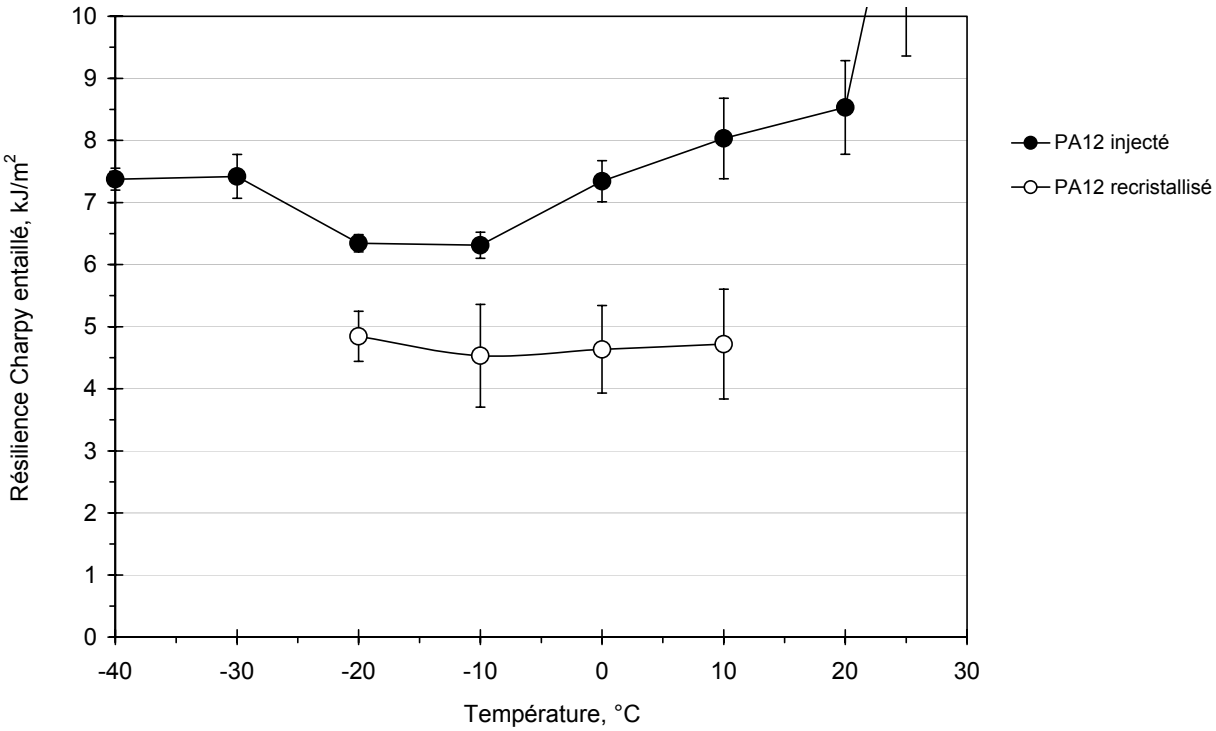


Figure 128: *Effet du traitement thermique sur la résilience Charpy entaillé en fonction de la température d'essai pour des barreaux de polyamide-12 pur.*

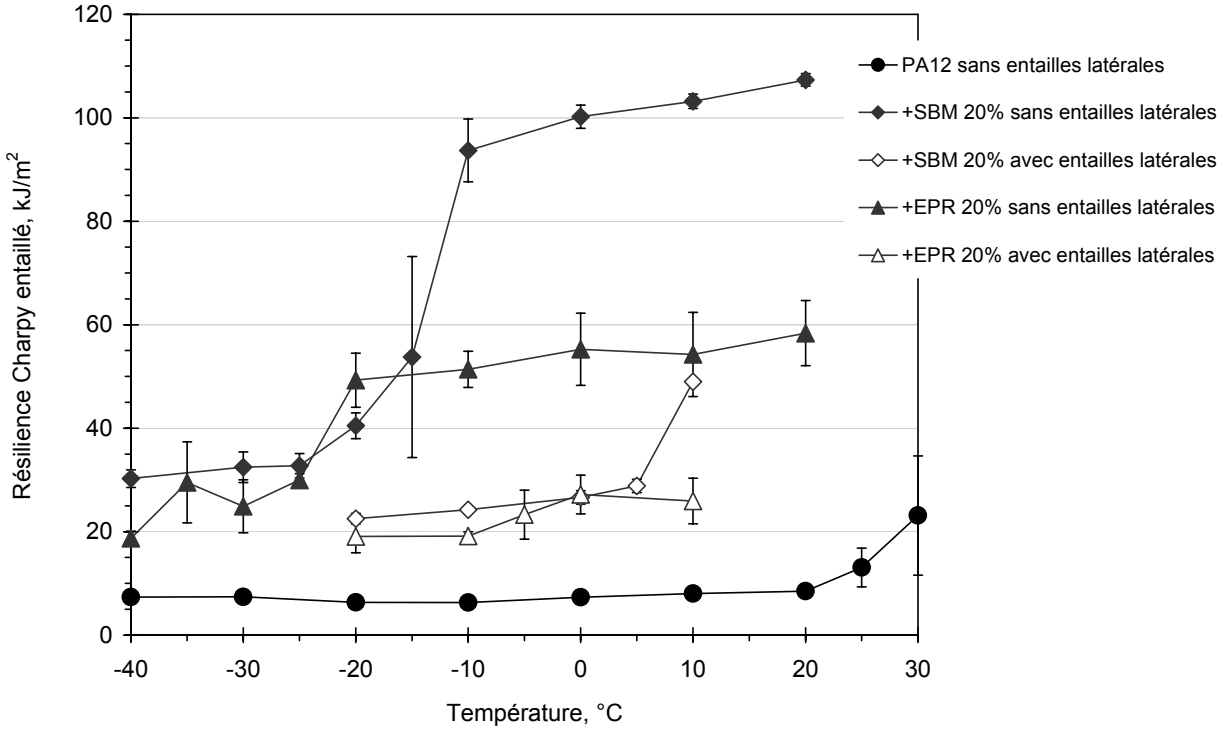


Figure 129: *Effet des entailles latérales sur la résilience Charpy entaillé en fonction de la température d'essai pour des barreaux injectés de polyamide-12 renforcé par SBM et EPRm.*

A5 – Observations de l'endommagement.

Nous reportons ici quelques observations de microscopie électronique à transmission et à balayage des zones endommagées dans des échantillons de polyamide-12 renforcé par des particules de SBM.

Des observations MET de l'endommagement ont été réalisées sur un barreau de polyamide-12 renforcé par 20% de SBM, ayant rompu de façon ductile lors d'un test Charpy. La zone endommagée sous le faciès de rupture est préalablement surfacée par ultramicrotomie puis plongée pendant 2 jours dans une solution à 0.2% de tétraoxyde de ruthénium (RuO_4). Le tétraoxyde de ruthénium qui diffuse dans le matériau endommagé a un double effet : il fige l'état de l'endommagement en réticulant les phases polybutadiène et polystyrène et il procure un meilleur contraste sous le faisceau d'électron en se fixant dans les zones de faible densité et autour des trous. Des coupes ont été prélevées environ 1 mm sous le faciès, perpendiculairement à la direction de propagation de fissure comme illustré sur la Figure 130a. Les observations obtenues sont présentées dans la Figure 131 et révèlent que la cavitation s'est produite dans les particules de SBM. Les particules ayant cavité sont constituées pour la plupart d'un trou de grande dimension et de plusieurs petits trous formés au sein de la nanostructure de SBM. Ceci suggère que des vides se forment dans la nanostructure du copolymère puis croissent ou coalescent.

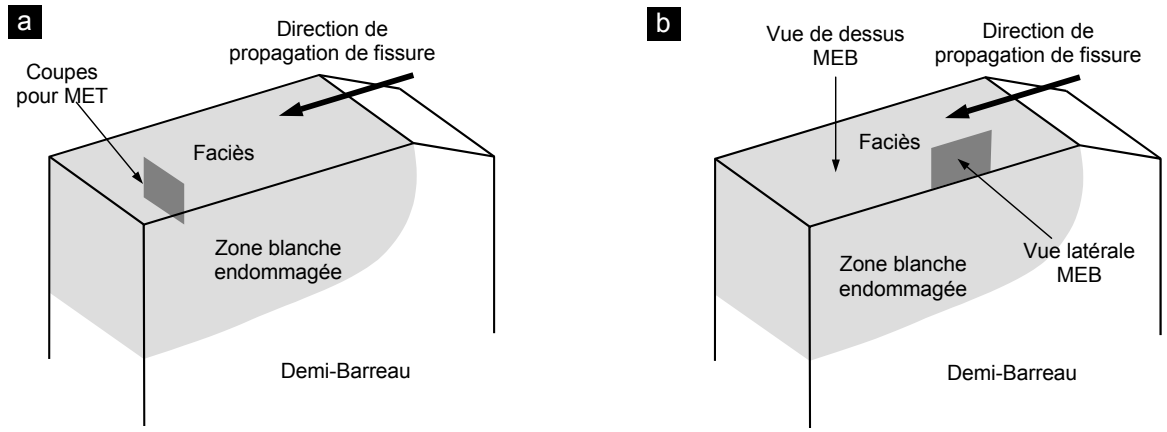


Figure 130: *Représentations d'un demi-barreau cassé lors d'un test Charpy entaillé avec les zones de prélèvement des coupes ultraminces et les zones d'observation pour le MET (**a**) et le MEB (**b**).*

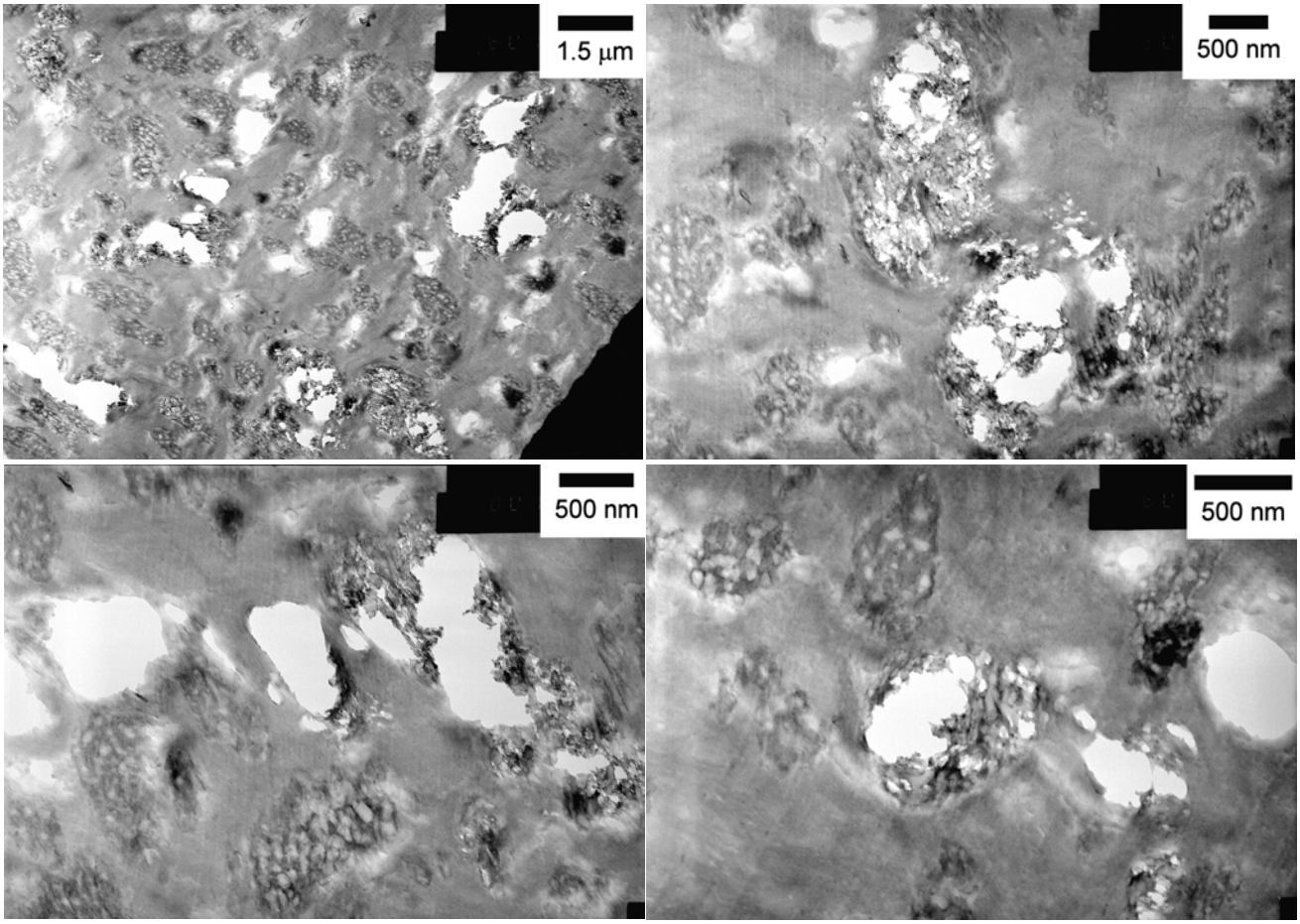


Figure 131: *Observations MET d'échantillons endommagés de polyamide-12 renforcé par 20% de SBM. La cavitation semble se produire essentiellement dans les particules de SBM.*

Les observations en MET sont délicates à interpréter car la coupe des films et le marquage peuvent eux-même endommager les systèmes ou introduire des artefacts. Pour compléter ces résultats, nous avons également réalisé des observations en MEB. Les images obtenues correspondent à une vue de dessus du faciès de rupture et à la vue d'une coupe latérale comme illustré sur la Figure 130b. La Figure 132 présente quelques-unes de ces photos. Là encore, la cavitation des particules apparaît assez nettement. En particulier, les observations du faciès (Figure 132a) montrent une structure semblable à celle d'un matériau poreux où les ligaments de matrice entourant les cavités sont fortement étirés et où l'on distingue par endroit les particules de SBM à l'intérieur des cavités. Les observations de la coupe latérale (Figure 132b) indiquent également que la cavitation s'est produite bien en dessous du faciès de rupture. L'endommagement semble nettement moins prononcé qu'au niveau du faciès de rupture et s'atténue au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. Seules

quelques particules ont cavité et les ligaments de matrice sont moins fortement étirés. Toutefois, cette cavitation est suffisante pour générer un blanchiment visible à l'œil nu qui nous permet d'identifier approximativement l'étendue de la zone endommagée.

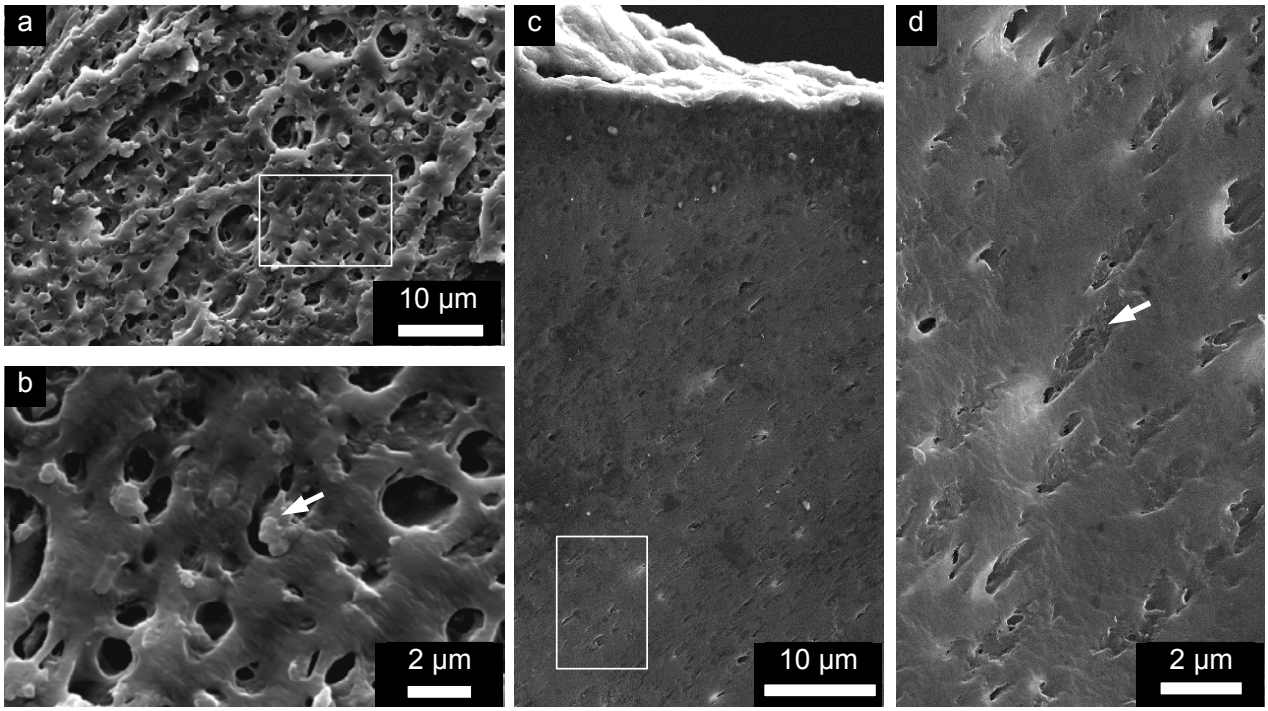


Figure 132: *Observations MEB d'échantillons endommagés de polyamide-12 renforcé par 20% de SBM : Vue de dessus du faciès de rupture (**a**, **b**) et vue d'une coupe latérale (**c**, **d**).Les cadres blancs sur **a** et **c** indiquent approximativement la position des agrandissements **b** et **d**. Les flèches blanches désignent une particule de SBM.*

A6 - Effets du traitement thermique.

Nous présentons ici les résultats détaillés des expériences de chromatographie et de diffraction des rayons X vérifiant que le traitement thermique décrit dans le Chapitre 5 ne modifie pas d'autres caractéristiques que l'organisation cristalline de la matrice.

Pas de dégradation de la matrice polyamide

Les possibles dégradation et polymérisation de la matrice polyamide lors du traitement thermique sont étudiées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans l'alcool benzylique à 130°C. Les signaux obtenus par réfractométrie et par viscosimétrie montrent que la distribution des masses moléculaires n'est pas significativement modifiée par le traitement thermique. Ces résultats sont présentés sur la Figure 133a pour les échantillons de polyamide-12 pur et sur les Figure 133b à d pour les échantillons renforcés par des dispersions de SBM. La légère déplétion observée au pied des pics de réfractométrie pour les échantillons renforcés provient du fait que ces pics sont la superposition des signaux du polyamide et du SBM qui ont des indices de réfraction de signe opposé dans l'alcool benzylique.

Pas de changement de phase cristalline

La nature de la phase cristalline des échantillons a été déterminée par diffraction des rayons X aux grands angles. Pour tous les échantillons, les profils de diffraction obtenus sont ceux de la phase pseudo-hexagonal γ du polyamide-12. Ces résultats ont été confirmés par des mesures en spectrométrie infra-rouge qui font également apparaître les bandes d'absorption caractéristiques de la phase γ.

Peu de changement du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité, χ, des échantillons a été principalement déterminé par des mesures de DSC. En prenant une enthalpie de fusion de la phase γ de 130 J/g[5], les taux de cristallinité sont tous compris entre 36 et 42% comme l'indique la Figure 134. De façon générale, le taux de cristallinité augmente après le traitement thermique. Ceci est attendu puisque le refroidissement est nettement plus lent: 2h pour le traitement thermique au lieu de 1 min pour l'injection. Les chaînes peuvent alors cristalliser plus parfaitement. Cependant,

[5] Gogolewski S., Gzerminiawska K. & Gasiorek M. *Colloid Polym. Sci.* 258-1130 (1980).

l'application du traitement thermique n'entraîne pas de variation très importante du taux de cristallinité. A l'exception du polyamide-12 pur et renforcé par 5% de SBM, l'augmentation de χ ne dépasse pas 2%.

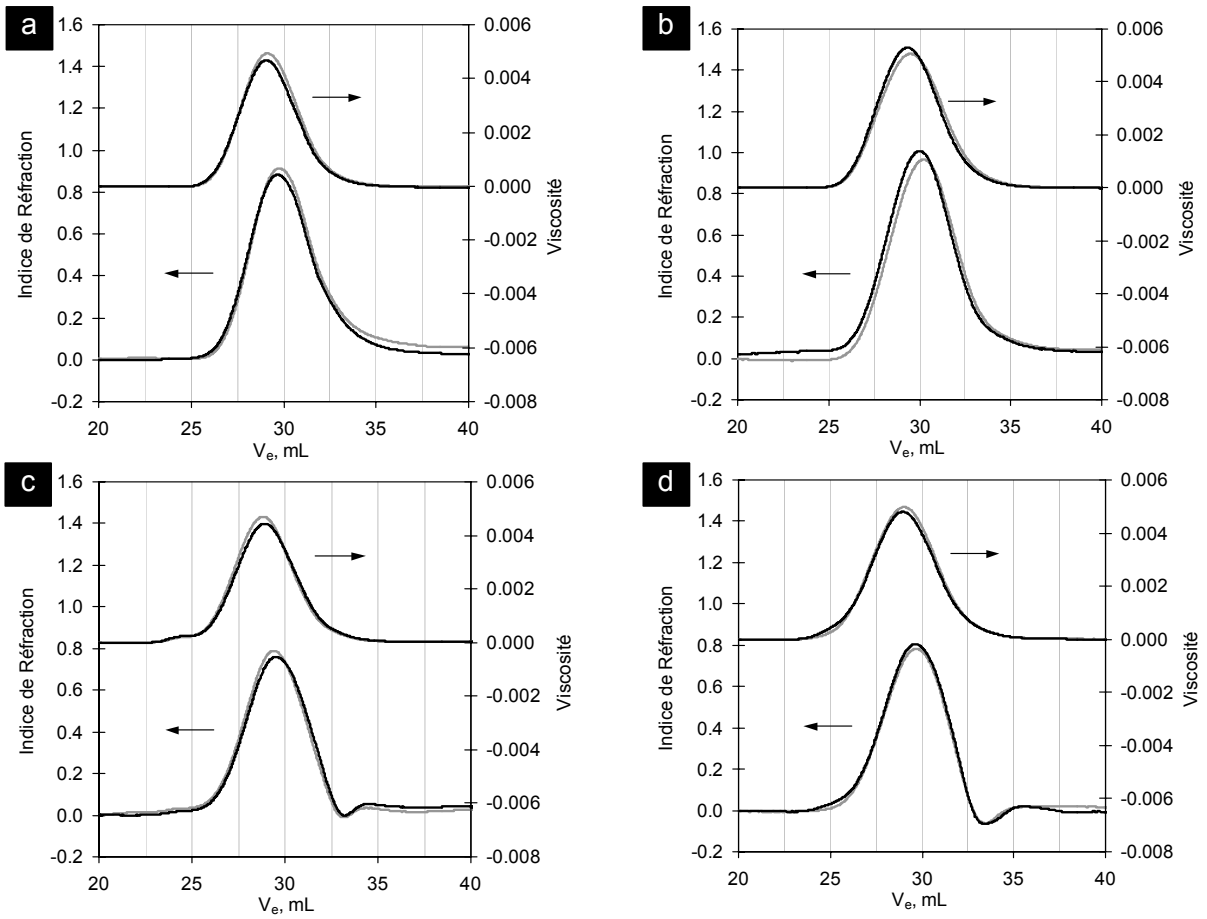


Figure 133: *Chromatogrammes d'échantillons injectés (—) et recristallisés après traitement thermique (—) pour du polyamide 12 pur (**a**) et renforcé par 5, 10 et 20% SBM (**b-d**).*

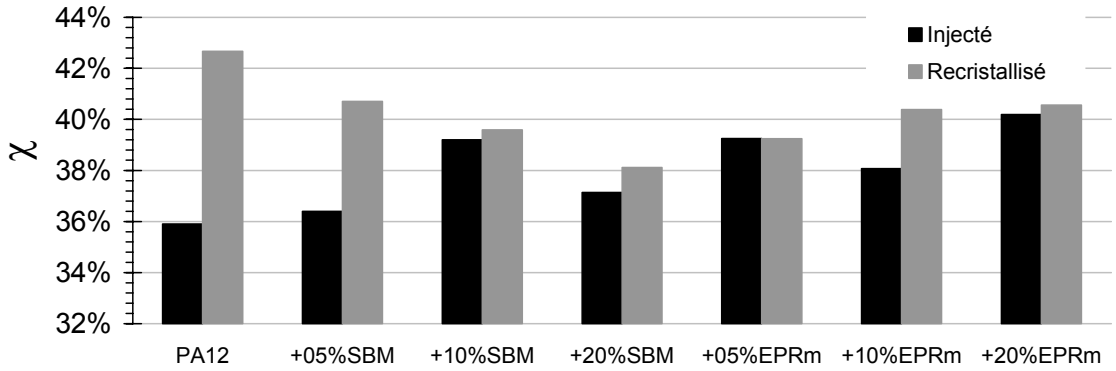


Figure 134: *Taux de cristallinité mesurés par DSC pour différents systèmes de polyamide-12 injectés et recristallisés.*

A7 – Observations MET de l'organisation cristalline

L'utilisation d'un marquage adapté (cf. annexe A1 et Chapitre 5) nous a permis d'observer de façon précise l'organisation cristalline locale de la matrice dans les systèmes renforcés de polyamide-12. Les résultats les plus significatifs sont présentés dans les chapitres 5 et 6. Nous reportons ici quelques observations peu commentées montrant les lamelles cristallines dans différents systèmes de polyamide-12 renforcés ou non, injectés ou recristallisés.

Afin de pouvoir comparer les observations d'un échantillon à l'autre, toutes les coupes ultraminces ont été coupées dans une même région de l'échantillon : environ 1 cm sous le milieu des barreaux (endroit où les barreaux sont entaillés pour les tests de choc). Dans cette région, des coupes ont été prélevées dans des plans soit parallèles soit perpendiculaires à la direction d'injection. Sur les photos ci-dessous, nous avons précisé où était prélevée la coupe (cœur, peau, zone intermédiaire) et quelle histoire thermo-mécanique l'échantillon avait subi (injecté ou recristallisé).

Polyamide pur

Echantillon injecté

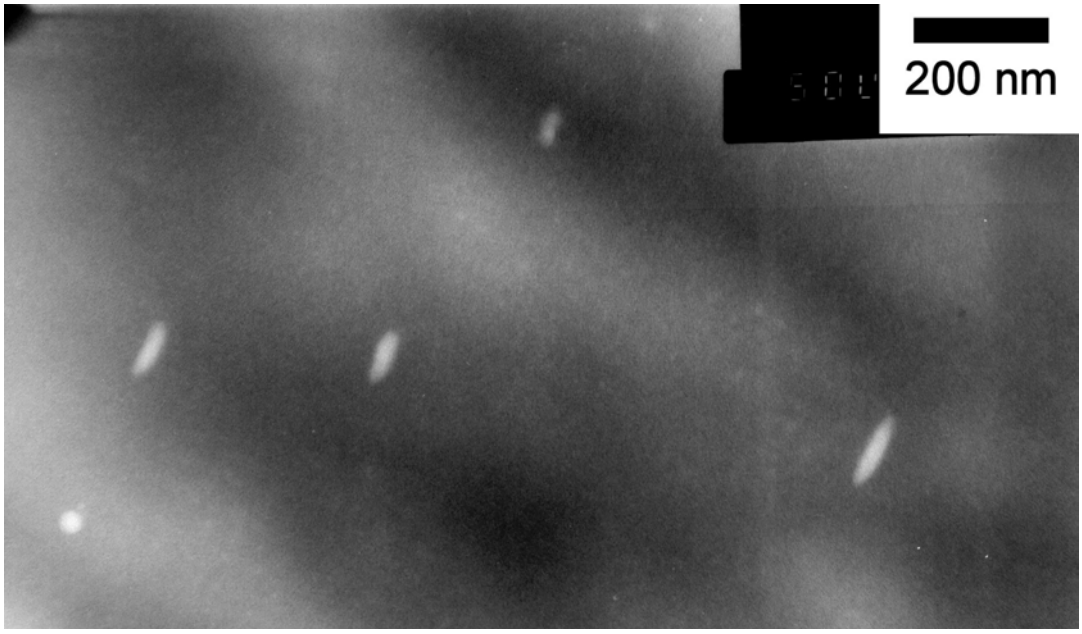


Figure 135: *Polyamide-12 injecté dans la peau parallèlement à la direction d'injection. On ne distingue pas de lamelles cristallines.*

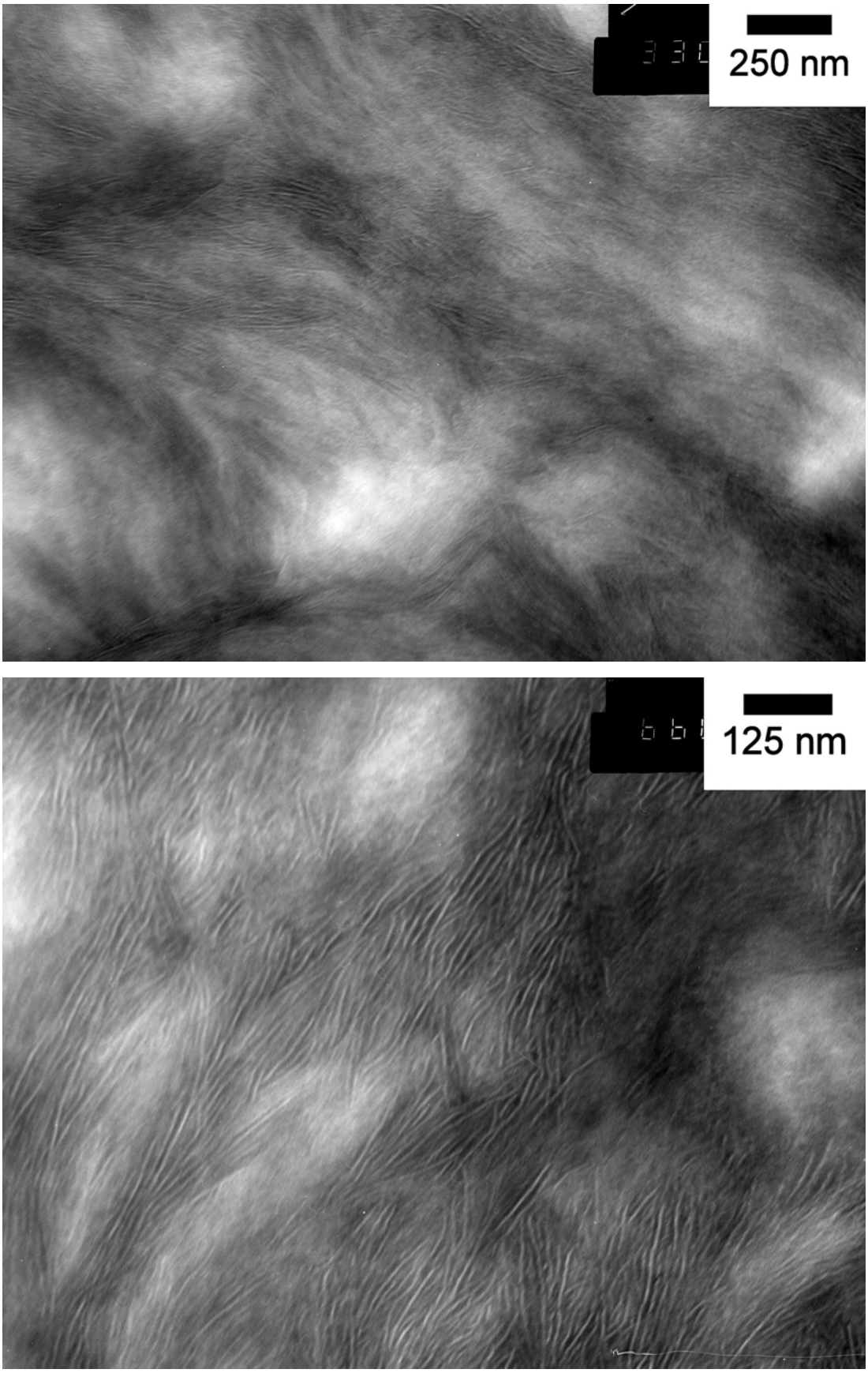


Figure 136: *Polyamide-12 injecté dans la zone intermédiaire parallèlement à la direction d'injection.*

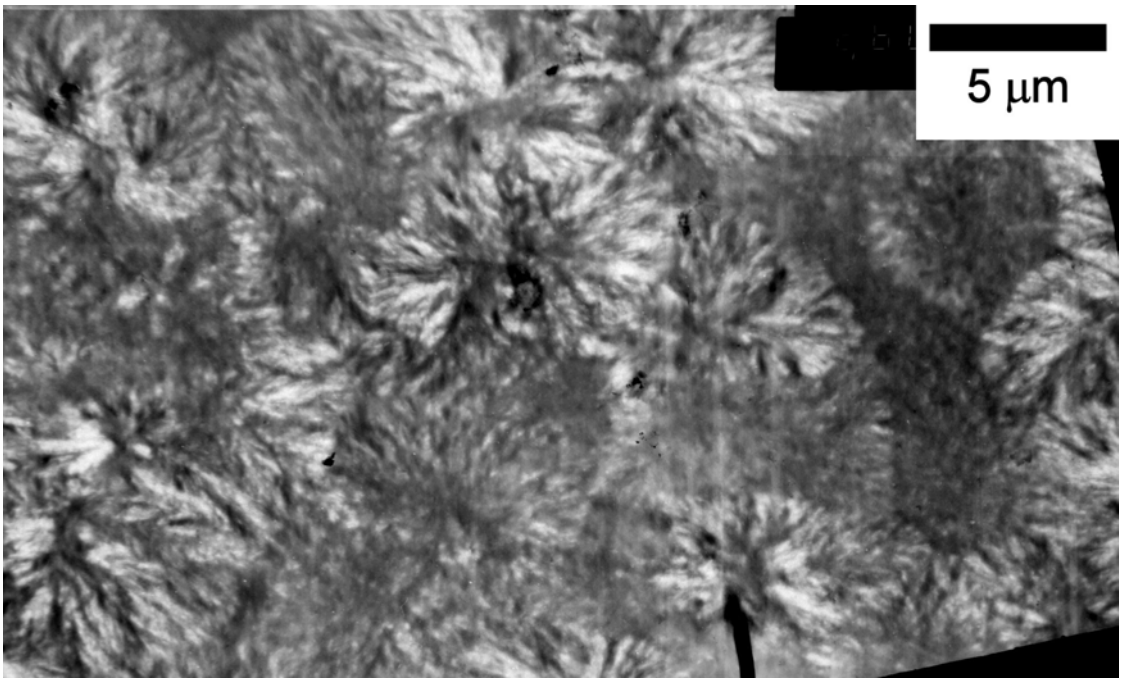


Figure 137: *Polyamide-12 injecté dans le cœur parallèlement à la direction d'injection .On distingue des petits sphérolites d'environ 5 µm de diamètre.*

Echantillon recristallisé

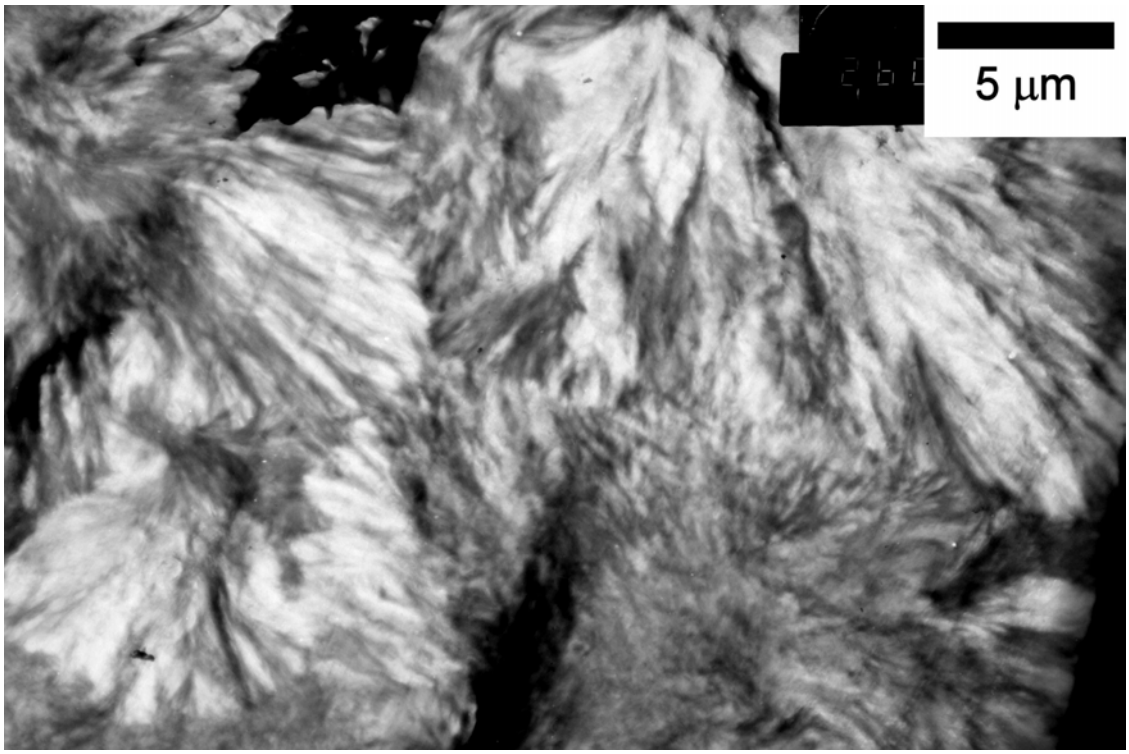


Figure 138: *Polyamide-12 recristallisé dans le cœur perpendiculairement à la direction d'injection. Les sphérolites sont de grande dimension avec des diamètres de plusieurs dizaines de µm.*

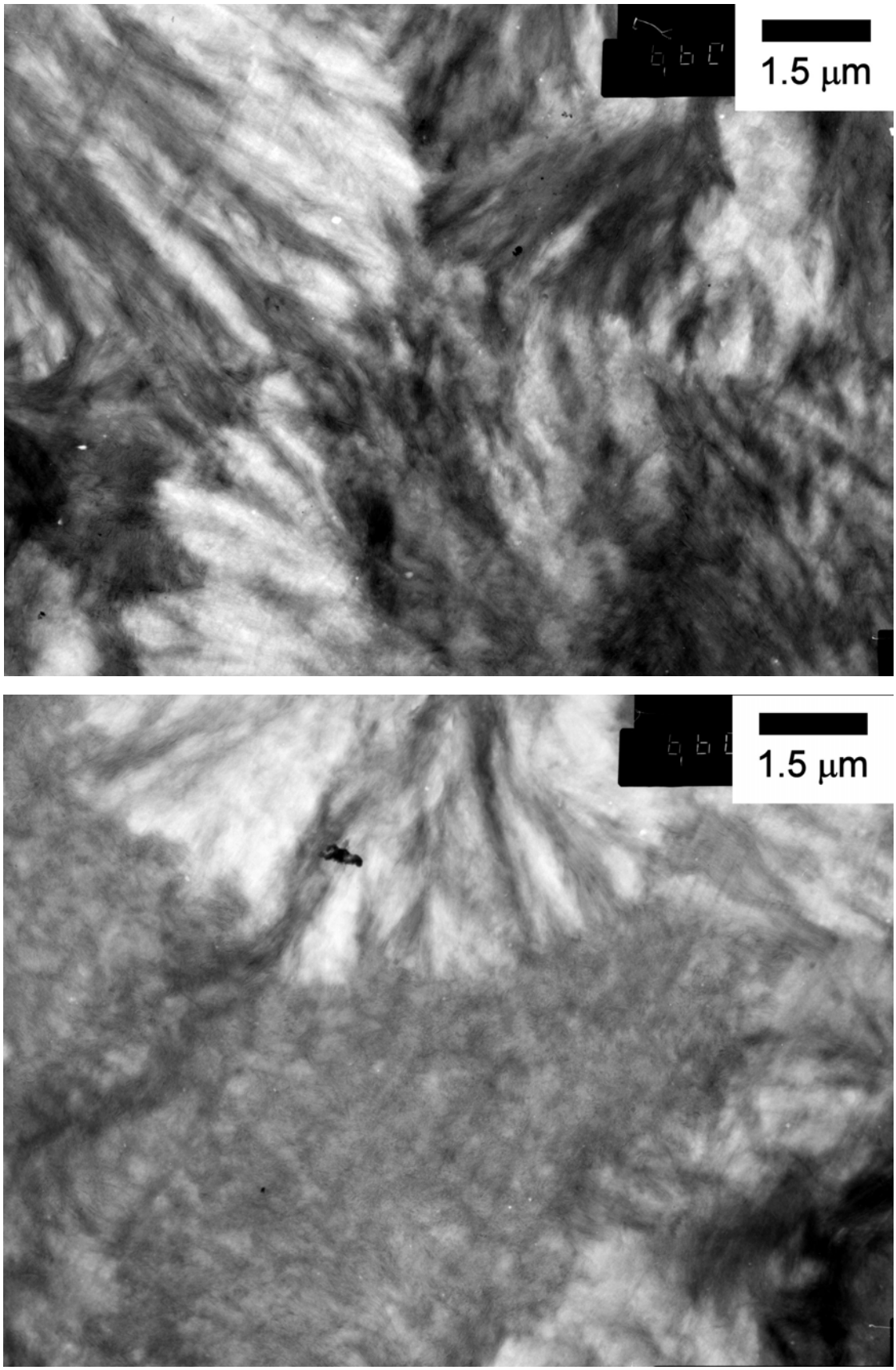


Figure 139: *Polyamide-12 recristallisé dans le cœur perpendiculairement à la direction d'injection. Photos cadrées sur les sphérolites et les régions intersphérolitiques.*

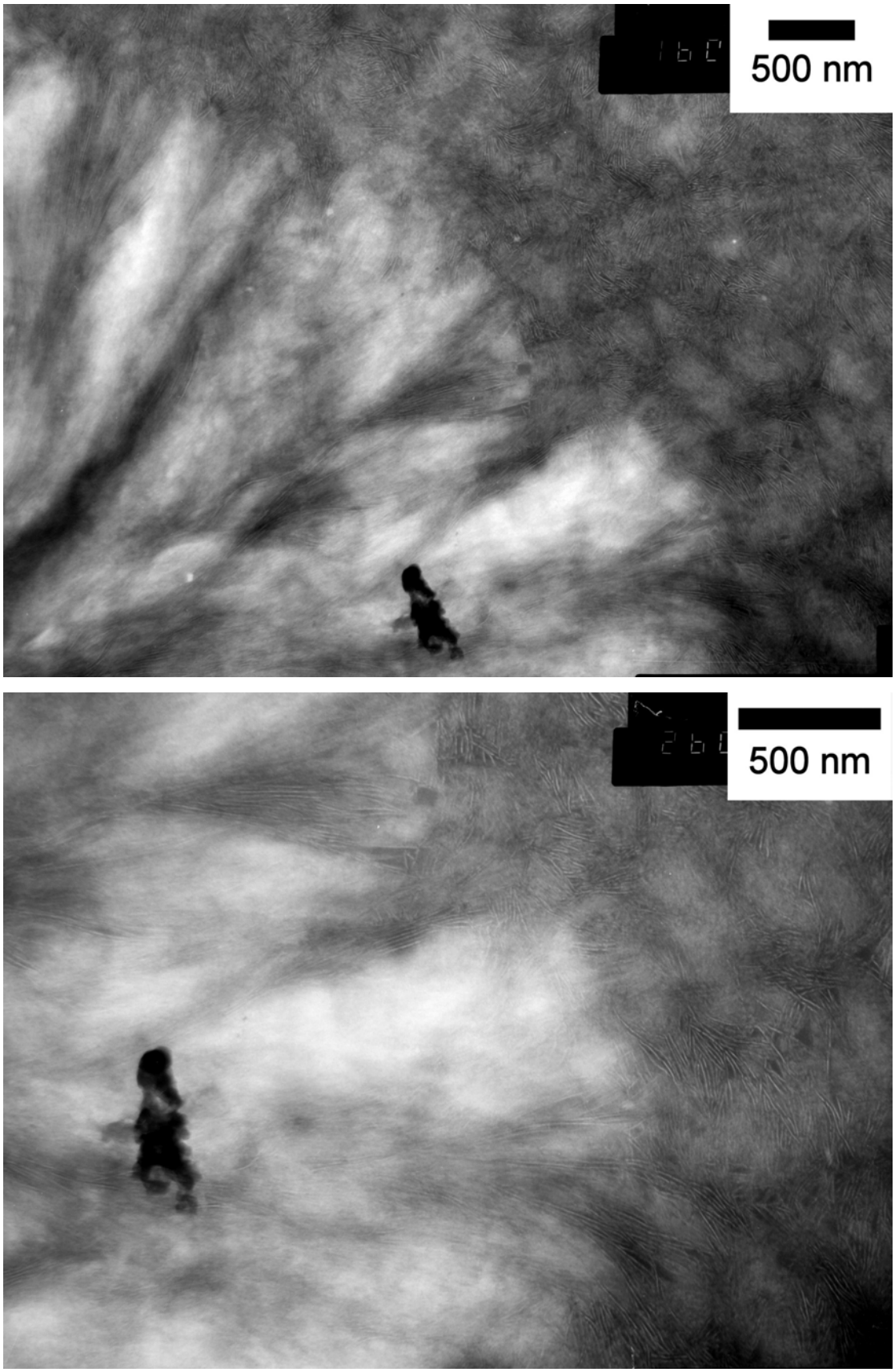


Figure 140: *Polyamide-12 recristallisé dans le cœur perpendiculairement à la direction d'injection. Photos cadrées sur le bord d'un sphérolite.*

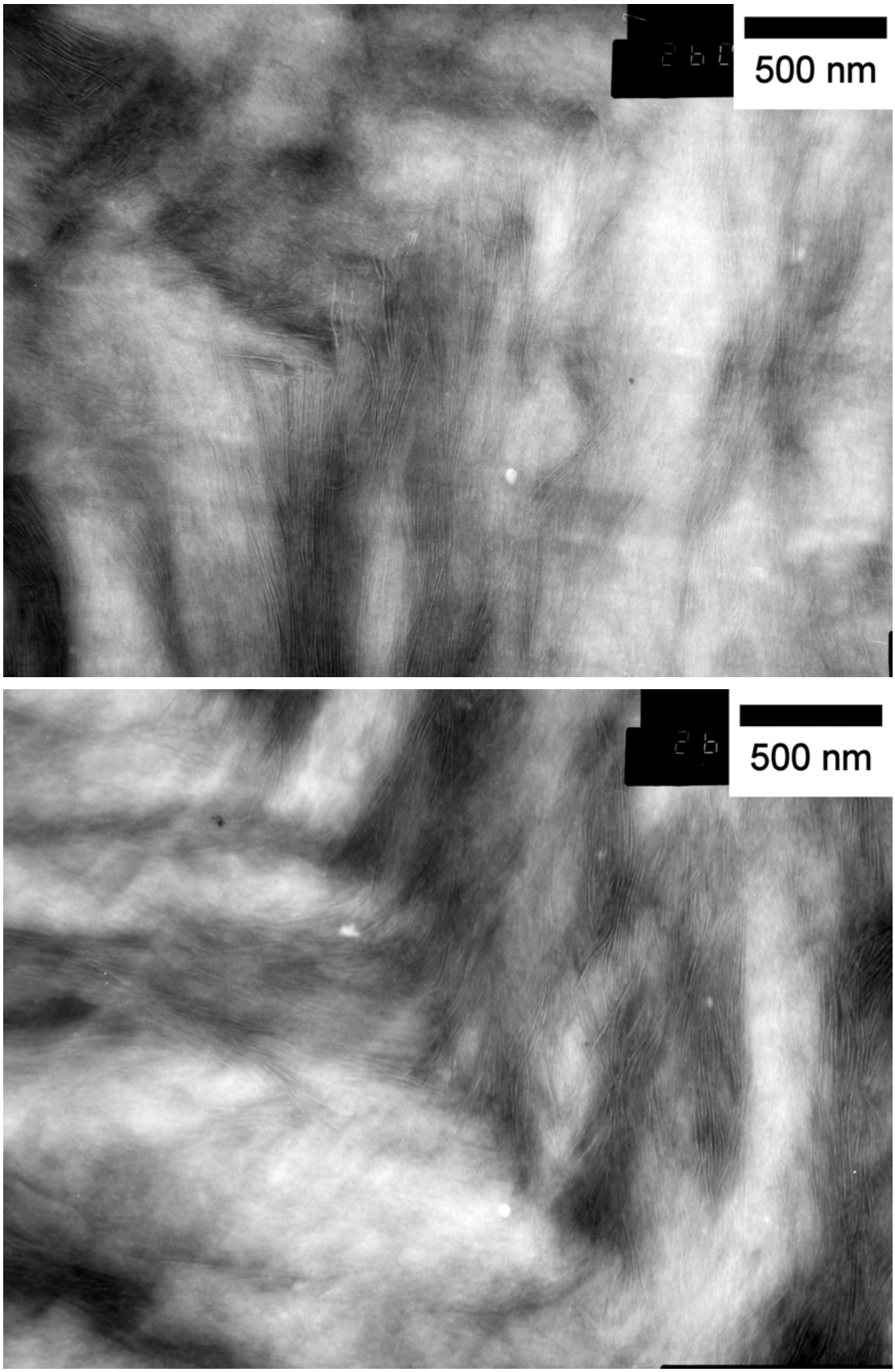


Figure 141: *Polyamide-12 recristallisé dans le cœur perpendiculairement à la direction d'injection. Photos cadrées sur une région intersphérolitique entre deux sphérolites.*

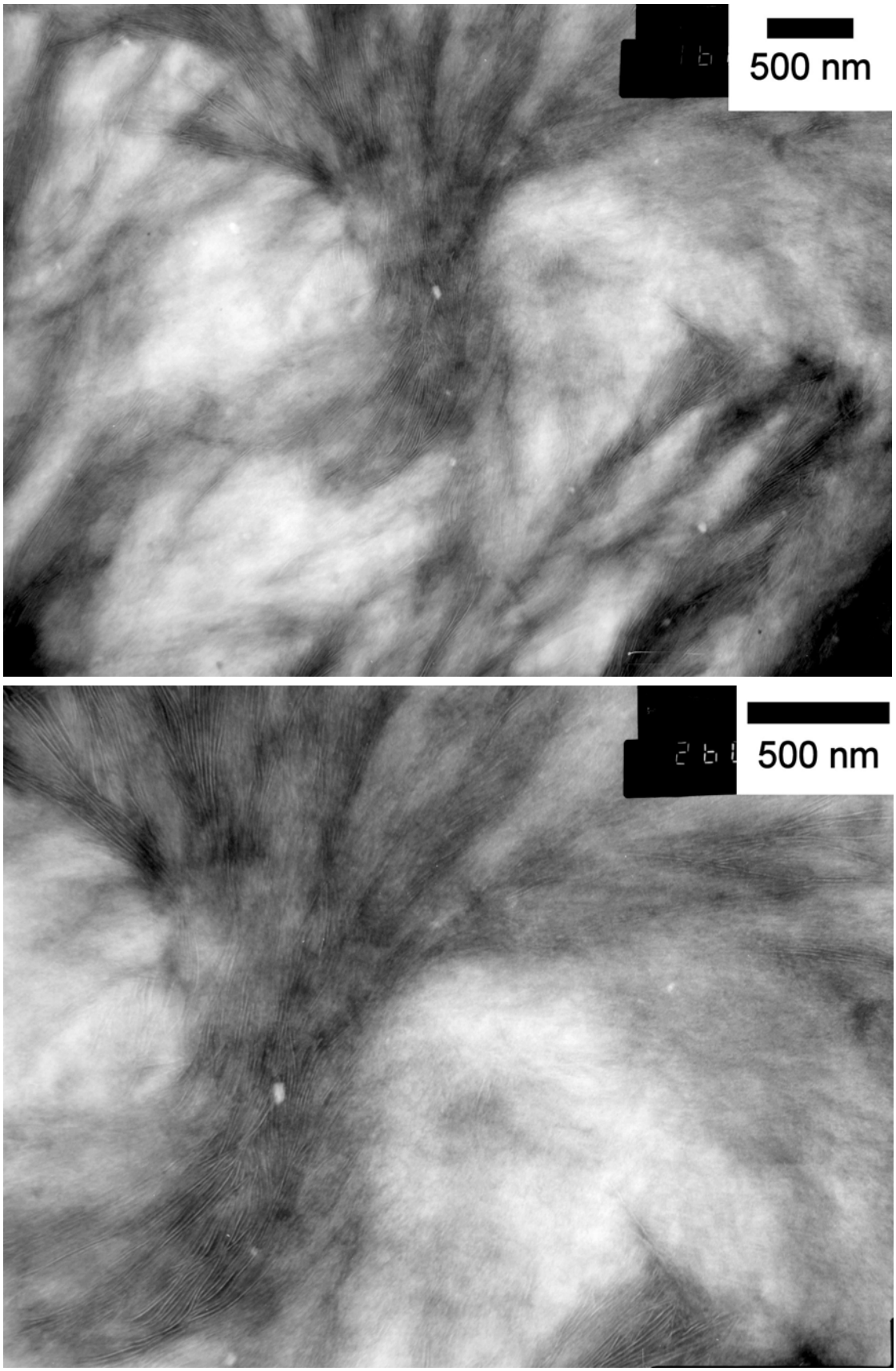


Figure 142: *Polyamide-12 recristallisé dans le cœur perpendiculairement à la direction d'injection. Photos cadrées sur le cœur d'un sphérolite.*

Polyamide renforcé avec 15%SBM

Echantillon injecté

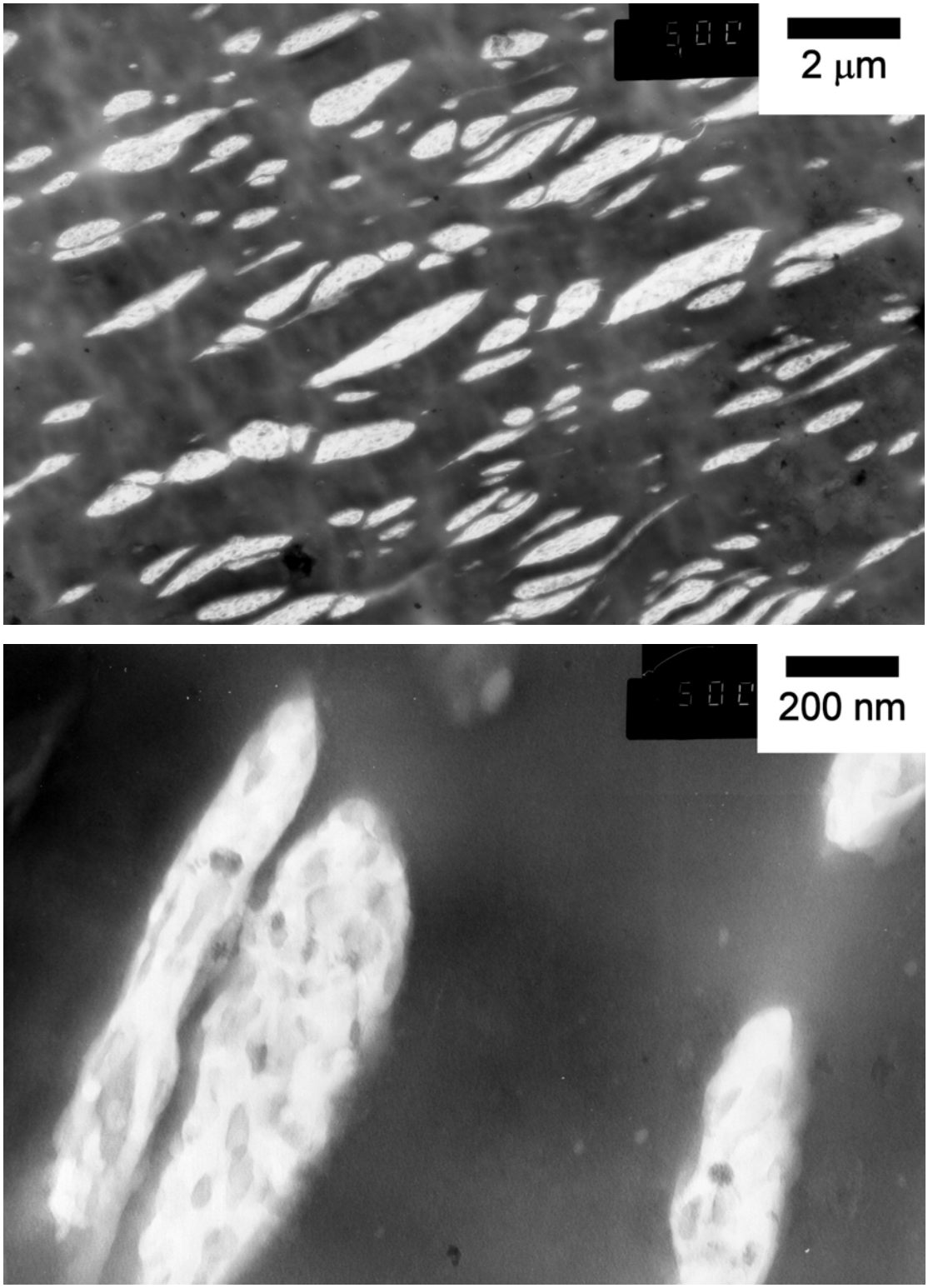


Figure 143: *Polyamide-12 renforcé par 15% SBM injecté dans la peau parallèlement à la direction d'injection. On ne distingue pas de lamelles cristallines.*

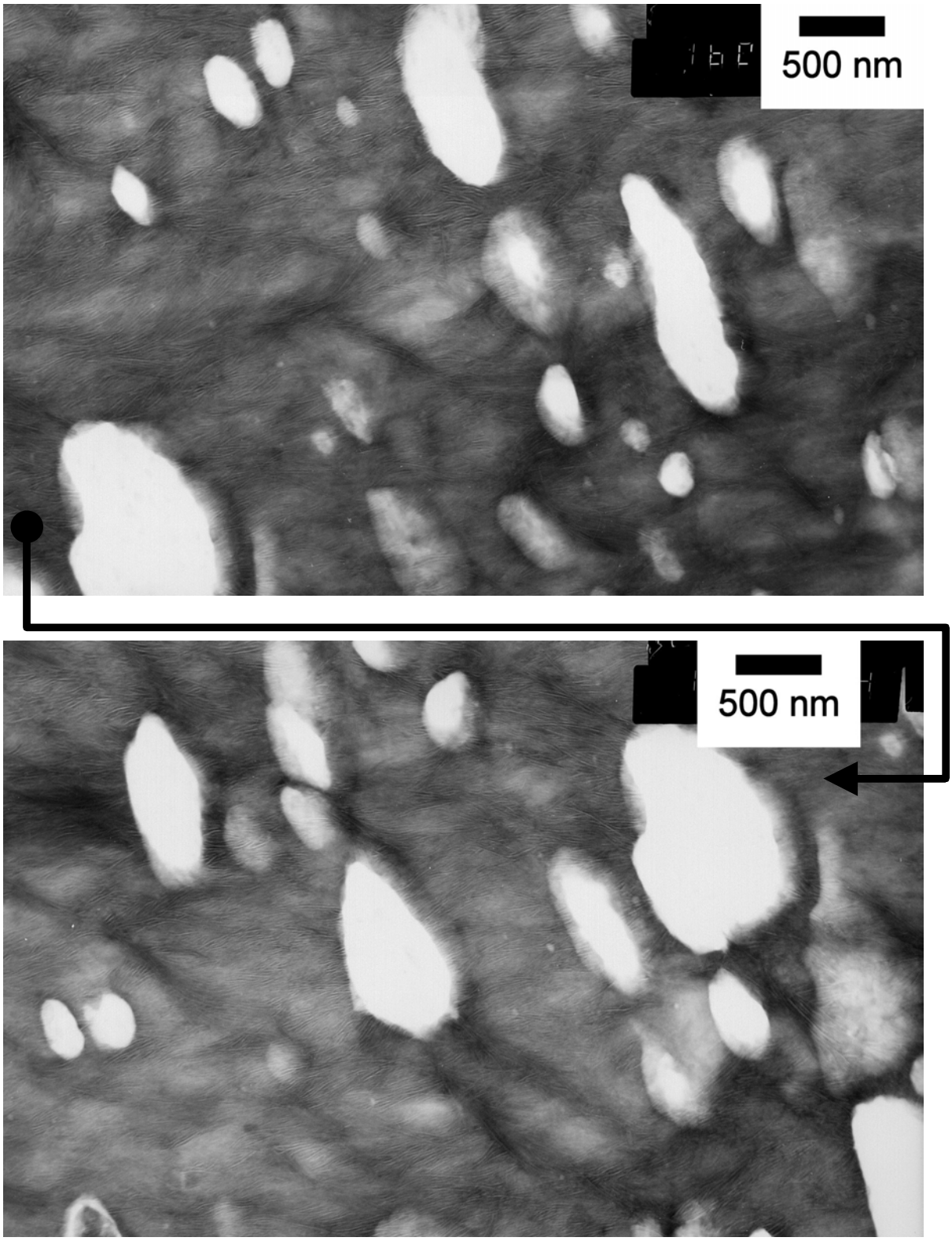


Figure 144: *Polyamide-12 renforcé par 15% SBM injecté dans la zone intermédiaire parallèlement à la direction d'injection. Les photos sont prises à la suite et se juxtaposent selon les flèches. Les lamelles cristallines s'étendent dans une même direction sur plusieurs dizaines de µm. On ne distingue pas de sphérolites.*

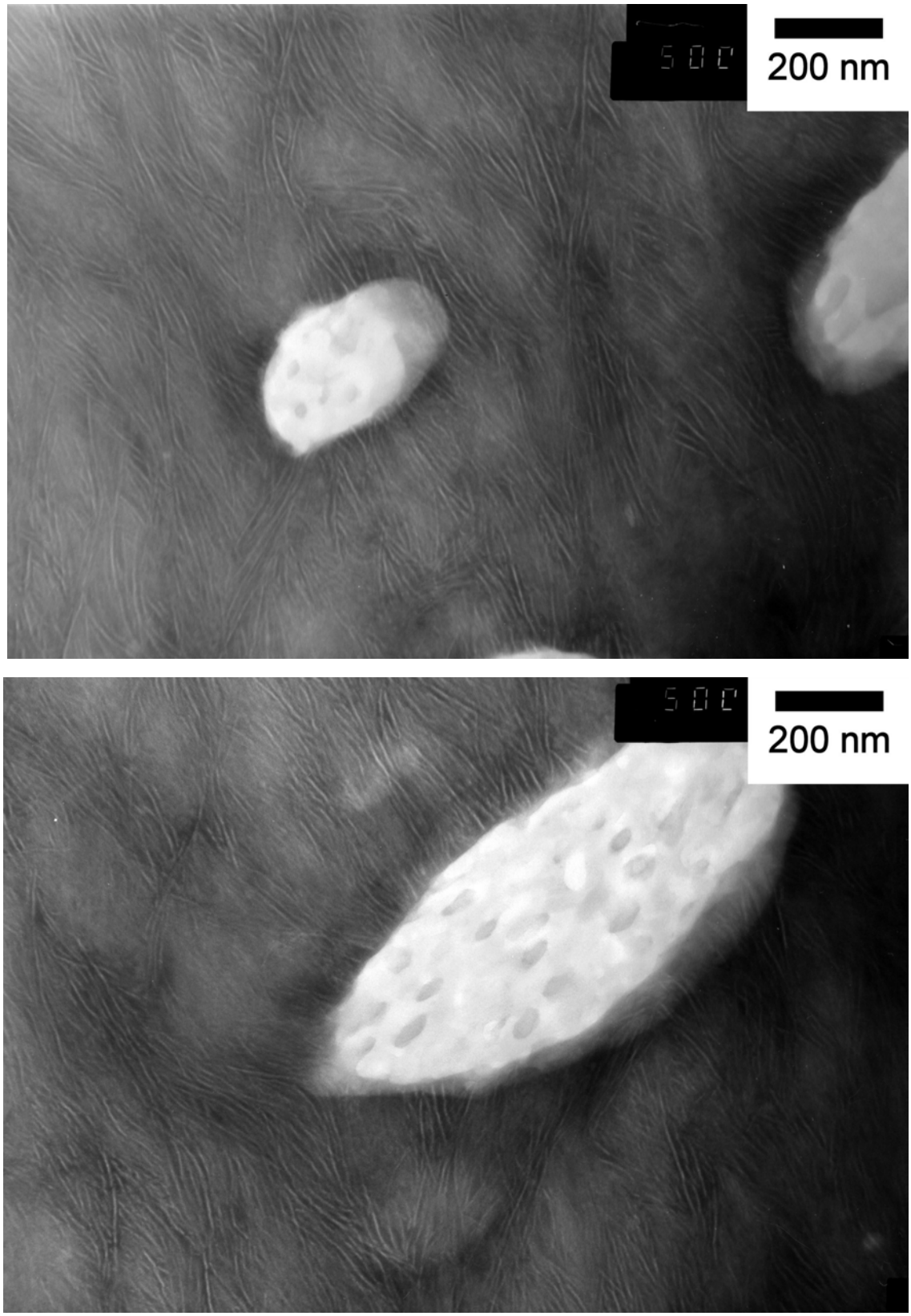


Figure 145: *Polyamide-12 renforcé par 15% SBM injecté dans la zone intermédiaire parallèlement à la direction d'injection. Photos cadrées autour de particules de SBM. On ne distingue pas de couche transcristalline.*

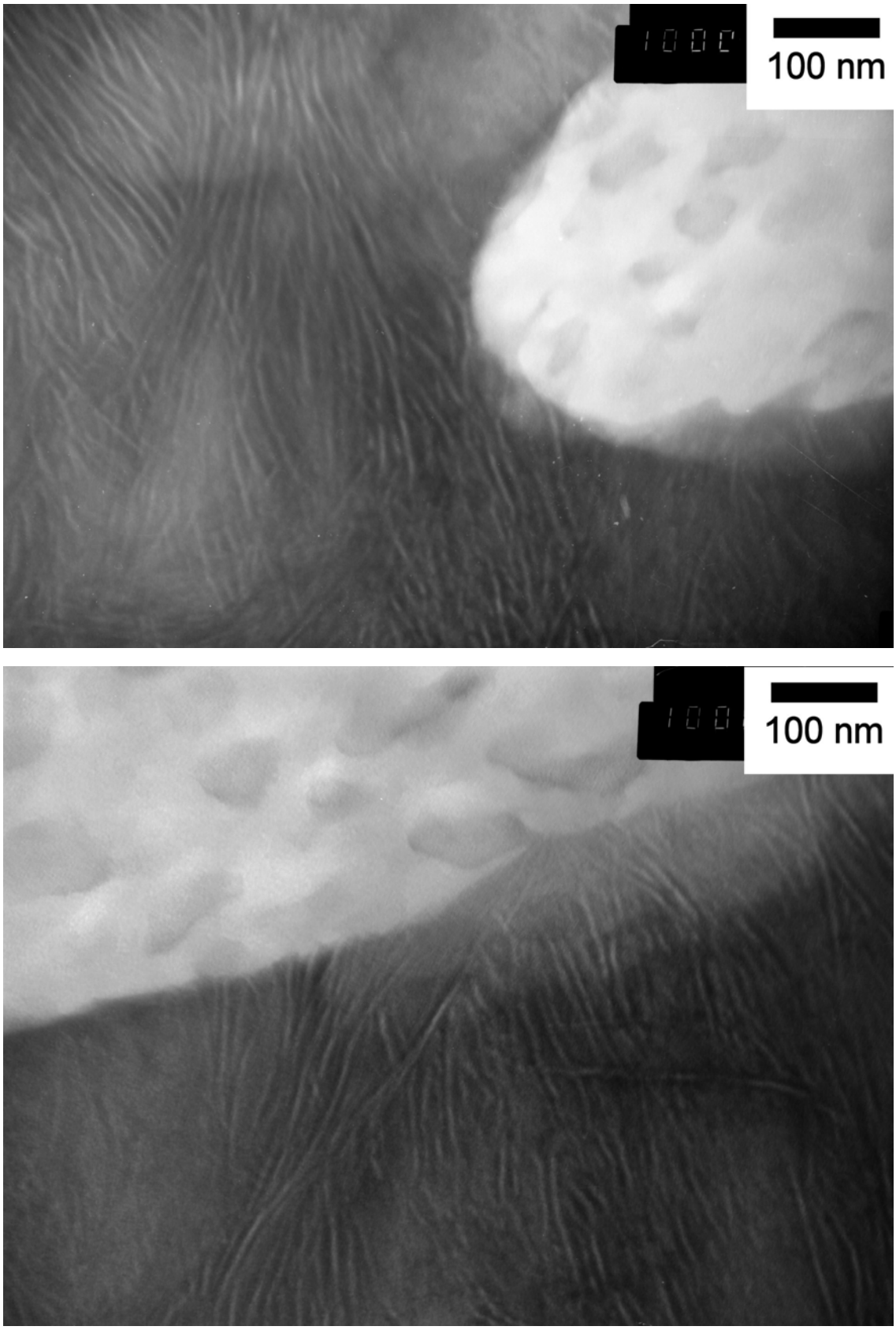


Figure 146: *Polyamide-12 renforcé par 15% SBM injecté dans la zone intermédiaire parallèlement à la direction d'injection. Photos cadrées autour de particules de SBM. On ne distingue pas de couche transcristalline.*

Echantillon recristallisé

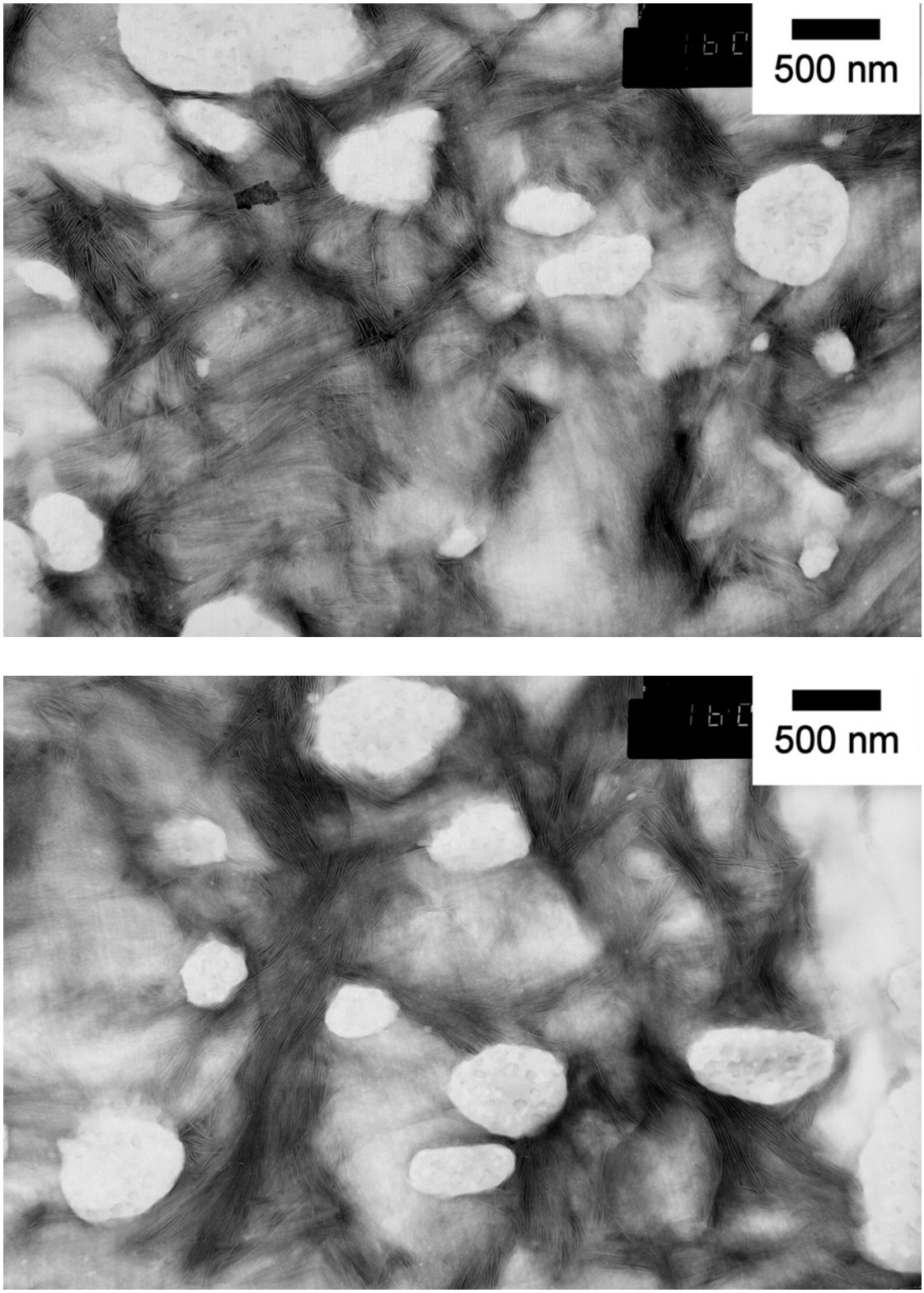


Figure 147: *Polyamide-12 renforcé par 15% SBM recristallisé dans la zone intermédiaire parallèlement à la direction d'injection. Les lamelles forment des grains avec des orientations différentes.*

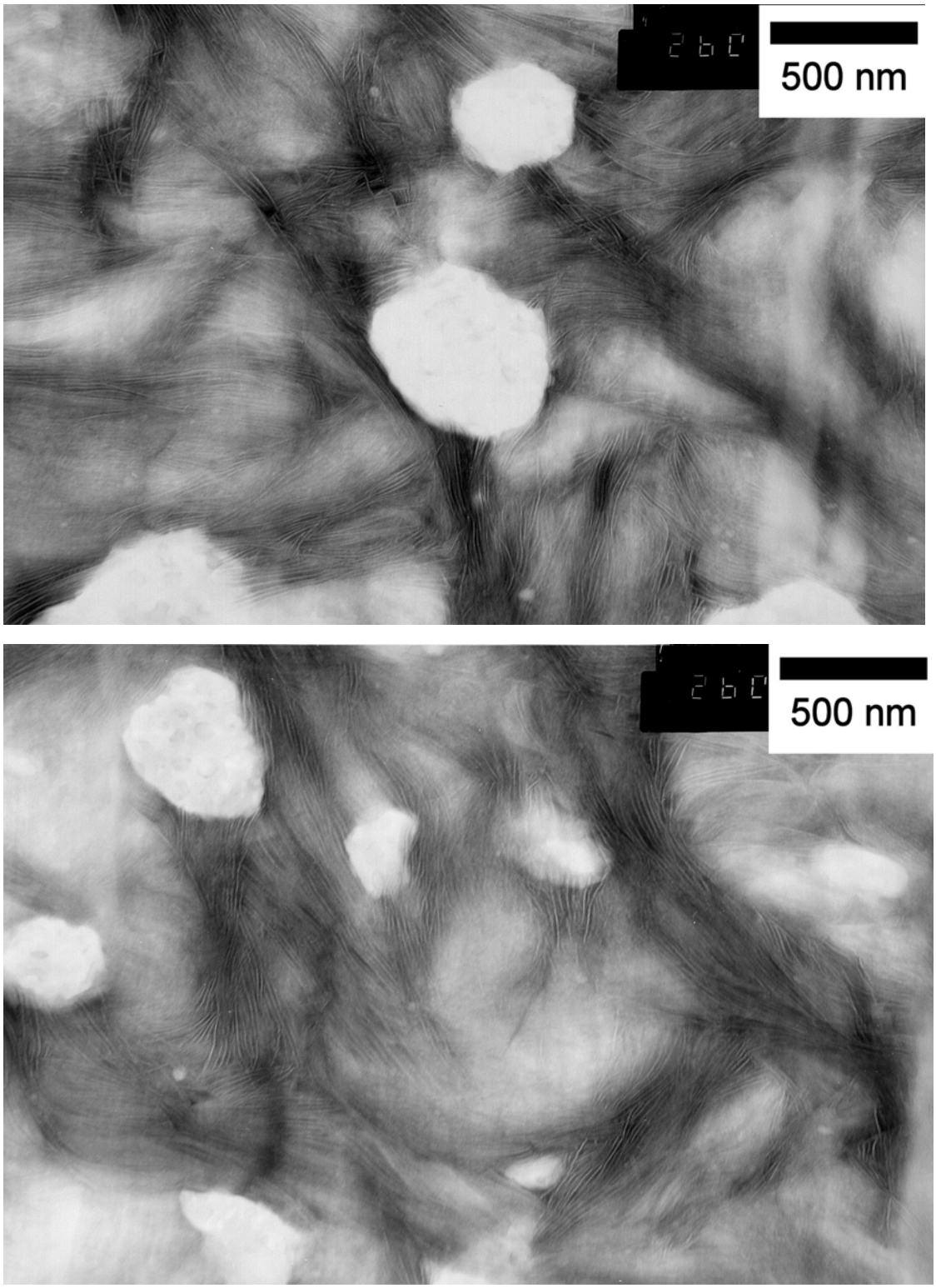


Figure 148: *Polyamide-12 renforcé par 15% SBM recristallisé dans la zone intermédiaire parallèlement à la direction d'injection. Les lamelles forment des grains avec des orientations différentes.*

A8 – Sensibilité aux conditions d'injection.

Les résultats du chapitre 5 montrent que l'efficacité du renforcement dépend de l'organisation cristalline et donc des conditions de mise en forme. Cette sensibilité à la mise en forme a été étudiée en injectant des barreaux dans différentes conditions. La fenêtre de conditions accessibles permettant de remplir le moule et d'obtenir des barreaux de bonnes dimensions était relativement restreinte. Bien que nous observons des variations significatives de la structure cristalline macroscopique des barreaux, les effets sur le renforcement sont pour la plupart peu importants comparés aux variations observées avec les plaques injectées. Nous reportons ici les principaux résultats.

Les injections ont été réalisées au Cerdato sur une presse Battenfeld 800 CDC. Trois systèmes ont été étudiés : polyamide-12 pur et renforcé par 20% SBM ou 20% EPRm. Trois paramètres ont été modifiés : la température de la matière (T_m), le débit d'injection (Q) et la pression de maintien (P_m). Les autres paramètres ont été fixés dans les conditions standards de l'étude (vitesse de rotation des vis : 130 rpm, température de moule : 40°C, temps de maintien : 25 s et temps de refroidissement : 20 s). L'ensemble des conditions étudiées sont résumées dans le Tableau 2 ci-dessous.

Conditions d'injection		
P_m, bar	T_m, °C	Q, cm^3/s
600	230-250	10
		80
	250-270	26.5
	270-290	10
		80
1600	250-270	26.5
		80

Tableau 2: *Conditions d'injection de barreaux de choc Charpy.*

Les observations en microscopie optique entre polariseurs croisés montrent que les conditions d'injection ont des effets importants sur la structure des barreaux. Les tendances sont les mêmes pour les trois systèmes étudiés. La Figure 149 illustre le cas des barreaux de polyamide-12 renforcé par 20% de EPRm dans lesquels des coupes ont été prélevées à

environ 3 cm du seuil d'injection. Les dimensions de la peau et du cœur varient significativement avec la température de la matière et le débit d'injection. Ces effets semblent bien séparés: d'une part, l'épaisseur de la peau augmente lorsque le débit augmente ; d'autre part, l'épaisseur du cœur diminue lorsque la température matière augmente. Les effets de la pression de maintien sont moins évidents: l'épaisseur du cœur semble diminuer pour les fortes pressions de maintien.

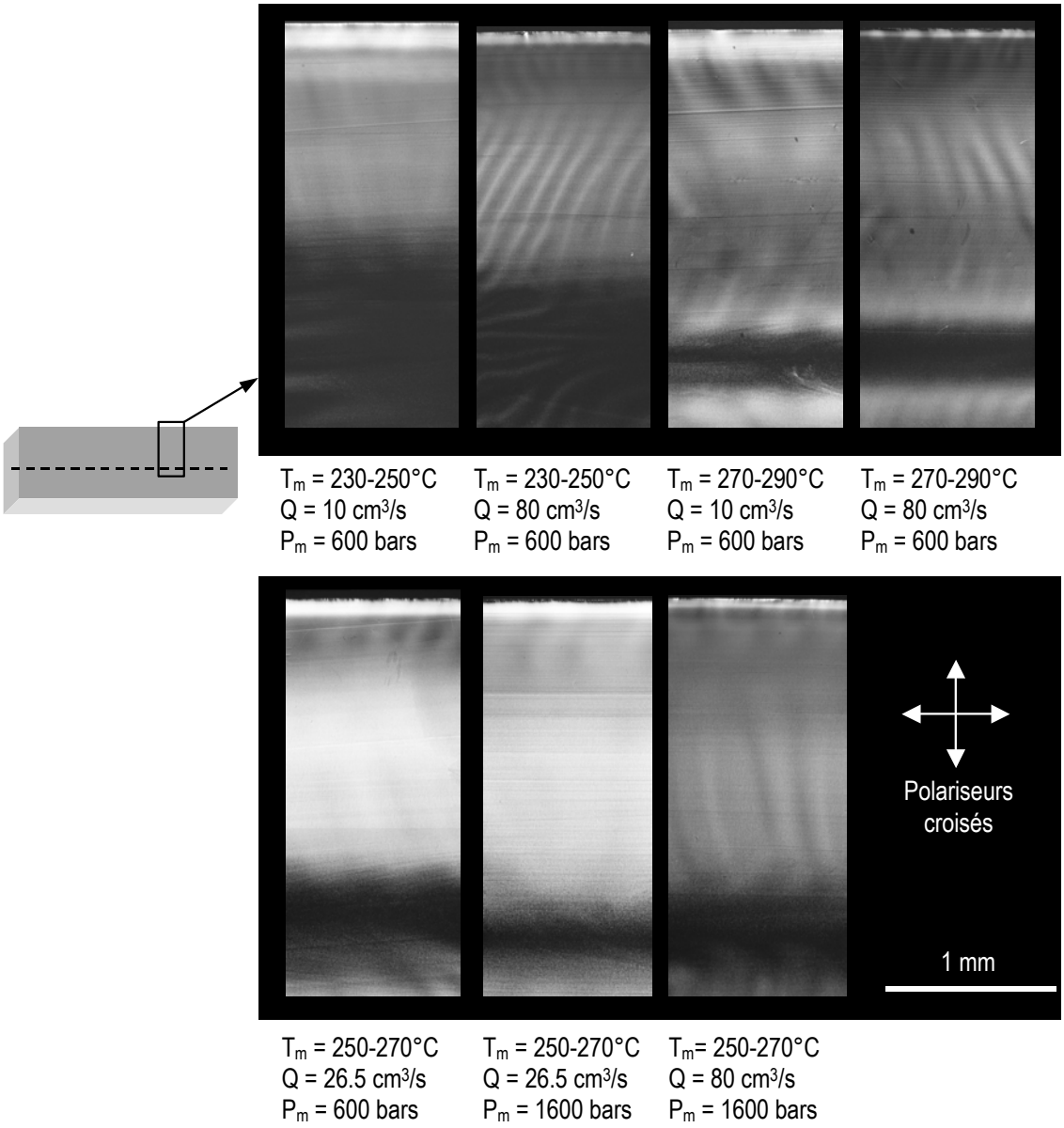


Figure 149: *Observations entre polariseurs croisés de coupes de barreaux de polyamide-12 renforcé par 20% de EPRm injectés dans différentes conditions. (épaisseur = 5 µm)*

La résistance au choc de ces échantillons a été caractérisée par des essais Charpy instrumenté à 25°C. La Figure 150 représente les valeurs de résilience, de force maximum avant rupture et de raideur en fonction de la température de la matière, T_m. De façon générale, ces résultats ne font pas apparaître de variations importantes des propriétés de choc avec les conditions d'injection. Les trois systèmes ont des comportements sensiblement constants: la rupture du polyamide-12 pur est fragile avec une résilience, J, d'environ 15 kJ/m^2 et une raideur d'environ 68 kN/m; avec 20% EPRm, la rupture est ductile (J ~ 60 kJ/m^2) mais la raideur chute significativement à 44 kN/m; avec 20% SBM, le comportement est également ductile avec une dissipation d'énergie importante (J ~ 110 kJ/m^2) sans grande diminution de la raideur (64 kN/m).

Pour les systèmes renforcés avec EPRm et SBM, les performances du renforcement semblent s'améliorer légèrement lorsque T_m augmente : la résilience (Figure 150a) et la force maximum avant rupture (Figure 150b) augmentent sensiblement. Sous réserve qu'ils soient significatifs, ces effets semblent supporter les effets d'orientation mis en évidence dans le chapitre 6 avec les plaques injectées. En effet, les observations optiques de la Figure 149 montrent que la structure des barreaux est globalement plus orientée lorsque T_m augmente. Les légères améliorations des propriétés choc pourraient donc être dues à une orientation des chaînes parallèlement à la direction d'injection plus prononcée permettant une déformation plastique plus étendue. En revanche, les faibles effets de la pression de maintien qui gouverne l'épaisseur de la peau suggèrent que la présence d'une peau n'est pas un élément déterminant pour la rupture de ces échantillons.

La résistance au choc à basse température des différents échantillons a également été caractérisée par choc Charpy entaillé autour de la température de transition ductile-fragile. Le nombre de points obtenus est insuffisant pour faire apparaître des différences significatives de transition ductile-fragile : elle se situe autour de –25 ± 5°C pour les systèmes renforcés par 20% EPRm et –15 ± 5°C pour les systèmes renforcés par 20% SBM. Toutefois, on distingue que les échantillons injectés à basse température 230-250°C sont moins résistants et présentent une température de transition légèrement plus élevées comme le montre la Figure 151. Comme pour les essais instrumentés, ces résultats semblent souligner les effets d'orientation puisque les observations de microscopie montrent que les échantillons obtenus à 230-250°C sont moins orientés que les autres (cf. Figure 149).

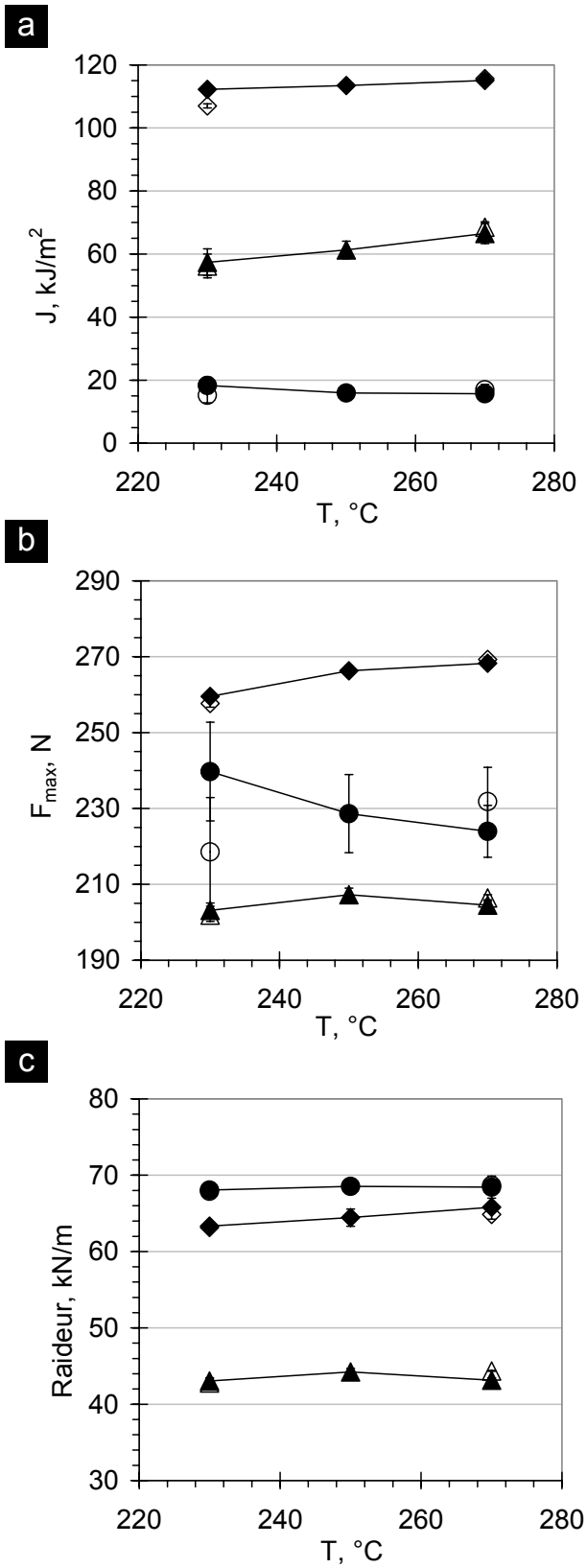


Figure 150: *Résilience (**a**), de la force maximum à rupture (**b**) et de la raideur (**c**) en fonction de la température d'injection T_m des barreaux (230-250°C, 250-270°C et 270-290°C) pour du polyamide-12 pur (●,○) et renforcé par 20% EPRm (▲,△) et 20% SBM (◆,◇). Symboles pleins: Q = 10 ou 26,5 cm^3/s; symboles ouverts: Q = 80 cm^3/s. (P_m = 600 bars).*

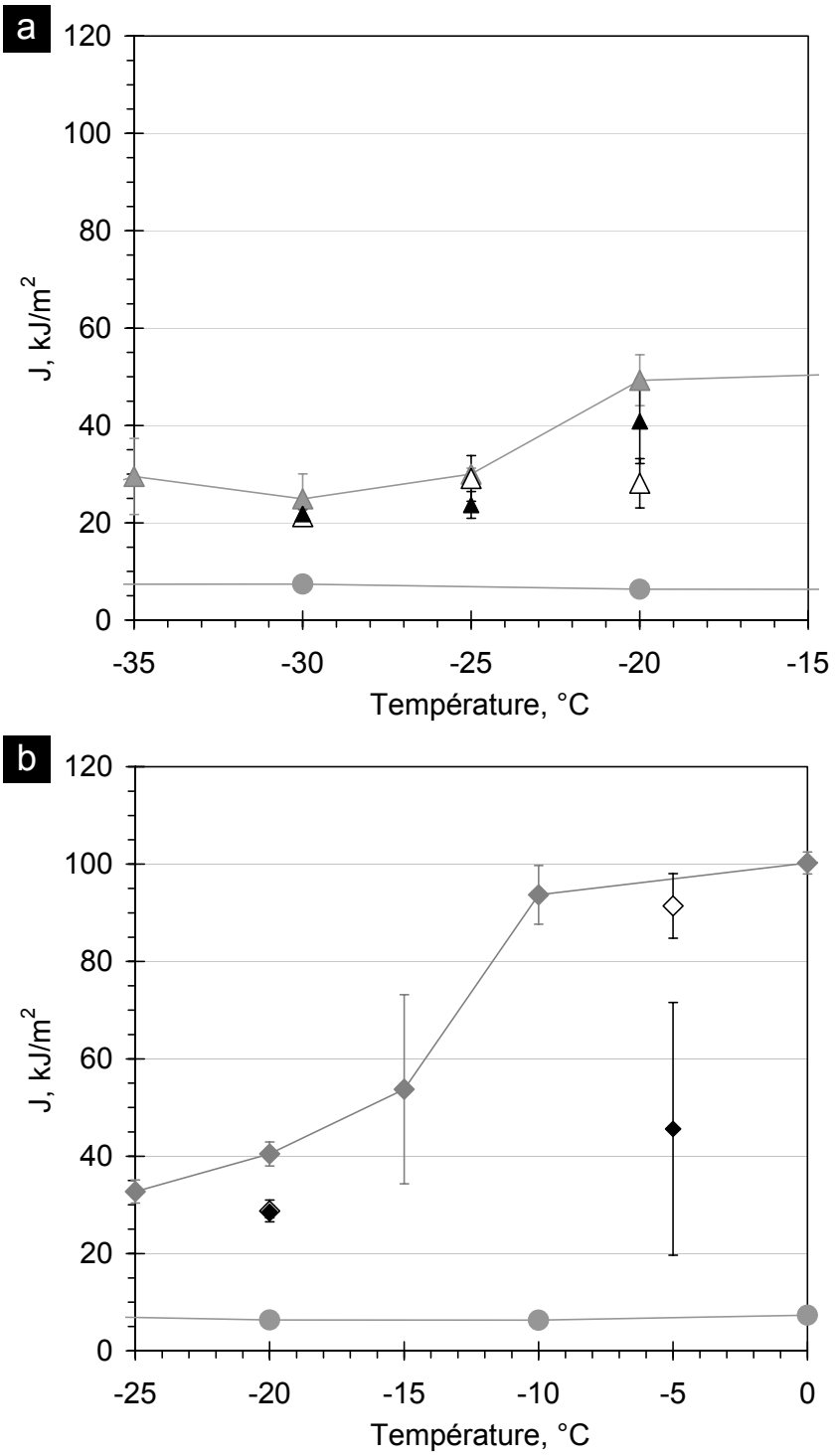


Figure 151: *Résilience, J, en fonction de la température d'impact pour des systèmes renforcés par 20% EPRm* ***(a)*** *et 20% SBM* ***(b)*** *injectés à* T_m *= 230-250°C (△,◇: Q = 10 cm³/s; ▲,◆: Q = 80 cm³/s). Le polyamide pur (●) et le système renforcé (▲,◆) obtenus avec des conditions d'injection standards (*T_m *= 250-270°C, Q = 26.5 cm³/s) sont donnés pour référence.*

RENFORCEMENT DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

La résistance à la rupture des polymères semi-cristallins est considérablement améliorée par l'incorporation de particules (sub)microniques qui cavitent et induisent une déformation plastique étendue de la matrice plutôt que sa rupture fragile. Nous nous sommes intéressés à plusieurs aspects de ce phénomène au travers de l'étude de systèmes de polyamide renforcé. Nous montrons que des particules nanostructurées de copolymères à blocs génèrent des renforcements remarquables sans la perte en rigidité obtenue avec des particules d'élastomère. Par ailleurs, la structuration de ces copolymères semble contrôler la coalescence et la fragmentation des particules lors de la dispersion. Plus généralement, des observations microscopiques et l'application de divers traitements thermomécaniques montrent que l'organisation cristalline de la matrice est déterminante pour le renforcement. A partir de ces résultats, nous proposons un modèle s'appuyant sur les approches physiques de la fracture des milieux hétérogènes qui explique l'origine physique d'un confinement critique de la matrice nécessaire pour obtenir la ductilité. La théorie proposée prévoit comment cette grandeur dépend de l'organisation cristalline, de la taille des particules ou de la température pour les systèmes de polyamide-12 étudiés et pour plusieurs autres systèmes de la littérature.

Mots clés : polymères semi-cristallins, copolymères à blocs, polyamide, renforcement, fracture, transition ductile-fragile.

TOUGHENING OF SEMI-CRYSTALLINE POLYMERS

The impact resistance of semi-crystalline polymers is greatly improved by dispersing (sub)micronic particles that cavitate and induce the extensive plastic deformation of the matrix rather than its brittle failure. We were concerned with several aspects of this phenomenon through the study of toughened polyamide systems. We show that nanostructured particles of block copolymers yield remarkable toughening without the loss in rigidity that is obtained with rubber particles. Furthermore, the structure of these block copolymers seems to govern the breakup and coalescence of particles during blending. More generally, microscopic observations and various thermomechanical treatments show that the crystalline organization of the matrix is determinant for toughening. Based on these results, we propose a model for toughening which considers the physical approaches to fracture in heterogeneous media and explains the physical origin of a critical matrix confinement necessary to obtain a ductile behavior. The proposed theory predicts how this characteristic length depends on crystalline organization, particle size and temperature for the studied polyamide-12 systems as well as for other systems studied in the literature.

Key words : semi-crystalline polymers, block copolymers, polyamide, toughening, fracture, brittle-to-ductile transition.