



**HAL**  
open science

# Analyse multi-échelle des mécanismes d'endommagement des matériaux composites à morphologie complexe destinés à l'aéronautique

Yannick Nziakou

► **To cite this version:**

Yannick Nziakou. Analyse multi-échelle des mécanismes d'endommagement des matériaux composites à morphologie complexe destinés à l'aéronautique. Polymères. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066553 . tel-01491149

**HAL Id: tel-01491149**

**<https://theses.hal.science/tel-01491149>**

Submitted on 16 Mar 2017

**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 DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Chimie et Physico-Chimie des Polymères  
(Ecole doctorale 397, Physique et Chimie des Matériaux)

Présentée par

**M. Yannick NZIAKOU**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Analyse multi-échelle des mécanismes d'endommagement des matériaux composites à morphologie complexe destinés à l'aéronautique**

Soutenue le 15 décembre 2015 devant le jury composé de :

M. Olivier Allix	Professeur, ENS-Cachan	Rapporteur
Mme Florence Babonneau	Directrice de recherche CNRS	Examineur
M. John W. Hutchinson	Professeur, Harvard University	Examineur
M. Lucien Laiarinandrasana	Maitre de recherche, Mines ParisTech	Rapporteur
M. Matteo Ciccotti	Professeur, ESPCI ParisTech	Directeur de thèse
M. Matthieu George	Maître de conférences, Université Montpellier	Co-directeur de thèse

Invité :

M. Jean-Louis Halary                      Professeur



**Analyse multi-échelle des mécanismes  
d'endommagement des matériaux composites à  
morphologie complexe destinés à  
l'aéronautique**



# **Remerciements**



# Table des matières

## Remerciements

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## **Chapitre 1. Etat de l'art sur les thermoplastiques, les thermodurcissables époxy-amine et leurs composites**

<b>1.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>1.2</b>	<b>Concepts fondamentaux de la mécanique de la rupture.....</b>	<b>7</b>
1.2.1	Inglis, Griffith, Irwin.....	7
1.2.2	Correction élastoplastique de Dugdale-Barenblatt.....	8
1.2.3	Modes de rupture et critère de propagation.....	10
<b>1.3</b>	<b>Les thermoplastiques.....</b>	<b>12</b>
1.3.1	Propriétés mécaniques et mécanismes d'endommagement .....	12
1.3.2	La mécanique de la rupture : cas spécifique du PMMA .....	13
<b>1.4</b>	<b>Les résines époxy-amine.....</b>	<b>14</b>
1.4.1	Mécanismes réactionnels époxy-amine.....	15
1.4.2	Propriétés physiques et physico-chimiques des résines époxy-amine. ....	16
1.4.3	Propagation de fissure et fractographie <i>post mortem</i> .....	18
1.4.4	Propagation de fissure et modélisation.....	24
1.4.5	Diagrammes K(V).....	27
<b>1.5</b>	<b>Les mélanges thermodurcissable/thermoplastique (TD/TP).....</b>	<b>28</b>
1.5.1	Mécanisme de séparation de phases.....	29
1.5.2	Morphologies des mélanges thermodurcissable/thermoplastique.....	31
1.5.3	Caractéristiques mécaniques et mécanismes d'endommagement.....	34
<b>1.6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>37</b>
<b>1.7</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>38</b>

## Chapitre 2. Matériaux et méthodes

<b>2.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>47</b>
<b>2.2</b>	<b>Matériaux et synthèses .....</b>	<b>48</b>
2.2.1	PMMA.....	48
2.2.2	Résine époxy-amine DGEBA-IPD.....	48
2.2.3	Matrices époxy-amine à morphologie complexe .....	50
<b>2.3</b>	<b>Préparation générale des éprouvettes.....</b>	<b>52</b>
<b>2.4</b>	<b>Techniques d'analyses.....</b>	<b>53</b>
2.4.1	Analyse enthalpique différentielle conventionnelle (DSC) .....	53
2.4.2	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	54
2.4.3	Analyse mécanique dynamique (DMA).....	54
2.4.4	Mesure de masses volumiques .....	56
2.4.5	Compression uniaxiale .....	56
2.4.6	Single Edge Notched Bending (SENB) .....	56
2.4.7	Double Cleavage Drilled Compression (DCDC) .....	58
2.4.8	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	61
2.4.9	Microscopie à force atomique (AFM).....	61
<b>2.5</b>	<b>Montages expérimentaux de suivi <i>in situ</i> de propagation lente de fissure .....</b>	<b>63</b>
2.5.1	Dispositif expérimental <i>AFM-Deben</i> .....	64
2.5.2	Dispositif d'interférométrie optique.....	65
<b>2.6</b>	<b>Corrélation d'images numériques (DIC).....</b>	<b>67</b>
<b>2.7</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>69</b>
<b>2.8</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>70</b>

## Chapitre 3. Caractérisation des matériaux de l'étude

<b>3.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>75</b>
<b>3.2</b>	<b>Matériaux modèles : le PMMA et la résine époxy-amine DGEBA-IPD.....</b>	<b>75</b>
3.2.1	Analyses thermiques et viscoélastiques (DSC, DMA).....	75
3.2.2	Compression uniaxiale .....	78
<b>3.3</b>	<b>Matrices époxy-amine à morphologie complexe.....</b>	<b>82</b>
3.3.1	Morphologie des mélanges.....	82
3.3.2	Analyses thermiques (DSC, ATG).....	84

3.3.3	Analyses viscoélastiques (DMA) .....	90
3.3.4	Relaxation macroscopique de contrainte.....	94
3.3.5	Compression uniaxiale .....	99
3.3.6	Sensibilité à la vitesse de déformation .....	102
3.3.7	Essais de rupture <i>SENB</i> et fractographie <i>post mortem</i> .....	103
<b>3.4</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>105</b>
<b>3.5</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>106</b>

## **Chapitre 4. Etude *in situ* de la propagation lente de fissure dans les polymères vitreux**

<b>4.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>115</b>
<b>4.2</b>	<b>Contrôle de propagation lente de fissure.....</b>	<b>115</b>
4.2.1	Cinétique de propagation de fissure .....	117
4.2.2	Ouverture des lèvres de fissure. ....	126
4.2.3	Détermination du facteur d'intensité des contraintes et diagramme $K_I(V)$ .....	133
<b>4.3</b>	<b>Etude <i>in situ</i> de la zone de process .....</b>	<b>134</b>
4.3.1	PMMA.....	135
4.3.2	Résine époxy-amine stœchiométrique DGEBA-IPD.....	144
<b>4.4</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>147</b>
<b>4.5</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>148</b>

## **Chapitre 5. Modélisation de l'énergie de rupture : de la propagation quasi-statique au *stick-slip***

<b>5.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>151</b>
<b>5.2</b>	<b>Modélisation de l'énergie de fracture .....</b>	<b>153</b>
5.2.1	Considérations générales.....	153
5.2.2	Cas de la propagation stationnaire .....	154
5.2.3	Propagation en <i>stick-slip</i> .....	157
<b>5.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>160</b>
<b>5.4</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>161</b>

**Conclusion générale et perspectives ..... 163**

**Annexe ..... 167**

**Résumé et Abstract**

\* \* \*

## **Introduction générale**

\* \* \*



## Introduction générale

---

Depuis les premières productions industrielles significatives vers le milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, la consommation mondiale des polymères est en perpétuelle croissance. Un tel attrait voit sa justification dans leur utilisation comme matériaux de base pour la fabrication des outils du quotidien aux pièces de structures dans l'industrie automobile et aéronautique. Cet intérêt repose essentiellement sur la légèreté des matériaux polymères. La contrepartie assez désagréable de la plupart des polymères vitreux est leur fragilité. Il a donc fallu mener des réflexions sur le renforcement de leur résistance au choc. Ce problème s'est avéré plus complexe qu'initialement envisagé, suivant les différentes stratégies mises en œuvre, tel le rajout d'inclusions molles dans les matrices vitreuses et/ou de renforts fibreux. La structuration des mécanismes de dissipation et d'endommagement est profondément altérée dans ces systèmes complexes. Ainsi la tolérance à l'endommagement local conduit à l'accroissement des régions impliquées dans le phénomène, ainsi qu'à une augmentation significative de la dissipation d'énergie associée au développement d'une macro-fissuration pouvant conduire à la ruine.

En conséquence, la caractérisation de la résistance à la propagation de fissure des polymères, à partir de la ténacité à rupture  $K_C$  sur des échantillons de taille macroscopique est insuffisante pour prédire leur comportement en situation de matrice complexe typique des matériaux composites à fibres. Notamment, la réalisation de matrices complexes avec des valeurs relativement élevées de ténacité macroscopique ne se traduit pas toujours dans l'amélioration attendue de la ténacité du composite<sup>[1]</sup>.

Une analyse approfondie de la littérature montre que l'état des connaissances sur les mécanismes à l'origine de la ténacité des polymères vitreux (purs et en mélange) est insuffisant pour prédire leur comportement en situation confinée typique du composite, même dans le cas simpliste de la ténacité relative au délaminage entre plis unidirectionnels de fibres longues de carbone (typique des matériaux pour l'aéronautique), dans lesquels la fissure se propage dans la matrice (où à l'interface fibre/matrice) sans nécessité de rompre des fibres. Les études dans ce domaine ont surtout été conduites dans les années 70 – 80, avant l'existence de techniques de sonde locale à résolution nanométrique. Une analyse *in situ* résolue à l'échelle de la zone de process développée dans cette thèse est donc une grande opportunité pour approfondir ces mécanismes et étudier ensuite leur modification en condition confinée.

Le travail présenté constitue l'un des maillons du projet ANR PROMORPH axé sur l'étude des propriétés mécaniques des matériaux composites destinés à l'aéronautique, constitués d'une matrice thermodurcissable/thermoplastique à morphologie complexe assurant la cohésion entre des plis unidirectionnels à fibres longues de carbone. Dans sa globalité, le projet ANRPROMORPH vise à : (i) Orienter de façon prédictive les formulations et les procédés au regard des conditions de mise en forme ; (ii) Etablir les relations structure/morphologie/propriétés à savoir, comprendre le rôle de la matrice et de sa

morphologie sur la résistance au délaminage entre plis du composite sous compression après impact ce qui constitue un des points faibles des composites à plis parallèles.

Le secteur aérospatial a pour challenge majeur l'allègement du poids des aéronefs ce qui passe par la substitution progressive des métaux et alliages par des composites de polymères, offrant de masses volumiques relativement faibles tout en répondant au cahier de charge de ces matériaux lourds, notamment une rigidité élevée, une bonne tenue mécanique, chimique et thermique. Le but de cette stratégie chez les industriels aéronautiques est au premier ordre la réduction de la consommation en carburant pour un gain économique, et en second plan une réduction des émissions de gaz à effets de serre (GES) l'un des enjeux primordiaux de ce 21<sup>ème</sup> siècle. Ces besoins sont en lien avec l'augmentation attendue du trafic aérien.

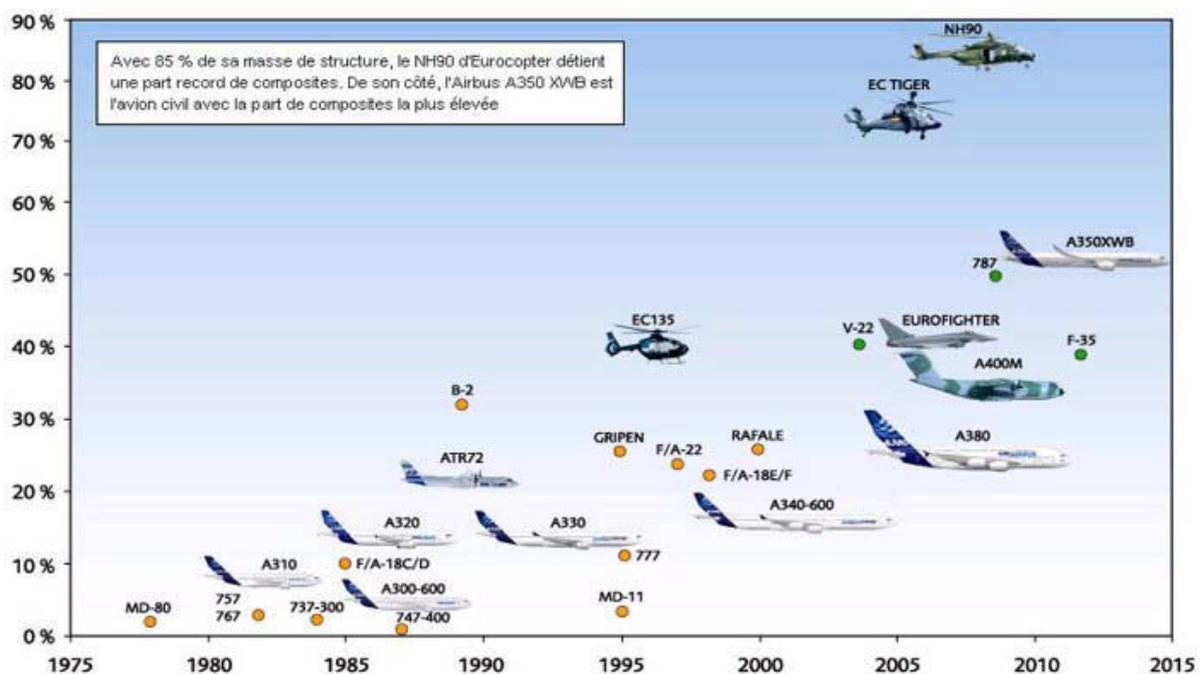


Figure 1. Evolution du pourcentage massique de composites dans la structure des aéronefs durant les quatre dernières décennies. D'après Blevec<sup>[2]</sup>.

La figure 1 illustre l'évolution de la proportion en composites de polymères dans la structure des avions sur les quarante dernières années, laissant clairement apparaitre leur importance grandissante, avec comme point saillant pour l'aviation civile européenne l'A380<sup>®</sup> et l'A350<sup>®</sup> qui possèdent respectivement environ 30 et 50% massique en composites de polymères dans leur structure. Le défi technologique pour les avionneurs dans les prochaines décennies sera l'incorporation de ces composites dans des parties toujours plus « vitales » des avions.

Pour en revenir à notre contribution dans le projet ANR PROMORPH, qui correspond aux objectifs de la thèse, les tâches qui nous sont incombées sont les suivantes :

- Faire propager de façon stable et contrôlée les fissures dans des polymères vitreux.
- Développer un montage expérimental permettant une imagerie multi-échelle *in situ* de fissures en propagation lente, balayant du micromètre à la résolution atomique, ce qui offrirait une observation résolue de la pointe de fissure et de son voisinage.
- Identifier avec plus de précision les mécanismes d'endommagement des matériaux de l'étude sous l'impact d'une fissure en propagation, ainsi que les échelles spatio-temporelles de l'endommagement.
- Mettre au point un modèle mécanique prédictif des énergies de rupture, ce qui permettrait de rendre compte de la non-linéarité de la matrice complexe qui s'exprime de façon prépondérante dans le composite du fait du confinement entre plis unidirectionnels de fibres de carbone.

Les principaux verrous scientifiques associés à ces tâches sont les suivants :

- Il n'existe pas dans la littérature d'observations expérimentales de propagation lente de fissure dans les thermodurcissables, en particulier dans les résines époxy-amine, où la propagation de fissure dans les conditions modérées de sollicitation est décrite par un mécanisme de *stick-slip*, c'est-à-dire par alternance de régimes rapides où elle atteint la centaine de mètres par seconde et des phases d'arrêt.
- Les modèles mécaniques de la littérature décrivent séparément la propagation de fissure dans les thermoplastiques et les thermodurcissables.
- Les outils dédiés à la caractérisation de la rupture des matériaux reposent sur les concepts de la mécanique de la rupture en élasticité linéaire (MLER), cette dernière reste valide tant que la taille de la process zone est petite comparée à la taille de la structure.

Ce manuscrit est réparti en cinq chapitres :

Le premier chapitre dresse un état de l'art sur les propriétés thermiques et mécaniques des thermoplastiques et des thermodurcissables, comme éléments de base composant la matrice thermodurcissable/thermoplastique à morphologie complexe.

Le second chapitre concerne la définition de l'ensemble des matériaux étudiés ainsi que la description des principales techniques et outils d'analyses mis en œuvre. Un accent particulier sera mis d'une part sur les conditions de préparation des résines époxy et d'autre part sur la description des deux montages expérimentaux développés en laboratoire pour le suivi *in situ* de propagation lente de fissure dans les matériaux vitreux.

Le troisième chapitre a trait à la caractérisation macroscopique des matériaux de l'étude, au travers d'analyses thermiques (analyses enthalpiques différentielles à balayage et thermogravimétriques) et viscoélastiques afin de sonder la dynamique moléculaire et les différents mouvements actifs à température ambiante. Des études complémentaires de compression uniaxiale à température ambiante et sur cinq décades de vitesses de déformation

permettront d'accéder à la viscoplasticité des matériaux, puis des essais de rupture combinés à une fractographie *post mortem* aideront à élucider les modes de renforcement. L'ensemble de ces informations sera utile pour la compréhension des mécanismes d'endommagement au voisinage des fissures en propagation et la prédiction des énergies de rupture.

Le quatrième chapitre met à profit les montages expérimentaux de suivi *in situ* de propagation lente de fissure évoqués au chapitre 2. L'application est faite sur le PMMA, la résine époxy-amine stœchiométrique DGEBA-IPD et sur les matrices époxy-amine à morphologie complexe intégrant les deux classes de matériaux. Des lois cinétiques reliant la vitesse de propagation de fissures au facteur d'intensité de contraintes sont établies pour chacun des matériaux et une cartographie des champs de déformation au voisinage de la pointe de fissure est dressée à partir d'images de microscopie à force atomique enregistrées *in situ* durant les propagations de fissure.

Le cinquième et dernier chapitre, plus prospectif, présente tout d'abord un modèle unificateur entre la propagation quasi-statique et la propagation en *stick-slip* couramment admise dans la littérature pour les résines époxy-amine et autres therm durcissables, puis une tentative de prédiction des énergies de rupture à partir de la loi de comportement, de l'échelle de dissipation à la pointe de fissure en propagation et de la vitesse locale de déformation.

Dans la conclusion, des perspectives sont esquissées sur la poursuite de l'étude et en particulier sur le passage du comportement microscopique au niveau de la matrice massive à celui existant au niveau de l'interpli dans les composites.

---

[1] Y. Huang, D. L. Hunston, A. J. Kinloch, and C. K. Riew, "Mechanisms of Toughening Thermoset Resins," in *Toughened Plastics I*, vol. 233, C. K. Riew and A. J. Kinloch, Eds. Washington, DC: American Chemical Society, 1993, pp. 1–35.

[2] J. L. Blevec, "IUT de Blois - Science et Génie des Matériaux - Plateau technologique." [Online]. Available: <http://iut-blois.univ-tours.fr/formations/science-et-genie-des-materiaux-plateau-technologique-317280.kjsp>. [Accessed: 10-Oct-2015].

# Chapitre 1

## Etat de l'art sur les thermoplastiques, les thermodurcissables époxy-amine et leurs composites

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>1.2</b>	<b>Concepts fondamentaux de la mécanique de la rupture.....</b>	<b>7</b>
1.2.1	Inglis, Griffith, Irwin.....	7
1.2.2	Correction élastoplastique de Dugdale-Barenblatt.....	8
1.2.3	Modes de rupture et critère de propagation.....	10
<b>1.3</b>	<b>Les thermoplastiques.....</b>	<b>11</b>
1.3.1	Propriétés mécaniques et mécanismes d'endommagement.....	12
1.3.2	La mécanique de la rupture : cas spécifique du PMMA .....	13
<b>1.4</b>	<b>Les résines époxy-amine.....</b>	<b>14</b>
1.4.1	Mécanismes réactionnels époxy-amine.....	15
1.4.2	Propriétés physiques et physico-chimiques des résines époxy-amine. ....	16
1.4.3	Propagation de fissure et fractographie <i>post mortem</i> .....	18
1.4.4	Propagation de fissure et modélisation.....	24
1.4.5	Diagrammes K(V).....	27
<b>1.5</b>	<b>Les mélanges thermodurcissable/thermoplastique (TD/TP).....</b>	<b>28</b>
1.5.1	Mécanisme de séparation de phases .....	29
1.5.2	Morphologies des mélanges thermodurcissable/thermoplastique.....	31
1.5.3	Caractéristiques mécaniques et mécanismes d'endommagement.....	34
<b>1.6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>37</b>
<b>1.7</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>38</b>

---



## 1.1 Introduction

Ce chapitre présente succinctement les trois classes des matériaux objets de ce travail de recherche, à savoir les thermoplastiques, les thermodurcissables et leurs composites. Pour les deux premières classes, on s'attachera à souligner la corrélation entre leurs caractéristiques physico-chimiques et les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau massif, pur et renforcé. Un accent particulier sera mis sur les spécificités des composites thermodurcissable/thermoplastique au regard de la morphologie des phases développées, de la nature de la matrice et du thermoplastique.

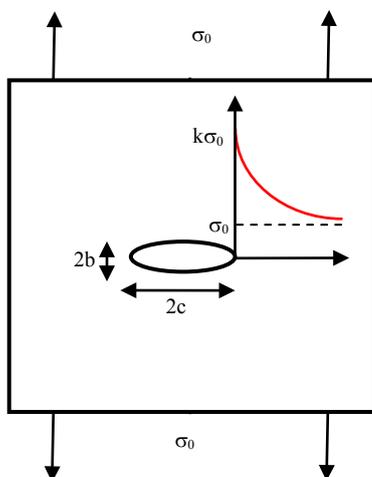
Ce travail de recherche étant essentiellement consacré à la rupture des matériaux polymères à l'état vitreux, on ne saurait aborder ce manuscrit sans présenter préalablement les concepts de base de la mécanique de la rupture.

## 1.2 Concepts fondamentaux de la mécanique de la rupture.

La mécanique de la rupture a pour origine une approche macroscopique des problèmes liés à la propagation instable de fissures ou de défauts préexistants dans les matériaux. Elle est employée pour l'étude et la prédiction de la propagation de fissures dans les matériaux solides supposés élastiques (en rapport à l'échelle macroscopique d'observation), en fonction des conditions de sollicitation et de la géométrie de chargement.

### 1.2.1 Inglis, Griffith, Irwin

Pionnier de la mécanique de la rupture, Inglis décrit en 1913 le champ de contrainte au voisinage d'un trou elliptique au sein d'une plaque soumise en traction uniforme et de dimensions grandes par rapport aux axes  $2b$  et  $2c$  de l'ellipse (figure 1.1). Il définit une concentration de contrainte localisée à l'extrémité du trou par un paramètre  $k$  appelé coefficient de concentration de contrainte, comme le rapport de la contrainte locale  $\sigma_m$  à la contrainte extérieure  $\sigma_0$  (équation 1.1).



$$k = \frac{\sigma_m}{\sigma_0} = 1 + 2\frac{c}{b} = 1 + 2\sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (1.1)$$

Avec  $\rho$  : le rayon de courbure de la fissure.

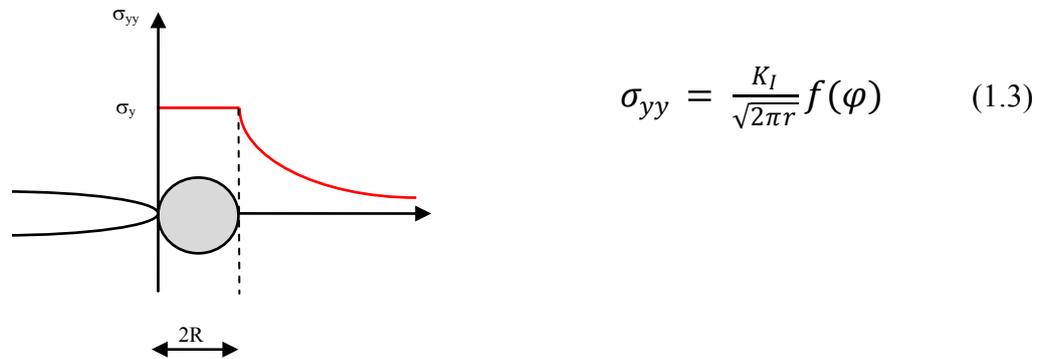
Figure 1.1. Description schématique de la concentration de contrainte à l'extrémité d'une fissure elliptique.

D'après l'équation 1.1, le coefficient de concentration de contrainte serait infini dans le cadre d'une fissure aigue ( $b \ll c$ ) et donc la moindre perturbation extérieure suffirait à occasionner la rupture du matériau, ce qui est contraire à la réalité.

A partir d'une considération énergétique, Griffith (1920) démontra que l'énergie élastique mobilisable  $W^E$  pour créer une nouvelle surface est stockée dans un volume  $Sa$  au voisinage du plan de séparation, telle que  $W^E = \sigma^2 Sa/2E$ , où  $S$  est l'aire de la surface créée, séparée d'une distance  $a$  approximativement égale à la distance interatomique et  $E$  le module élastique du matériau. Le coût énergétique pour la création de nouvelles surfaces étant  $W^S = 2\gamma S$ , avec  $\gamma$  la tension de surface, l'extension de la fissure se produit lorsque  $d/da(W^E) \geq d/da(W^S)$ , ce qui permet d'aboutir à l'équation 1.2 relative à la contrainte théorique à rupture dans un milieu élastique.

$$\sigma_{th} \approx \sqrt{\frac{\gamma E}{a}} \quad (1.2)$$

Le modèle d'Irwin (1954) étend la théorie de Griffith en introduisant un terme de dissipation rendant compte de la plasticité confinée en pointe de fissure. Il est établi par la suite que le premier terme du développement limité du champ de contrainte et de déplacement au voisinage d'une fissure comporte un paramètre ne dépendant que de la géométrie de la fissure et du mode de chargement. Ce paramètre de proportionnalité, relié au taux de restitution d'énergie, est le facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  définie à l'équation 1.3 (en mode ouverture), dans laquelle  $r$  désigne la distance à la pointe de fissure et  $f(\varphi)$  est une fonction angulaire adimensionnelle dépendant du mode d'ouverture de la fissure.



### 1.2.2 Correction élastoplastique de Dugdale-Barenblatt

Le modèle de Dugdale<sup>[1]</sup> concerne la rupture de matériaux ductiles. Dans ce modèle élastoplastique, la zone plastique confinée en pointe de fissure est décrite comme une fissure fictive au sein de laquelle règne une contrainte de traction uniforme égale à la contrainte au seuil de plasticité

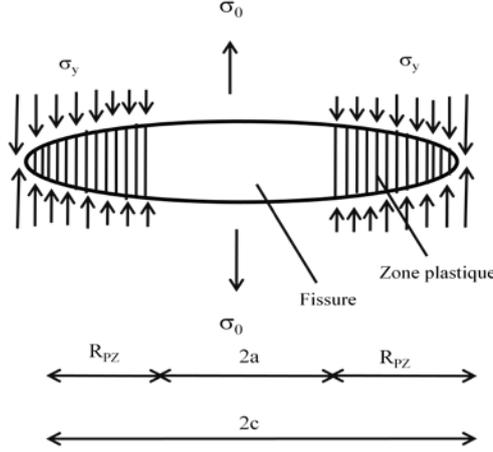


Figure 1.3. Modèle de Dugdale de la zone plastique aux extrêmes d'une ellipse sous chargement en mode I.

Lorsque la contrainte de traction dans la zone plastique équilibre le chargement extérieur, il y a perte de singularité et le facteur d'intensité de contrainte total  $K_I$  est :

$$K_I = K_{I\sigma} + K_{I\sigma_y} = 0 \quad (1.4)$$

où  $K_{I\sigma}$  est le facteur d'intensité de contrainte dû au chargement externe défini par :

$$K_{I\sigma} = \sigma_0 \sqrt{\pi(a + R_{PZ})} \quad (1.5)$$

Et  $K_{I\sigma_y}$  est le facteur d'intensité de contrainte dû à la contrainte plastique, calculé à partir d'une paire de force concentré à une distance donnée,

$$K_{I\sigma_y} = -2\sigma_y \sqrt{\frac{(a + R_{PZ})}{\pi}} \arccos\left(\frac{a}{a + R_{PZ}}\right) \quad (1.6)$$

En combinant (1.4), (1.5) et (1.6) on aboutit à,

$$\frac{a}{a + R_{PZ}} = \cos\left(\frac{\pi\sigma_0}{2\sigma_y}\right) \quad (1.7)$$

Par application d'un développement limité de Taylor d'ordre 1 à la fonction cosinus ( $\sigma_0 \ll \sigma_y$ ), on obtient l'expression de la taille  $R_{PZ}$  de la process zone (ou zone plastique),

$$R_{PZ} = \frac{\pi}{8} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y}\right)^2 \quad (1.8)$$

A partir de l'approche d'Irwin,  $K_{Ic} = \sqrt{G_{Ic}E}$  (où  $E$  représente le module d'Young et  $G_{Ic}$  l'énergie de rupture donnée par  $G_{Ic} \approx \int_0^\delta \sigma_y d\delta = \sigma_y \delta$ ) on aboutit à l'expression de l'ouverture  $\delta$  en pointe de fissure,

$$\delta = \frac{K_{Ic}^2}{\sigma_y E} \quad (1.9)$$

Le modèle Barenblatt<sup>[2, 3]</sup> rend compte des forces cohésives agissant dans la zone plastique permettant de lever la divergence des contraintes et des déformations dans le plan de la fissure et au voisinage de sa pointe.

### 1.2.3 Modes de rupture et critère de propagation

Il existe trois modes d'ouverture de fissure (figure 1.4) fonctions de la géométrie de chargement : le mode I ou mode d'ouverture (traction), le mode II ou mode glissement plan et le mode III ou mode de glissement antiplan.

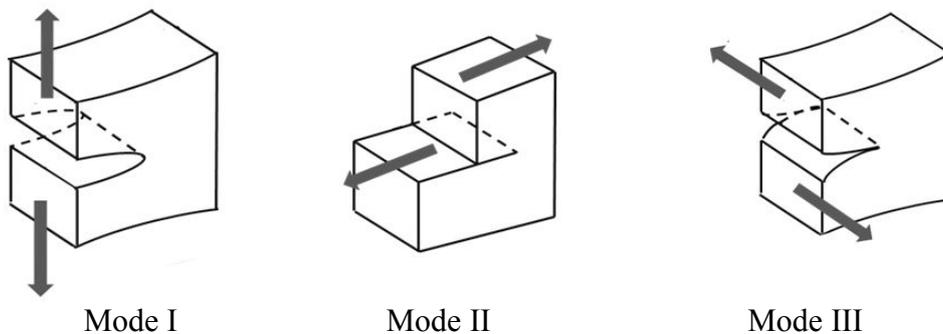


Figure 1.4. Modes d'ouverture de la fissure.

A chacun des modes d'ouverture est associé un facteur d'intensité de contrainte  $K$  avec l'indice représentatif. Cependant il existe expérimentalement des modes mixtes de chargement combinant plusieurs types d'ouvertures.

Pour un système thermodynamique isolé, son énergie totale  $U$  est une constante. Elle se compose d'une énergie mécanique  $U^M$  (qui comprend l'énergie potentielle de chargement extérieur et l'énergie élastique stockée ou énergie potentiel interne) et une énergie  $U^S$  nécessaire pour la création de nouvelles surfaces, selon l'équation suivant :

$$U = U^M + U^S = \text{Cte} \quad (1.10)$$

La création d'une nouvelle surface  $dS$  engendre la nouvelle condition d'équilibre,

$$\frac{dU}{dS} = \frac{dU^M}{dS} + \frac{dU^S}{dS} = 0 \quad (1.11)$$

La relation 1.11 traduit le fait que le coût nécessaire pour créer de nouvelles surfaces est puisé dans la réserve d'énergie mécanique  $U^M$  disponible. La quantité  $dU^S/dS$  représente l'énergie de séparation  $G_c$  propre au matériau, et le taux de restitution d'énergie  $G$  est défini par :

$$G = -\frac{dU^M}{dS} \quad (1.12)$$

Par conséquent, le critère d'amorçage de fissuration se traduit par  $G \geq G_c$ , soit  $K \geq K_c$ .

Le taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  ainsi que la ténacité à rupture  $K_c$  sont des grandeurs propres pour tout matériau dans des conditions données de sollicitation.

Toutefois, la détermination des propriétés à rupture intrinsèques d'un matériau donné (ténacité ou énergie de rupture) impose des conditions de déformation plane afin de n'être pas dépendant des dimensions de l'échantillon (figure 1.5), notamment de l'épaisseur. Si on définit respectivement par  $B$  et  $W$  l'épaisseur et la largeur de l'échantillon, et  $a$  la longueur de la fissure. Connaissant la contrainte au seuil de plasticité  $\sigma_y$  du matériau, le facteur d'intensité de contrainte conditionnel  $K_Q$  est assimilé à la ténacité à rupture  $K_{Ic}$  lorsque la condition de l'équation 1.13<sup>[4, 5]</sup> est respectée.

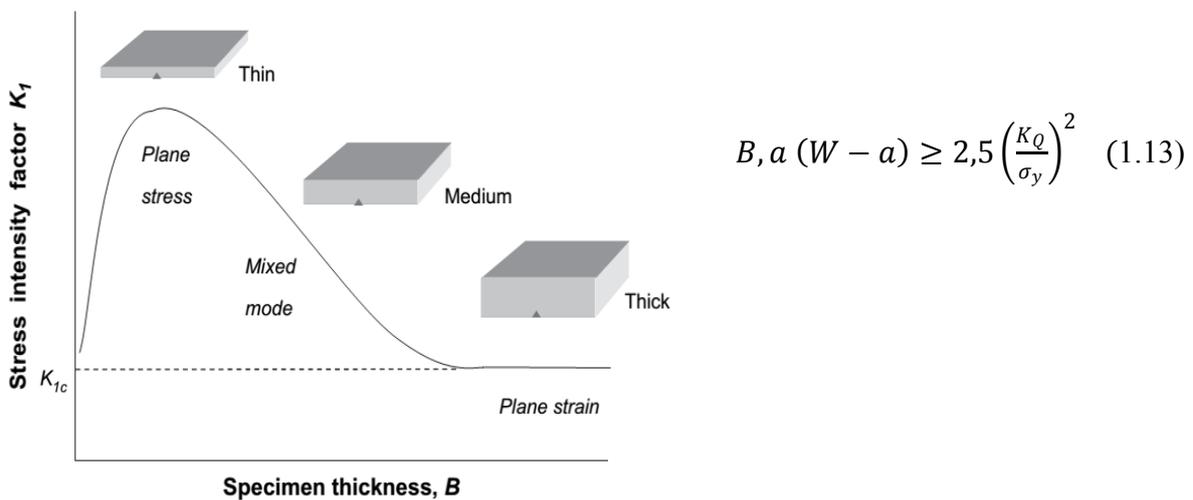


Figure 1.5. Dépendance du facteur d'intensité de contrainte en ouverture I avec l'épaisseur de l'échantillon.  $K_{Ic}$  désignant la ténacité à rupture. D'après Ruiz-Perez et al.<sup>[6]</sup>.

Cette condition 1.13, traduit analytiquement le fait que les concepts de la mécanique linéaire en élasticité de la rupture (*Linear Elastic Fracture Mechanics, LEFM*) restent applicables pour les polymères par exemple, tant que la taille de zone plastique est confinée dans un petit volume (par rapport à la structure) à la pointe de la fissure<sup>[7]</sup>.

### 1.3 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont constitués de macromolécules de masse molaire élevée ( $\sim 10^4$ - $10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) engendrées par la répétition d'un ou de plusieurs types d'unités

monomères, reliées par des liaisons covalentes. La cohésion entre les chaînes de polymère étant de nature purement physique (liaisons hydrogène, interactions dipolaires, etc), ces matériaux peuvent être amorphes (absence d'ordre) ou semicristallins (coexistence de phases amorphes et cristallines, alors favorisées par la stéréorégularité des chaînes de polymères).

Comme principal corollaire de l'architecture structurale des thermoplastiques, il est possible de rompre ces interactions physiques, via une sollicitation thermique ou dynamique fréquentielle par exemple, le matériau passe alors de façon réversible de l'état vitreux à l'état caoutchouteux (lorsque la masse molaire du polymère est supérieure à sa masse entre enchevêtrements). D'une façon générale, la température de transition vitreuse, signature de la phase amorphe, augmente avec la rigidité de la chaîne principale, la polarité du motif de répétition et le vieillissement physique.

### 1.3.1 Propriétés mécaniques et mécanismes d'endommagement

La figure 1.6 montre pour une série de thermoplastiques, une augmentation de la ténacité à rupture avec la racine carrée de la densité d'enchevêtrement  $\nu_e$ , ce qui suggère à première vue un développement de mécanismes d'endommagement de nature différente, ou alors une différence relative de compétition entre ces mécanismes vis-à-vis des conditions de sollicitation<sup>[8,9]</sup>.

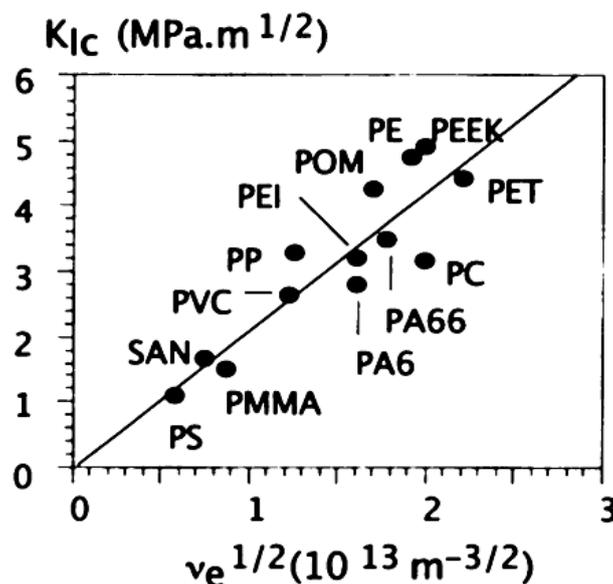


Figure 1.6. Variation de la ténacité à rupture  $K_{Ic}$  en fonction de la densité d'enchevêtrement pour une série de thermoplastiques. D'après Kausch et al.<sup>[10]</sup>.

Donald et Kramer<sup>[11]</sup> ont montré que dans les thermoplastiques il y a une transition d'un mécanisme d'endommagement par craquelures à un endommagement par bandes de cisaillement à mesure que la longueur de chaîne de polymère entre enchevêtrements diminue, c'est-à-dire lorsque la densité d'enchevêtrements physiques augmente. Par conséquent, dans

les thermodurcissables, où les densités d'enchevêtrements chimiques (ou point de réticulation) est comparativement plus grande, l'endommagement par craquelure est interdite et seules les bandes de cisaillement prévalent<sup>[12]</sup>.

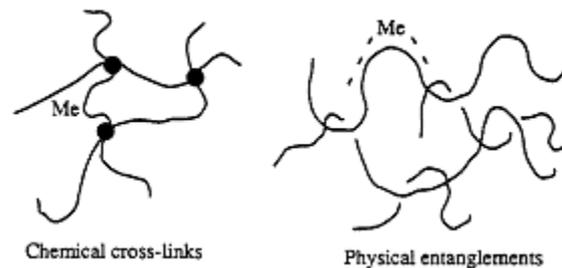


Figure 1.7. Représentations schématiques de la structure d'un thermodurcissable (réticulations chimiques) et d'un thermoplastique amorphe (enchevêtrements physiques). D'après Kausch et al. <sup>[13]</sup>.

## 1.3.2 La mécanique de la rupture : cas spécifique du PMMA

### 1.3.2.1 Diagrammes $K(V)$

Les diagrammes  $K(V)$  rendent compte de l'évolution du facteur d'intensité de contrainte en fonction de la vitesse de propagation de la fissure. Ces diagrammes ont premièrement été développés sur des matériaux fragiles tels que les verres et les céramiques. Il s'agit d'un formidable outil d'évaluation de la propagation sous-critique de contrainte ( $K < K_c$ ) sous l'effet de l'environnement<sup>[14]</sup> et d'étude de la dépendance de l'énergie de rupture avec la vitesse de propagation de fissure dans les matériaux viscoélastiques<sup>[15]</sup>.

En mode ouvrant, l'étude des diagrammes  $K_I(V)$  du PMMA révèle une instabilité de propagation à partir d'une vitesse critique  $V_c$  de fissure de l'ordre du c m/s<sup>[16-18]</sup>, correspondant à la valeur critique de facteur d'intensité de contrainte, la propagation entre alors en régime dynamique. En dessous de  $V_c$ , la propagation quasi-statique du PMMA (figure 1.8) se caractérise par une augmentation d'un facteur 4 seulement de  $K_I$  sur 8 décades de vitesses<sup>[19]</sup>.

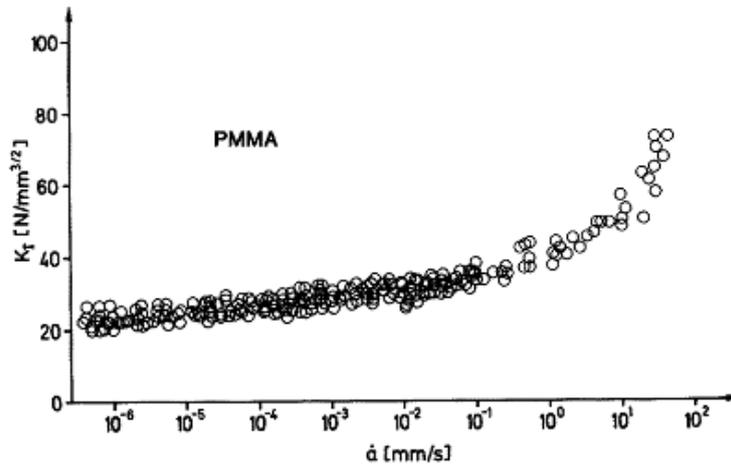


Figure 1.8. Facteur d'intensité de contrainte en mode d'ouverture I en fonction de la vitesse de la fissure pour le PMMA à 23°C. D'après W.Döll<sup>[19]</sup>.

### 1.3.2.2 Caractéristiques de la fissure en propagation quasi-statique

Par application du modèle de Dugdale, W. Döll<sup>[19]</sup> a montré que la propagation quasi-statique de fissures dans le PMMA se caractérise par une process zone et une ouverture en pointe de fissure (*Crack tip opening displacement, COD*) indépendante de la vitesse de propagation de fissure pour une température égale à 23°C (figure 1.9).

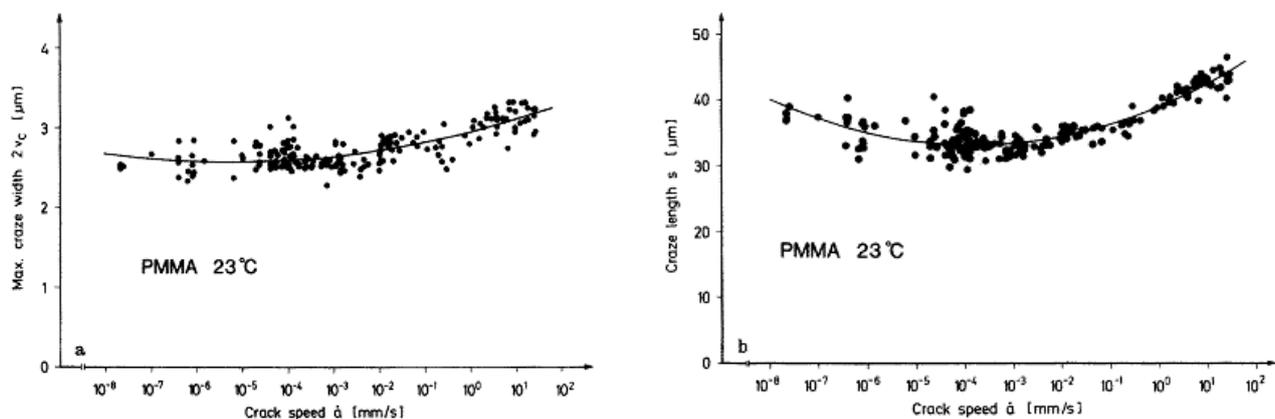


Figure 1.9. Caractéristique de la fissure en propagation quasi-statique dans le PMMA à 23°C en fonction de la vitesse de propagation de fissure : (a) Variations de l'ouverture en pointe de fissure,  $2v_c = \delta$  (équation 1.9). (b) Variation de la taille de process zone,  $s = R_{PZ}$  (équation 1.8). D'après W.Döll<sup>[19]</sup>.

## 1.4 Les résines époxy-amine

Les résines époxy-amine sont des thermodurcissables, alors caractérisés par l'existence de liaisons covalentes entre chaînes macromoléculaires définissant leur architecture tridimensionnelle (figure 1.7).

Il existe une variété de systèmes époxy-amine en accord avec le type de monomères utilisé pour la formation du réseau tridimensionnel. Le constituant de base est un époxyde de fonctionnalité (di-, tri-, etc.), de nature chimique (aliphatique, aromatique) et de degré de pré-polymérisation variables. Le second constituant, couramment appelé durcisseur, permet l'ouverture des cycles époxydes par attaques nucléophiles successives, conduisant à la formation du réseau époxy-amine. Il existe également divers types de durcisseurs amine en relation avec leur fonctionnalité et leur nature chimique.

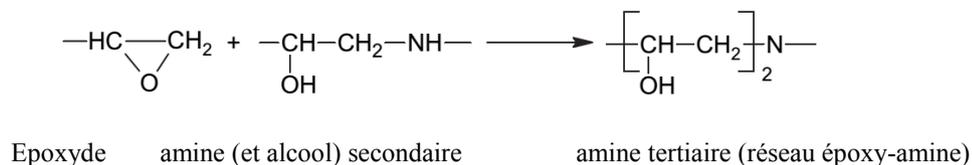
### 1.4.1 Mécanismes réactionnels époxy-amine

La formation du réseau tridimensionnel époxy-amine s'opère par polyaddition de groupements nucléophiles amine (primaires, puis secondaires) sur des groupements électrophiles époxyde. Le mécanisme réactionnel s'effectue en deux principales étapes <sup>[20-22]</sup> :

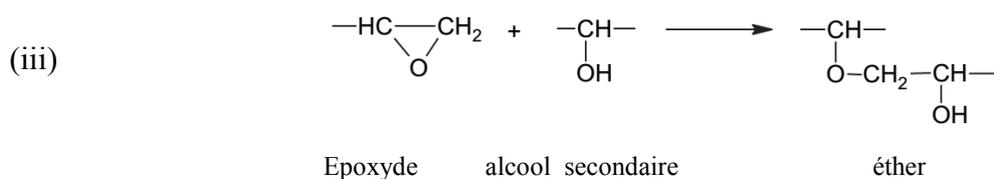
- (i) Ouverture du cycle oxirane par addition d'une fonction amine primaire : Il en résulte la formation d'une amine secondaire porteuse d'une unité hydroxypropyléther (HPE).



- (ii) Addition de l'amine secondaire résultante sur un autre cycle oxirane, ce qui aboutit à la formation d'une amine tertiaire porteuse de deux unités HPE.



A ces deux étapes prépondérantes, s'ajoute la réaction secondaire d'éthérification ou homopolymérisation des groupements époxyde, se produisant aux températures supérieures à 160°C<sup>[23]</sup> et au stade final de la réticulation<sup>[24]</sup>, et dans les systèmes avec un excès d'époxyde<sup>[25, 26]</sup>. Cette éthérification consiste en l'ouverture d'autres cycles époxydes par addition de groupements hydroxyles des unités HPE formés en amont du processus de réticulation, les groupements amines ayant été au préalable tous consommés.



Cette réaction secondaire concourt à densifier davantage le réseau époxy-amine.

## 1.4.2 Propriétés physiques et physico-chimiques des résines époxy-amine.

### 1.4.2.1 Effet du cycle de cuisson (temps et température).

Le degré d'avancement de la réaction de réticulation est de première importance, puisqu'il conditionne les propriétés physiques du matériau final (température de transition vitreuse, module de Young, ténacité à rupture, mode de propagation de fissure, etc.), qui sont déterminantes pour le type d'application escompté. Il est dès lors possible de piloter ce degré d'avancement en jouant sur le cycle de cuisson.

La cuisson d'un thermodurcissable implique la transformation d'un liquide de faible masse molaire en un réseau réticulé de masse molaire infinie au moyen de réactions chimiques exothermiques. Le degré d'avancement de la réaction de réticulation peut être suivi par analyse thermique différentielle (DSC)<sup>[20]</sup>, rhéologie<sup>[27]</sup>, spectroscopie IR<sup>[28, 29]</sup>, voire par résonance magnétique nucléaire<sup>[30]</sup>. La représentation couramment utilisée à ce propos est le diagramme temps-température-transformation (TTT), schématiquement illustré à la figure 1.10. Ce diagramme permet de connaître pour une isotherme donnée, l'état du réseau en fonction du temps et ainsi de déterminer le domaine de mise en œuvre du thermodurcissable.

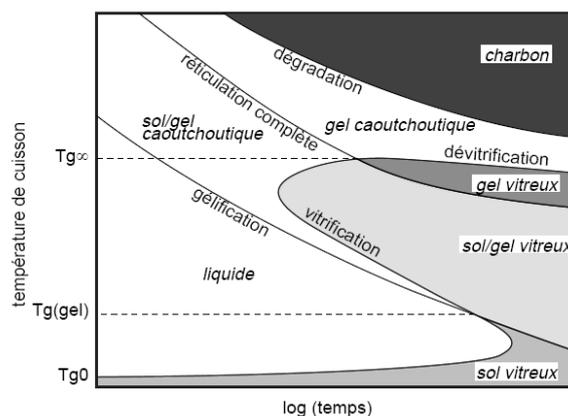


Figure 1.10. Diagramme temps-température-transformation (TTT). D'après Barrère et al.<sup>[31]</sup>.

Au cours de la formation du thermodurcissable, deux grandes transformations physiques se produisent :

- la gélification : Elle conduit à la transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique. Cette transformation est marquée par la formation d'un réseau macromoléculaire de viscosité infinie, le polymère ne peut plus être mis en forme. La conversion au point de gel peut être calculée par la formule de Flory-Stockmayer<sup>[32, 33]</sup> qui intègre la fonctionnalité des réactants et la stœchiométrie du mélange époxy-amine.
- la vitrification : Elle aboutit à la formation d'un solide viscoélastique vitreux, elle est la conséquence d'une diminution de mobilité moléculaire liée à l'augmentation de la masse molaire et la viscosité du gel en croissance. La cinétique de cuisson est dès lors contrôlée

par la compétition entre les réactions chimiques et la diffusion physique des espèces résiduelles.

A la conversion maximale, la température de transition vitreuse du système atteint la valeur maximale notée  $Tg_{\infty}$ , le réseau est considéré comme complètement construit. Du point de vue mécanique, l'extension de la réaction de réticulation induit une augmentation de la contrainte au seuil de plasticité<sup>[34, 35]</sup> et de la ténacité à rupture<sup>[36]</sup>.

#### 1.4.2.2 Influence de la stœchiométrie et de la densité de réticulation

La stœchiométrie des systèmes époxy-amine généralement représentée par  $r_{A/E}$ , est le rapport du nombre de mole de fonction amine primaire ou secondaire (-NH) au nombre de mole de fonction époxyde ou cycle oxirane. Ce ratio définit l'architecture du réseau qui peut soit présenter des chaînes pendantes ( $r_{A/E}$  différent de 1) ou être densément réticulé ( $r_{A/E} = 1$ ). La figure 1.11<sup>[25]</sup> représente des réseaux époxy-amine modèles (absence de réactions secondaires, réactivité amine primaire privilégiée, et  $r_{A/E}$  pas très écarté de la stœchiométrie) à différents rapports stœchiométriques.

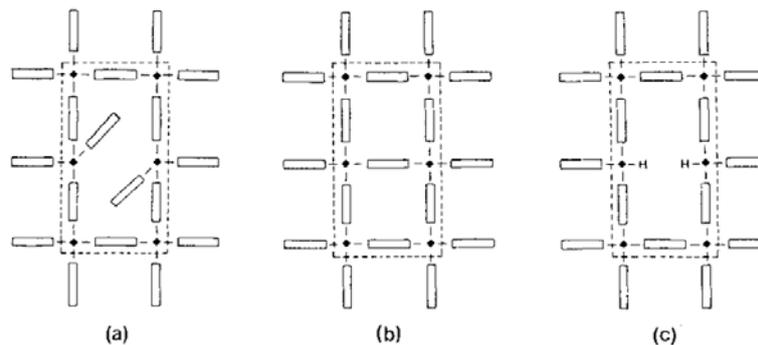


Figure 1.11. Réseaux époxy-amine modèles: (a) Epoxyde en excès ( $r_{A/E} < 1$ ), (b) système stœchiométrique ( $r_{A/E} = 1$ ), (c) Amine en excès ( $r_{A/E} > 1$ ). Les rectangles et les points noirs correspondent respectivement à l'époxyde et au durcisseur amine. D'après Jo et al.<sup>[25]</sup>.

La température de transition vitreuse des polymères est liée à la mobilité moléculaire<sup>[37]</sup>, cette dernière étant fonction de la flexibilité des chaînes et surtout de l'encombrement stérique. Lorsqu'on compare les trois systèmes de la figure 1.11, on peut entrevoir que la densité des mailles, définie par les encadrés en pointillés, est plus faible dans le système riche en époxyde que celui riche en amine, car les cycles oxirane n'ayant pas réagi créent plus de volume exclu que les hydrogène de l'amine en excès, la densité étant maximale pour le système stœchiométrique lorsque la polymérisation est menée jusqu'à la conversion. Comme principaux corollaires (voir figure 1.12), la température de transition vitreuse est maximale à la stœchiométrie, et dans les systèmes non-stœchiométriques, la décroissance de la Tg est plus rapide pour les systèmes riches en époxyde<sup>[37-40]</sup>, de plus, la vitesse de conversion augmente avec  $r_{A/E}$ <sup>[41]</sup>.

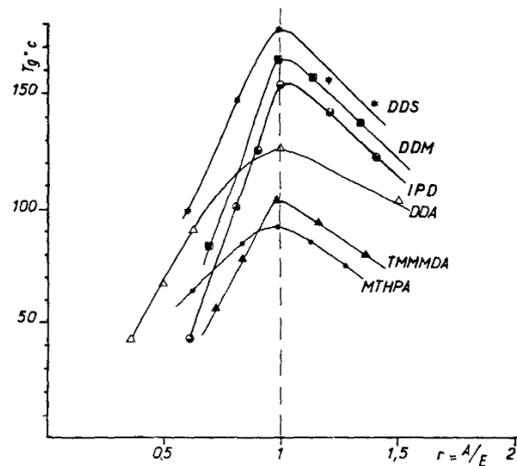


Figure 1.12. Dépendance de la température de transition vitreuse avec le rapport stœchiométrique  $r_{A/E}$  pour des systèmes époxy-amine préparés à partir d'un même cycle de cuisson et pour le même époxyde DGEBA<sup>I</sup>. Les abréviations représentent les différents types de durcisseurs amine<sup>II</sup>. D'après Galy et al.<sup>[37]</sup>.

Lorsqu'on s'écarte de la stœchiométrie, il y a formation de sous réseaux<sup>[39, 42]</sup> et une partie des pré-polymères n'ayant pas réagi se comporte en extenseurs<sup>[43]</sup> de chaînes ce qui impacte indirectement la densité de réticulation  $\nu_c$  du réseau<sup>[42, 44]</sup>. Mais le moyen le plus direct de varier  $\nu_c$ , sans toutefois altérer la structure du réseau, est de jouer sur l'indice de polymérisation des pré-polymères époxyde et/ou amine<sup>[43, 45, 46]</sup>.

La densité de réticulation  $\nu_c$  conditionne l'efficacité du renforcement des résines époxy par les thermoplastiques. Hodgkin et al.<sup>[47]</sup> d'une part et Halary et al.<sup>[48]</sup> d'autre part ont montré que le renforcement des systèmes époxy-amine par les thermoplastiques est d'autant plus important que la densité de réticulation est élevée. De même, Andrés et collaborateurs<sup>[49]</sup> ont mis en évidence une augmentation de la ténacité à rupture avec la densité de réticulation (respectivement le rapport stœchiométrique  $r_{A/E}$ ) à taux de thermoplastique fixe.

Comme on le verra dans la section ci-après, la densité de réticulation, à travers le rapport stœchiométrique, influe grandement sur le mode de propagation de fissure dans les résines époxy-amine.

### 1.4.3 Propagation de fissure et fractographie *post mortem*

Selon les conditions de sollicitation, la propagation de fissure dans les résines époxy s'effectue soit de façon continue et stable ou de manière intermittente et saccadée, on parle pour ce dernier cas de *stick-slip* (figure 1.13). D'après Lemay et al.<sup>[43]</sup>, la propagation en *stick-slip* est la conséquence d'un émoussement de la pointe de fissure, dû à une déformation plastique locale par cisaillement.

<sup>I</sup> DGEBA : Diglycidyléther de Bisphénol A

<sup>II</sup> MTHPA : Anhydride de tétraméthylhydrophthalique ; TMHMD : Triméthylhexaméthylène diamine ; DDA : Dicyanodiamide ; IPD : Isophorone diamine ; DDM : Diaminodiphénylméthane ; DDS : Diaminodiphénylsulfone

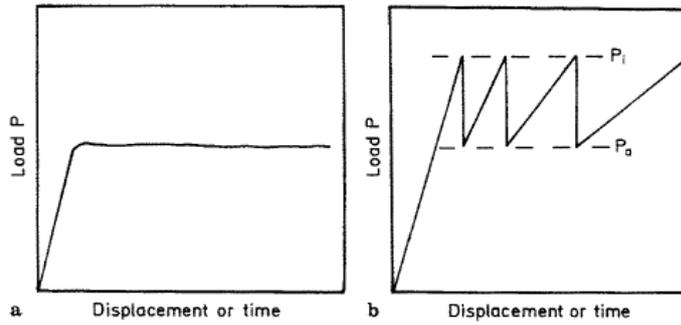


Figure 1.13. Illustrations schématiques en géométrie *torsion double* des courbes caractéristiques des modes de propagation de fissure dans les résines époxy-amine: a.) Propagation continue ; b.) Propagation discontinue (*stick-slip*): on distingue les étapes d'initiation de propagation et les étapes d'arrêt, avec une augmentation progressive de la complaisance du matériau. D'après A. J. Kinloch<sup>[50]</sup>.

En géométrie torsion double, cas le plus courant dans la littérature des résines époxy, la complaisance de l'échantillon augmente linéairement avec la longueur de la fissure<sup>[51]</sup>, les forces à l'initiation ( $P_i$ ) et à l'arrêt ( $P_a$ ) sont constantes et ne dépendent que des conditions de sollicitation et de la physico-chimie du matériau. Ainsi, si on reporte les valeurs de facteurs d'intensité de contrainte critiques relatives à l'initiation et à l'arrêt de propagation, on obtient les schémas de la figure 1.14, représentatifs des types de propagation de fissure dans les résines époxy en fonction des conditions de sollicitation.

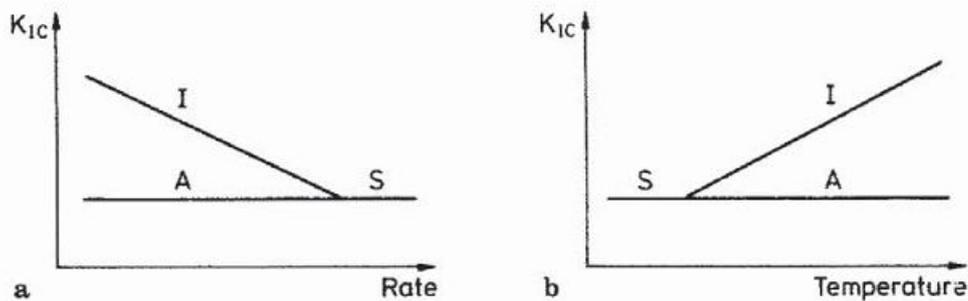


Figure 1.14. Variations de la ténacité à rupture en *torsion double* en fonction de (a) la vitesse de sollicitation et de (b) la température; I= initiation; A= Arrêt; S= Propagation stable. D'après Lemey et al.<sup>[43]</sup>.

En propagation *stick-slip*<sup>[43]</sup>, l'étape d'initiation (I) dépend de la température, de la vitesse de sollicitation, et de la masse molaire entre points de réticulation,  $M_c$ . L'étape d'arrêt (A) est juste sensible à la masse molaire entre points de réticulation ( $K_{I,Arrêt} \propto M_c^{1/2}$ )<sup>[43]</sup>.

### 1.4.3.1 La vitesse de sollicitation

La figure 1.15<sup>[50, 52]</sup> relative aux systèmes époxy-amine DGEBA/TETA<sup>III</sup> à différentes stœchiométries, met en évidence la transition d'une propagation en *stick-slip* vers une propagation continue à mesure que la vitesse de sollicitation augmente<sup>[53]</sup>.

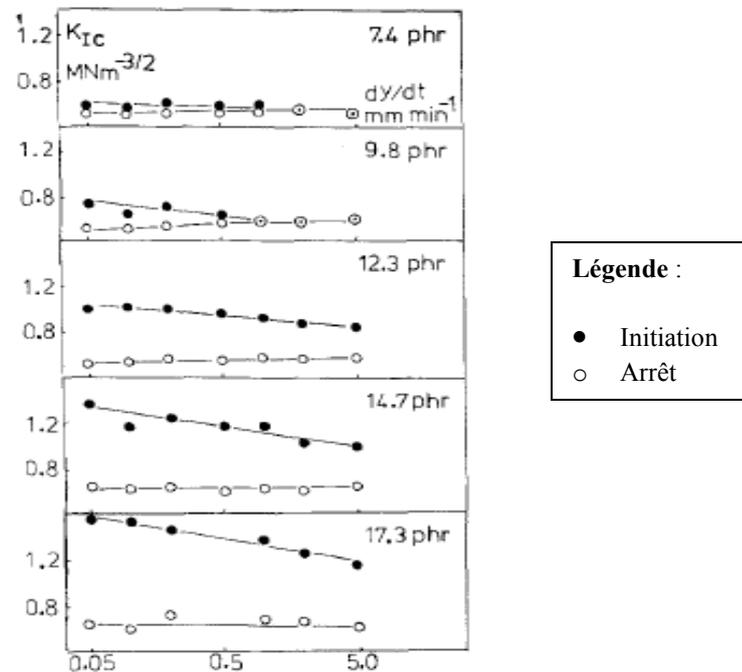


Figure 1.15. Influence conjuguée de la vitesse de sollicitation et de la quantité de durcisseur amine sur le mode de propagation de fissure dans les systèmes DGEBA/TETA. D'après Yamini et al.<sup>[52]</sup>.

La composition du système étant définie en phr (*per hundred parts of resin*), la stœchiométrie du système est atteinte à environ 14,3 parties d'amine TETA pour cent parties de DGEBA. Ainsi, on constate sur la figure 1.15 que l'ampleur du *stick-slip* augmente avec le taux de durcisseur amine<sup>[54, 55]</sup>, de plus le point de transition entre les deux régimes de propagation dépend de la stœchiométrie.

### 1.4.3.2 La température

En raison de la viscoélasticité des résines époxy, la variation de la température de sollicitation produit logiquement l'effet inverse de la vitesse sur le mode de propagation de fissure, toute augmentation de la température favorise la propagation discontinue. Toutefois, si diminuer considérablement la température engendre dans un premier temps une propagation stable, vers des températures avoisinant -150°C une transition vers une propagation instable a été établie par Scott et al.<sup>[56]</sup> dans des systèmes époxy avec diverses amines aliphatiques, mais l'origine de cette transition reste cependant spéculative.

<sup>III</sup> TETA : Triéthylène tétramine.

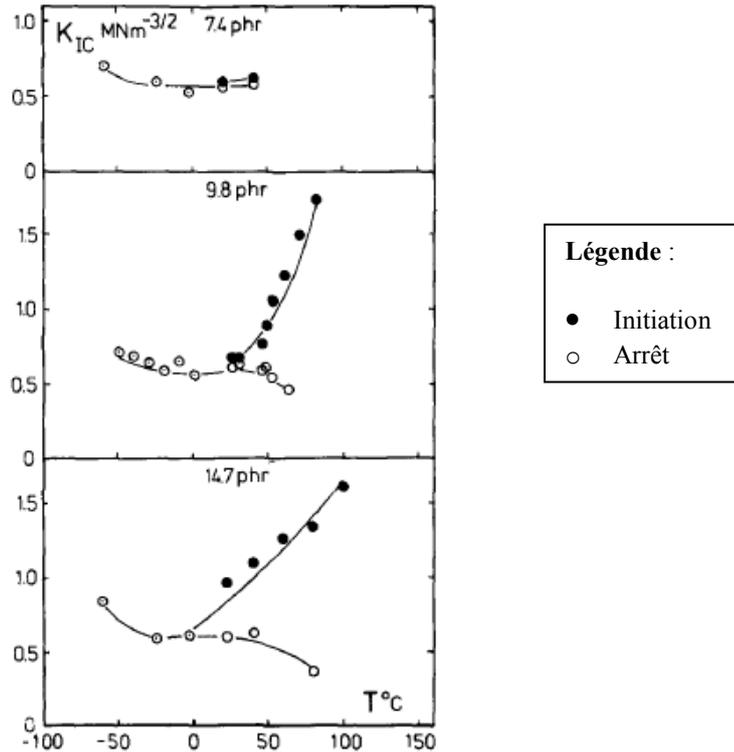


Figure 1.16. Influence conjuguée de la température de sollicitation et de la quantité de durcisseur amine sur le mode de propagation de fissure dans les systèmes DGEBA/TETA. D'après<sup>[50, 57]</sup>.

Par ailleurs, on constate à travers la figure 1.16 relative aux systèmes DGEBA/TETA, que la température de transition entre les deux modes de propagation est sensiblement la même quelle que soit la stœchiométrie<sup>[50, 57]</sup>. Lemay et al.<sup>[43]</sup> se sont intéressés aux systèmes DGEBA/DDS stœchiométriques, avec des masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ , g/mol) du pré-polymère époxyde variable. Ainsi, un résultat similaire à celui de la figure 1.16 a été observé, et de surcroît l'énergie de rupture à l'arrêt s'est avérée indépendante de la température, mais uniquement de la densité de réticulation. D'autre part, ces résultats montrent que, dans les conditions de sollicitation analogues, le mode de propagation de fissure est semblable quelle que soit la nature (aliphatique ou aromatique) du durcisseur, mais seule la densité de réticulation est déterminante.

### 1.4.3.3 L'environnement

L'absorption d'eau par les résines époxy-amine se fait par liaisons hydrogène avec des fonctions hydrophiles<sup>[58, 59]</sup> (hydroxyle des groupements HPE produits par ouverture des cycles époxyde, groupes amine, carbonyle et sulfonyle, etc.) et par diffusion des molécules d'eau dans le réseau<sup>[35, 60]</sup>. Cette absorption croît avec la température<sup>[61]</sup>, et la diminution de la densité de réticulation<sup>[35]</sup>. Ainsi, des taux de gonflement de l'ordre de 7% peuvent être observés<sup>[35, 62]</sup>. Une absorption massique d'eau de 1% conduit à une diminution de la  $T_g$  de 8°C dans le système DGEBA/DDA. De Nève et al.<sup>[63]</sup> d'une part et Young et al.<sup>[54]</sup> d'autre part ont montré que l'absorption d'eau favorise la propagation en *stick-slip*, ce qui est

cohérent avec une plastification de la pointe de fissure par diffusion de molécules d'eau<sup>[64]</sup>. Morgan et al.<sup>[58]</sup> ont par ailleurs établi pour le système TGDDM/DDS<sup>IV</sup> que, une absorption de 4% en masse d'eau induit une diminution du module de Young, dans une gamme de température de 23-150°C.

Bien que de tels taux d'absorption par des résines époxy soient obtenus par immersion dans de l'eau ou par exposition à des taux d'humidité de 100% et ce à des temps allant de quelques semaines à plusieurs mois, on ne devrait cependant pas faire abstraction de la fixation d'eau par ces matériaux qui peut avoir des répercussions néfastes à long terme sur leurs propriétés mécaniques.

#### 1.4.3.4 Fractographie *post mortem*

La propagation en *stick-slip* mis en avant dans cette section est manifeste sur les surfaces de rupture *post mortem* des résines époxy. La surface de rupture de la figure 1.17.a, résultant d'une sollicitation en *torsion double* à 0,02 mm/min ( $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$ , R.H =  $60 \pm 10\%$ ), met en exergue une intermittence de régions lisses et dépourvues d'aspérités, et des lignes rugueuses caractéristiques des phases de *stick* (ou plutôt de l'étape de réinitialisation de la fissuration). En comparaison avec la figure 1.17.b plutôt opérée à 2 mm/min, la surface de rupture est relativement lisse, témoignant une propagation continue et rapide de la fissure.

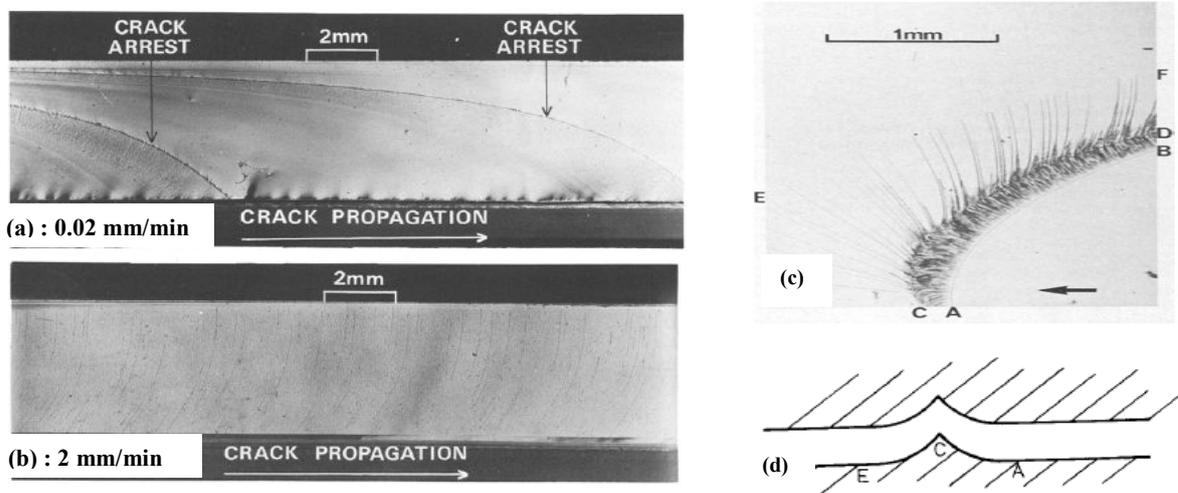


Figure 1.17. Fractographie *post mortem* d'une résine époxy-amine sollicitée en torsion double : (a) Propagation en *stick-slip*, (b) Propagation continue. D'après Young et al.<sup>[54]</sup> ; (c) Zone de transition d'une propagation rapide à une propagation lente, la flèche indique la direction de propagation de fissure, (d) Profil schématique de la zone d'arrêt correspondante à (c). D'après Phillips et al.<sup>[51]</sup>.

<sup>IV</sup> TGDDM : Tétradiglycidyl -4, 4'-diaminodiphénylméthane.

A la figure 1.17.c, toujours issue d'une sollicitation en torsion double, Phillips et collaborateurs<sup>[51]</sup> ont mis le focus sur une zone de transition relative à l'instabilité *stick-slip*, la direction de propagation étant indiquée par la flèche noire en gras. Ainsi, dans la région précédant la ligne d'arrêt (AB), la propagation de fissure a donné lieu à une surface plane et lisse. A partir de (AB), il s'est produit une transition par une zone (ABCD) rugueuse et en relief d'altitude maximale en (CD) (voir figure 1.17.d), suivie d'une zone (CDEF) ponctuée par des faciès en forme de *peigne de cheveux* et un retour progressif vers le plan initial contenant (AB). La région subséquente à (EF) est similaire à celle observée en amont de (AB), témoignant une phase de propagation rapide, tandis que les régions (ABCD) et (CDEF) rendent compte du réamorçage -lent- de la propagation après la ligne d'arrêt (AB), avec comme point saillant un émoussement progressif de la pointe de fissure manifeste en (ABCD) jusqu'à un point critique où la fissure rentre en propagation dynamique à partir de (CD) et (EF), des vitesses de propagation de 20 à 400 m/s sont alors observables<sup>[65]</sup>.

L'ampleur du *stick-slip* est fonction des conditions de sollicitation, il en est de même pour la longueur de la zone (ABCD) dite *région de propagation lente* <sup>[51]</sup>. De fait, Yamini et Young<sup>[57]</sup> ont montré que la longueur  $l_r$  de la *région de propagation lente* augmente avec la température, l'observation est faite à la figure 1.18 pour un même système époxy-amine.

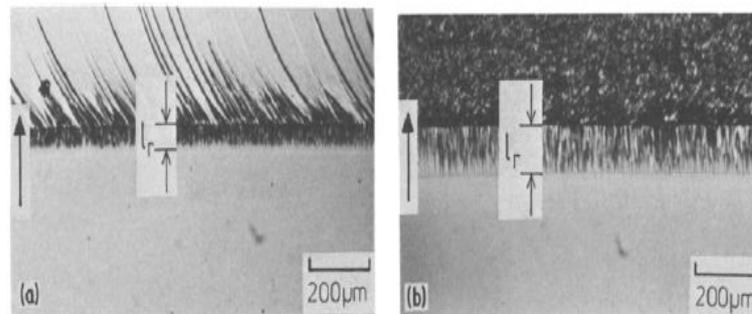


Figure 1.18. Dépendance de la longueur  $l_r$  de la région de propagation lente avec la température: (a)  $T = -22^\circ\text{C}$ , (b)  $T = -60^\circ\text{C}$ ; La flèche indique la direction de propagation de fissure après la ligne d'arrêt. D'après Yamini et al. <sup>[57]</sup>.

Plus pertinent encore, en représentant pour une température donnée, le carré  $(K_{Ici}/\sigma_y)^2$  - rapport du facteur d'intensité de contrainte relatif à l'initiation de la propagation ( $K_{Ici}$ ) et de la contrainte au seuil de plasticité  $\sigma_y$  - avec la longueur  $l_r$  de la *région de propagation lente*, Yamini et Young<sup>[57]</sup> ont observé une proportionnalité en  $8/\pi$  en accord avec la description de Dugdale (voir section 1.2.2) de la taille de la zone plastique, concluant ainsi qu'après l'étape d'arrêt, un chargement considérable du matériau donne lieu au développement de la zone plastique en pointe de fissure, correspondante à la *région de propagation lente* (figure 1.19), la propagation prend ensuite place à travers cette zone plastique et se poursuit dans le matériau vierge à vitesse élevée<sup>[54, 63]</sup>. Cette assertion offre une description complémentaire et cohérente du mécanisme de *stick-slip*.

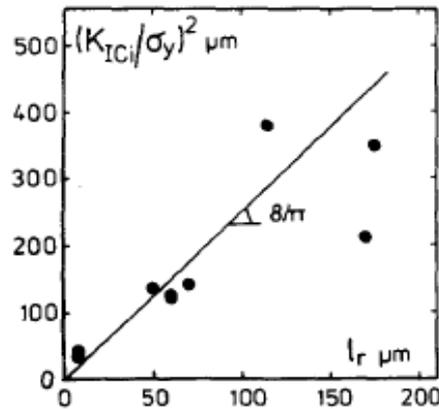


Figure 1.19 Corrélation entre l'initiation de la propagation en *stick-slip* avec la longueur  $l_r$  de la région de propagation lente. D'après Yamini et Young<sup>[57]</sup>.

#### 1.4.4 Propagation de fissure et modélisation

La fissure est assimilée à une cavité elliptique (figure 1.20) de longueur  $a$ , de pointe de rayon  $\rho$  et d'ouverture  $\delta$ .

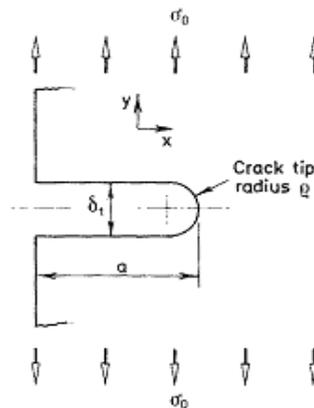


Figure 1.20. Géométrie de la pointe de fissure. D'après A.J. Kinloch<sup>[50]</sup>.

En accord avec le modèle de Dugdale, le rayon  $\rho$  de la pointe de fissure est calculé à partir de l'équation 1.14<sup>[50, 57]</sup> avec l'approximation selon laquelle au moment de l'amorçage ce rayon est égal l'ouverture en pointe de fissure.

$$\rho \cong \delta = \frac{K_{Ic}^2}{E \cdot \sigma_y} = \varepsilon_y \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (1.14)$$

Avec  $E$  le module de Young du matériau,  $\sigma_y$  et  $\varepsilon_y$  respectivement la contrainte et la déformation au seuil de plasticité.

Lorsque la fissure est soumise à une contrainte externe,  $\sigma_0$ , (voir figure 1.20), la contrainte normale à l'axe de la fissure<sup>[50, 57, 65, 66]</sup> et à une distance  $r$  est décrite par l'équation 1.15<sup>v</sup>,

$$\sigma_{yy} = \frac{\sigma_0 \sqrt{a}}{\sqrt{(2r)}} \frac{(1 + \rho/r)}{(1 + \rho/2r)^{3/2}} \quad (1.15)$$

La rupture se produisant lorsque cette contrainte atteint la valeur critique  $\sigma_c$  à une distance  $c$  en amont de la pointe de fissure, soit  $\sigma_{yy} = \sigma_c$  et  $r = c$ , l'équation 1.15 devient par réarrangement,

$$\frac{\sigma_0 \sqrt{\pi \cdot a}}{\sigma_c \sqrt{(2\pi \cdot c)}} = \frac{(1 + \rho/2c)^{3/2}}{(1 + \rho/c)} \quad (1.16)$$

Le dénominateur  $\sigma_c \sqrt{2\pi c}$  est le facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{IC}$  du matériau, c'est-à-dire celui relatif à une fissure *aigüe*. Le terme  $\sigma_0 \sqrt{\pi a}$  est décrit comme le facteur d'intensité de contrainte de la fissure pris au moment du réamorçage de propagation, c'est-à-dire celui correspondant à la fissure émoussée, il est noté  $K_{IB}$ . Ainsi, l'équation 1.17 permet de relier directement le ratio  $K_{IB}/K_{IC}$  au rayon  $\rho$  de la pointe de fissure.

$$\frac{K_{IB}}{K_{IC}} = \frac{(1 + \rho/2c)^{3/2}}{(1 + \rho/c)} \quad (1.17)$$

Pour un système époxy-amine donné,  $K_{IC}$  est déterminé à faible température (ou haute vitesse de sollicitation), où la plasticité est faiblement développée<sup>[50, 57]</sup> et les valeurs de  $K_{IB}$  sont calculées à des températures plus élevées.

Lorsque le ratio  $K_{IB}/K_{IC}$  est égal à l'unité, il y a en approximation à l'échelle macroscopique une singularité du champ de contrainte au voisinage de la pointe de fissure, et son augmentation reflète un émoussement en pointe de fissure.

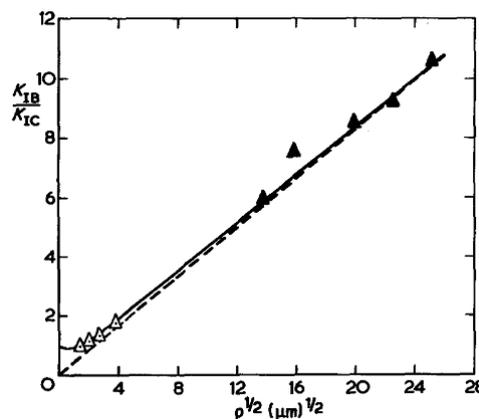


Figure 1.21: Variation du ratio  $K_{IB}/K_{IC}$  en fonction du rayon de la pointe de fissure: système DGEBA/Pipéridine. Les triangles pleins et creux sont respectivement des valeurs expérimentales et calculées à partir de l'équation 1.17. D'après Kinloch et al.<sup>[66]</sup>.

<sup>v</sup> Cette expression 1.15 dérive d'un développement limité de la solution d'Inglis du champ de contrainte au voisinage de la pointe d'une cavité elliptique. La démonstration est faite en Annexe A.

Au cours d'une propagation quasi-statique, l'ouverture en pointe de fissure est sensiblement constante quelques soient la température et la vitesse de déformation. Mais en propagation *stick-slip* lorsqu'un écoulement important se produit en pointe de fissure, l'ouverture augmente substantiellement. Dans l'étude d'une résine pure DGEBA/Pipéridine, Kinloch et collaborateurs<sup>[65]</sup> ont constaté que (figure 1.22) l'ouverture en pointe de fissure est relativement constante aux basses températures, mais s'amplifie considérablement avec l'augmentation de la température, suggérant une extension de la déformation plastique en pointe de fissure, le tout associé à un écoulement de plus en plus important.

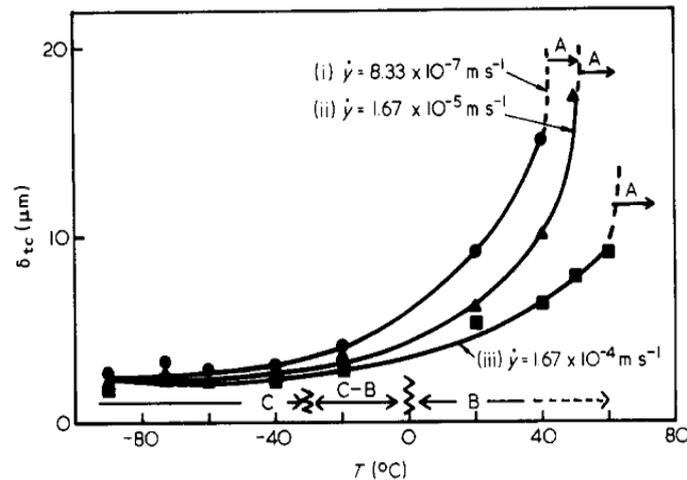


Figure 1.22 : Variation de l'ouverture en pointe de fissure avec la température et la vitesse de sollicitation pour la résine époxy-amine DGEBA/Pipéridine. D'après Kinloch et al.<sup>[65]</sup>.

Ainsi, l'ampleur de la déformation plastique en pointe de fissure avant le redémarrage de sa propagation, s'avère l'un des éléments clés du mode de propagation de fissure dans les résines époxy<sup>[66]</sup>. Lorsque le degré de déformation plastique en pointe de fissure est important, il en va de même de l'écoulement en pointe de fissure. Dans ce cadre, si la fissure vient à propager, le taux de restitution d'énergie élastique ( $G_{IB}$ ) sera beaucoup plus grand que pour une fissure se propageant de façon stable ( $G_{Ic}$ ), et donc la fissure propagera rapidement et s'arrêtera à un point correspondant à son «minimum d'énergie»  $G_{Ic}$ , il se produit alors du *stick-slip* ( $G_{IB} > G_{Ic}$ ).

La variation du rapport  $K_{IB}/K_{Ic}$  en fonction de la contrainte au seuil de plasticité ( $\sigma_y$ ) correspondante pour différents systèmes époxy à température et vitesse de déformation donnée est présentée à la figure 1.23. On constate aisément que l'écoulement en pointe de fissure ( $K_{IB}/K_{Ic} > 1$ ) est plus important pour les systèmes époxy ayant des contraintes au seuil de plasticité  $< 100$  MPa, au-delà de cette limite c'est la propagation stable et continue qui est prépondérante. La conséquence directe est que pour un système de résines époxy, la propension au *stick-slip* sera plus forte pour les formulations ayant les plus faibles valeurs de contrainte au seuil de plasticité.

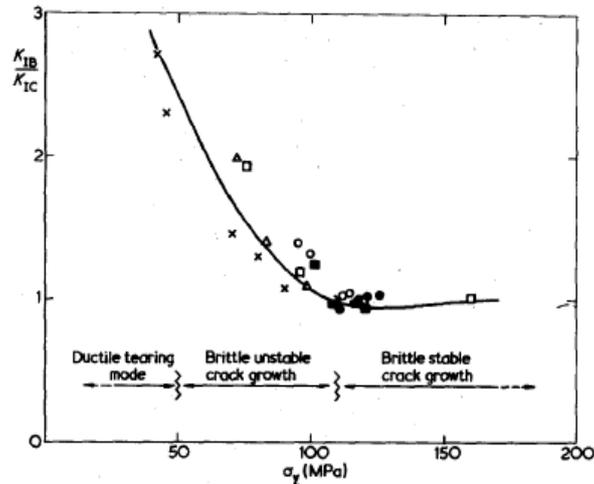


Figure 1.23: Relation entre  $K_{IB}/K_{IC}$ , la contrainte au seuil de plasticité et le mode de propagation de la fissure pour différents systèmes époxy, pris dans des conditions comparables de température et de vitesse de sollicitation ( $T \sim 22 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\dot{\epsilon} \sim 10^{-8}$  à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). D'après Kinloch et al. [66].

De plus, dans le cadre d'une propagation en *stick-slip*, Yamini et al. [57] d'une part et A. J. Kinloch [50] d'autre part ont souligné le fait que la contrainte critique de réamorçage de la propagation est de l'ordre de trois fois la contrainte au seuil de plasticité.

#### 1.4.5 Diagrammes K(V)

Compte tenu de la complexité relative de la propagation de fissure dans les résines époxy, peu d'études robustes dans la littérature mettent en relation le facteur d'intensité de contrainte,  $K$  ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), à la vitesse de propagation de fissure  $V$ . En effet, le développement de telles études dans les résines époxy est profondément entravé par deux faits expérimentaux [15]: (i) la propagation de fissure dans les résines époxy s'opère le plus souvent en *stick-slip*; (ii) la relaxation due à la déformation par fluage se superpose à la relaxation occasionnée par la propagation de fissure entre le *slip* et le *stick*, il est donc difficile d'isoler la relaxation inhérente à la propagation de fissure.

Néanmoins, quelques tentatives ont été faites par certains chercheurs. Phillips et Scott [15] exploitent le fait qu'en géométrie torsion double, lorsque la fissure propage de façon stable sa vitesse d'avancée est proportionnelle à la vitesse de sollicitation (la complaisance varie linéairement avec la longueur de la fissure mais la force en est indépendante). Ils se focalisent tout d'abord sur une *marche* donnée de la courbe saccadée *Force-déplacement*, puis déterminent les vitesses de propagation pendant le régime de décélération, à partir de la vitesse de sollicitation et la vitesse de relaxation de la force. La vitesse de relaxation de la force ( $P$ ) est déduite de la différence des pentes  $d/dt(P)$ , calculées à un même intervalle de temps après application d'une force  $P$  donnée, sur deux échantillons sollicités à la même vitesse jusqu'à  $P$ . Le premier présentant une fissure aigüe (relaxation due à la propagation de fissure et au fluage) et le second une fissure émoussée (relaxation due au fluage). Cette approche permettrait de découpler ces deux effets conjugués. Young et al. [54] ont utilisé la

même approche expérimentale pour établir le diagramme  $K(V)$  d'un autre système époxy jusqu'à une vitesse de propagation  $V_t = 6.10^{-4}$  m/s au-delà de laquelle la fissure propage de façon continue, la vitesse de propagation est alors déduite de la vitesse de chargement.

Young et Beaumont<sup>[67, 68]</sup> ont de même établi des diagrammes  $K(V)$  en géométrie torsion double sur des résines époxy chargées en particules de silice, dans des gammes de vitesses allant de  $10^{-1}$  m/s à  $10^{-9}$  m/s.

Takahashi et Arakawa<sup>[69]</sup> se sont intéressés aux propagations de fissure en régime dynamique dans une résine époxy sollicitée en géométrie *single edge notched* (SEN). Les mesures de vitesse ont été réalisées par une technique acoustique, le diagramme  $K(V)$  correspondant est illustré à la figure 1.24. Si à l'arrêt le facteur d'intensité de contrainte est fixe et égale à  $0,64 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ( $1 \text{ MN}\cdot\text{m}^{3/2} = 1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), en régime dynamique Takahashi et Arakawa<sup>[69]</sup> ont établi une dépendance non unique du facteur d'intensité de contrainte  $K_d$  avec la vitesse, et des  $K_d$  plus élevés ont été mesurés en régime de décélération par rapport aux régimes d'accélération à vitesse de sollicitation donnée.

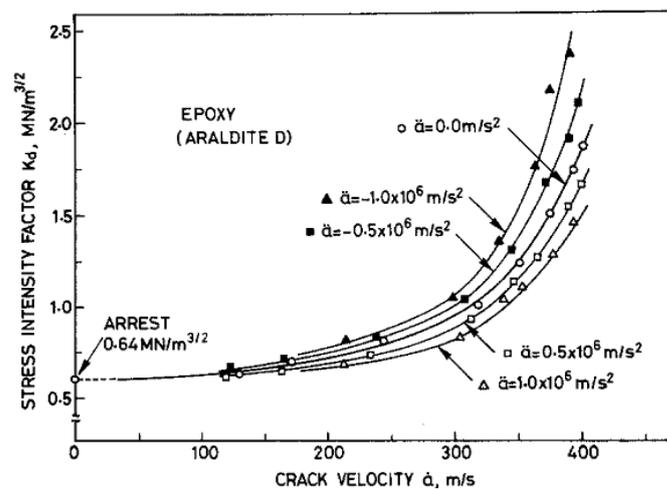


Figure 1.24. Diagramme  $K(V)$  en régime dynamique d'une résine époxy. Les points noirs sont relatifs au régime de décélération de la fissure et les points creux au régime d'accélération, soulignant une dépendance non unique de  $K_d$  avec la vitesse de propagation  $\dot{a}$ , et l'ampleur des effets d'inertie. D'après Takahashi et Arakawa<sup>[69]</sup>.

### 1.5 Les mélanges thermodurcissable/thermoplastique (TD/TP)

Les résines époxy sont les thermodurcissables les plus utilisés dans les applications haute performance, telles que les matrices pour les composites à renfort de fibres (carbone, verre)<sup>[70-72]</sup>, les adhésifs structuraux<sup>[41, 73-75]</sup>, les dépôts de surface<sup>[76-79]</sup> etc. L'inconvénient dans l'utilisation de ces matériaux tels quels réside dans leur fragilité inhérente, la stratégie de renforcement la plus fréquente consiste à introduire une seconde phase qui précipite durant la cuisson de manière à former une morphologie multiphasique capable d'initier différents mécanismes de renforcement au cours de la propagation de fissure<sup>[80-86]</sup>. A ce titre, les additifs les plus utilisés sont des élastomères et les

thermoplastiques. Toutefois, si la dispersion de particules d'élastomère dans le réseau époxy permet d'améliorer les propriétés à rupture, les handicaps<sup>[87]</sup> majeurs de ces systèmes sont la diminution du module élastique, de la contrainte à rupture et de la température de transition vitreuse, ce qui est peu souhaitable pour les applications en aéronautique par exemple. Par voie de conséquence, le mode de renforcement le plus répandu est l'incorporation des thermoplastiques dans les matrices thermodurcissables, qui offre outre l'amélioration des propriétés à rupture de ces composites, une conservation de la rigidité, de la résistance au fluage et de la tenue à haute température. Par ailleurs, un avantage déterminant du renforcement par des thermoplastiques est qu'il favorise la processabilité de la solution époxy par une augmentation de la viscosité du mélange<sup>[88]</sup>, ce qui est essentiel pour la fabrication des composites de polymères à renfort de fibre de carbone.

Cependant, devant le large panel de thermoplastiques et pour des applications en aéronautique, le choix porte principalement sur ceux qui ont une température de transition vitreuse (typiquement >200°C) et une ténacité intrinsèque relativement élevées ( $K_{Ic} = 2,6$  et  $3,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$  pour le PES<sup>VI[89]</sup> et le PEI<sup>VII[90]</sup>), et également un moindre coût économique, lié à la processabilité de la matrice TD/TP. Pour ce dernier critère par exemple, le PEEK<sup>VIII</sup> n'est que très peu utilisé du fait d'une température de processabilité du système TD/TP de l'ordre de 400°C<sup>[87]</sup>.

### 1.5.1 Mécanisme de séparation de phases

Les premiers et seconds principes de la thermodynamique indiquent qu'une condition nécessaire mais non suffisante de miscibilité d'un mélange binaire de polymères est que l'énergie libre du mélange soit inférieure à zéro ( $\Delta G_m < 0$ ). Cette énergie peut être décrite par la théorie<sup>[91-96]</sup> de Flory-Huggins<sup>IX</sup>, qui intègre le paramètre d'interaction  $\chi_{12}$  des deux polymères. L'expression basique de cette énergie est décrite par l'équation (1.18), et la stabilité du système homogène est obtenue lorsque la condition (1.19) est vérifiée. Lorsque le paramètre d'interaction  $\chi_{12}$  décroît avec la température, le diagramme de phase présente un comportement de type UCST (*Upper critical solution temperature*), autrement un comportement de type LCST (*Lower critical solution temperature*) est observé.

$$\Delta G_m = k_B T \left( \frac{\varphi}{N_1} \ln \varphi + \frac{1-\varphi}{N_2} \ln(1-\varphi) + \chi_{12} \varphi(1-\varphi) \right) \quad (1.18)$$

$$\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial \varphi_i^2} > 0 \quad (1.19)$$

<sup>VI</sup> PES : Poly(éthersulfone)

<sup>VII</sup> PEI : Poly(étherimide)

<sup>VIII</sup> PEEK : Poly(étheréthercétone)

<sup>IX</sup> Approximations de la théorie de Flory-Huggins : (i) Isomolécularité des espèces (ii) Volume de mélange constant. (iii) Le paramètre d'interaction  $\chi_{12}$  est indépendant de la concentration des espèces 1 et 2, et il est inversement proportionnel à la température,  $\chi_{12} \propto T^{-1}$ .

$N_i$  est le degré de polymérisation de l'espèce  $i$ , et  $\phi$  la fraction volumique de l'espèce 1 et  $\chi_{12}$  est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. La séparation de phase intervenant lorsque  $\chi_{12} > \chi_c = 1/2(1/\sqrt{N_1} + 1/\sqrt{N_2})^2$ , les polymères de degré de polymérisation ( $N_i$ ) sont donc moins susceptibles d'être miscibles.

Il est bien établi que les mélanges époxy-amine/PES présentent une LCST<sup>[88]</sup>. La figure 1.25, montre qu'en teneur importante de PES et à température de cuisson élevée, la séparation de phase est accentuée. Une cuisson à 140°C (CD) par exemple génère une seule phase ou morphologie homogène, mais au-delà de 160°C, typiquement en (AB), produit une morphologie avec séparation de phases.

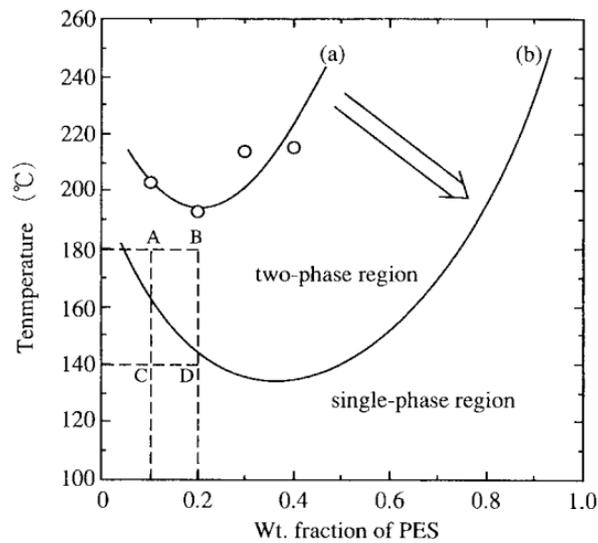


Figure 1.25. Diagramme de phase schématisé d'un système thermodurcissable/PES suivant le cycle de cuisson. D'après Mimura et al.<sup>[88]</sup>.

La préparation des mélanges thermodurcissable/thermoplastique (TD/TP), en l'occurrence les systèmes époxy-amine/thermoplastique, démarre généralement par une dissolution du thermoplastique dans la solution de monomères précurseurs du réseau thermodurcissable. Lorsque le mélange est chauffé en isotherme, à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation, les masses molaires des espèces réactives augmentent induisant une diminution de l'entropie du mélange, traduite par une augmentation progressive de l'enthalpie libre jusqu'à un point de conversion critique où cette énergie devient positive, il apparaît alors le phénomène de séparation de phases induite par la réaction (*reaction-induced phase separation*, RIPS)<sup>[97, 98]</sup>, se produisant soit par décomposition spinodale soit par nucléation-croissance. Ainsi, deux phases distinctes sont créées et différentes morphologies peuvent se former suivant le cycle de cuisson, la nature et le taux de thermoplastique incorporé. La figure 1.26 est une observation *in situ* du processus de séparation de phases induit par la réaction dans un système TGAP/DDS/PES<sup>x</sup>, illustrant la formation progressive de domaines riches en thermoplastique noyés dans la matrice époxy-amine.

<sup>x</sup> TGAP : Triglycidylaminophénol

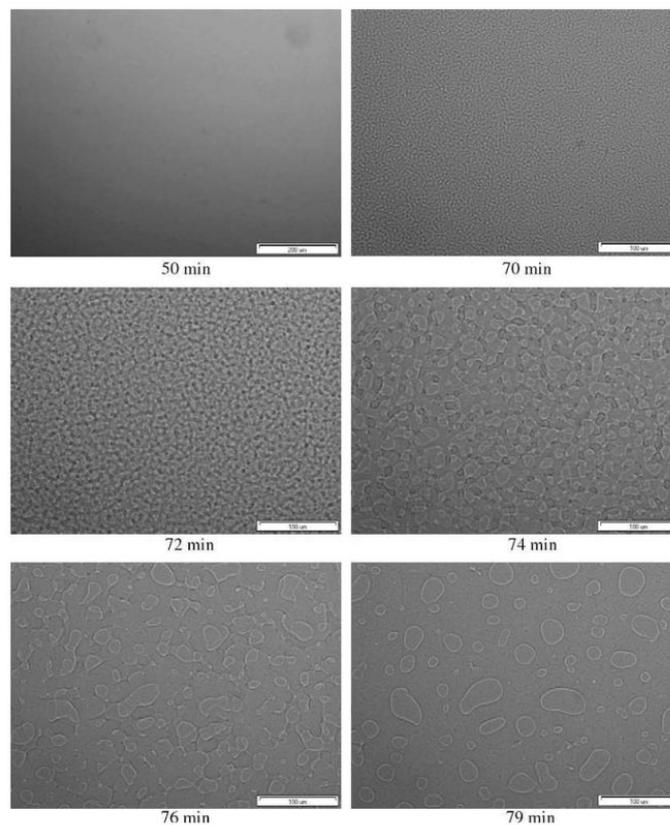


Figure 1.26. Processus de séparation de phase dans le système TGAP/PES/DDS (100/30/30) suivi par microscopie à contraste de phase à 160°C. D'après Zhang et al.<sup>[99]</sup>.

### 1.5.2 Morphologies des mélanges thermodurcissable/thermoplastique.

La mise en évidence de la morphologie des mélanges TD/TP est couramment réalisée par observations des surfaces de rupture *post mortem* par microscopie électronique à balayage et à force atomique.

McKinnon et al.<sup>[100]</sup> ont réalisé des mélanges TGAP/DDS et TGAP/DGEBF/DDS <sup>XI</sup> (à pourcentages massiques égaux en époxydes) en faisant varier la fraction massique de PES de 0 à 40%. Ils ont observé après application d'une cuisson à 180°C pendant 120 minutes que tous les mélanges présentent une séparation de phase. De plus, en deçà de 20% massique de thermoplastique, il se forme une morphologie particulière avec une dispersion de nodules de PES dans la matrice époxy-amine, puis de 20 à 25% les domaines riches en PES prennent un aspect longiforme avant de générer une phase co-continue riche en PES pour des pourcentages massiques compris entre 25 et 30%, au-delà de cette composition limite il se produit une inversion de phase avec cette fois une dispersion de l'époxy dans la matrice

<sup>XI</sup> DGEBF : Diglycidyléther de bisphénol F

thermoplastique. Pareillement, Kinloch et al.<sup>[80]</sup>, ont étudié la morphologie des mélanges TGAP/DDS pour différentes teneurs d'un copolymère de polyéthersulfone allant de 0 à 140 phr (parties de thermoplastique pour 100 parties de résine époxy). Ces résultats sont représentés à la figure 1.27. A une concentration de 8 phr de thermoplastique (7,4% massique, figure 1.27.a) une morphologie particulière est observée avec des domaines de thermoplastique de taille comprise entre 0,2 et 0,4  $\mu\text{m}$ . Lorsque la teneur en thermoplastique augmente, les phases riches en thermoplastique prennent un aspect longiforme (figure 1.27.b) puis à 52 phr (34,2% massique) de thermoplastique, une microstructure co-continue du thermoplastique est observée et l'inversion de phases se produit pour des concentrations supérieures à 83 phr (45,4% massique) de thermoplastique, avec formation de domaines riches en époxy de tailles comprises entre 0,1 et 1,5  $\mu\text{m}$ .

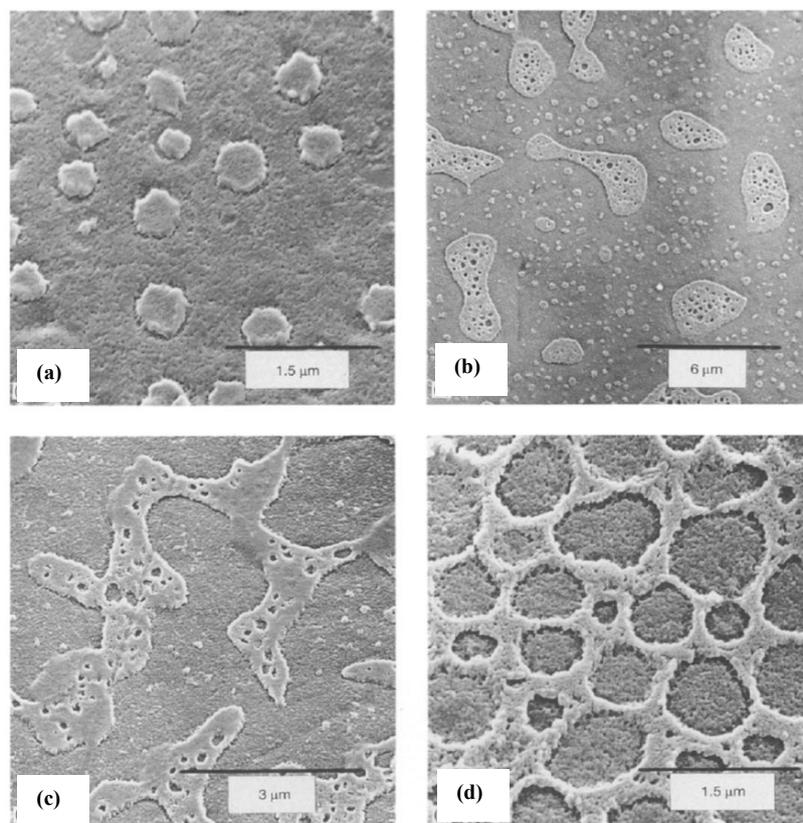


Figure 1.27. Observation en microscopie électronique à balayage de la morphologie des phases dans un système TGAP/DDS à différentes teneurs en copolymère PES : (a) microstructure particulaire avec des domaines de thermoplastique dispersés dans la matrice époxy-amine. (b) microstructures particulaire et co-continue. (c) microstructure co-continue : les phases riches en thermoplastique et en époxy sont continues. (d) Inversion de phases : dispersion de domaines époxy dans la matrice thermoplastique. D'après Kinloch et al.<sup>[80]</sup>.

Dans les systèmes TD/TP à morphologie particulaire, il est possible de piloter la taille des occlusions de thermoplastique en jouant sur le cycle de cuisson. Bucknall et collaborateurs<sup>[101]</sup> ont montré que la taille des particules de PES dispersées dans une matrice DGEBA/DDM augmente avec la température du premier palier de cuisson, cela a été justifié par un

accroissement du coefficient de diffusion au point de séparation de phases (figure 1.28). De cette étude, il en ressort également que, une augmentation du pourcentage massique de PES de 2 à 10%, pour une température de premier palier donnée, génère des particules de thermoplastique de taille de plus en plus en grande, allant pour le cas extrême de 330 nm à 550 nm environ, cette caractéristique découlerait du fait que la séparation de phase s'y produit plutôt dans le processus de polymérisation, lorsque le coefficient de diffusion de la résine est encore faible.

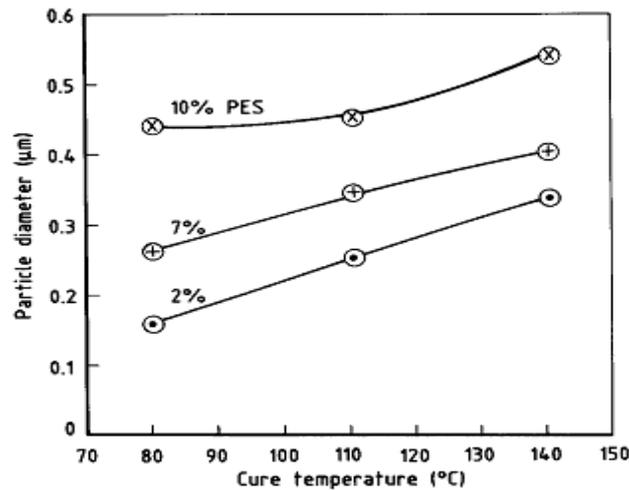


Figure 1.28. Effets de la température de cuisson et du pourcentage massique de PES sur le diamètre des particules du thermoplastique dans le système stœchiométrique DGEBA/DDM. D'après Bucknall et al.<sup>[90]</sup>.

Par ailleurs, il est également possible de mettre en évidence une séparation de phase par analyse mécanique dynamique (DMA)<sup>[44, 49, 80, 88]</sup>. Les travaux de Pethrick et al.<sup>[102]</sup> portant sur les mélanges TGAP/DDS/PES sont présentés à la figure 1.29. Le signal de  $\tan\delta$  (rapport du module de perte au module de conservation,  $E''/E'$ ) montre deux pics distincts à partir 10% massique de PES, le premier vers 200°C a été attribué à la transition vitreuse du PES et celui à haute température à celle de la phase riche en époxy. L'amplitude du pic relatif au PES augmente avec la teneur en thermoplastique. De plus, il y a un décalage des deux processus vers les hautes températures avec la composition en thermoplastique, les auteurs l'ont justifié par une extension de la cuisson de l'époxy dissous dans le thermoplastique durant la relaxation de ce dernier.

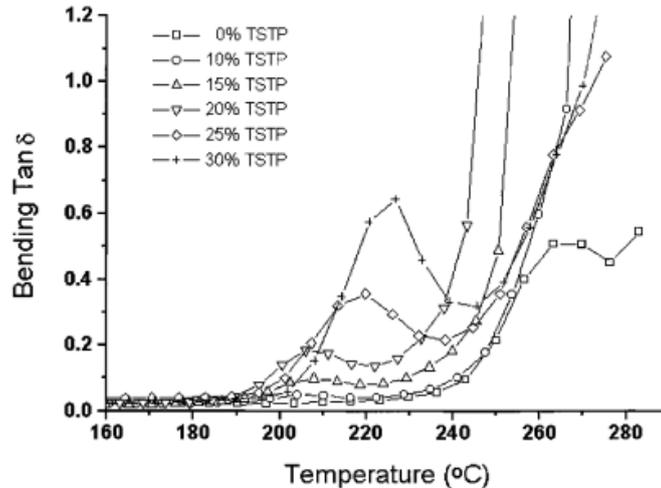


Figure 1.29. Analyse mécanique dynamique des mélanges TGAP/DDS contenant 0 à 30% de PES : illustration d'une séparation de phase à partir de 10% massique de PES. D'après Pethrick et al.<sup>[102]</sup>.

### 1.5.3 Caractéristiques mécaniques et mécanismes d'endommagement

En termes de lois de comportement en compression uniaxiale, Kishi et al.<sup>[103]</sup> ont mis en évidence une augmentation de la ductilité de la matrice DGEBA/DDS par addition de PES (figure 1.30), caractérisée par une diminution de la contrainte au seuil de plasticité ( $\sim 150$  à  $\sim 135$  MPa) et une augmentation de la déformation à rupture ( $\sim 48\%$  à  $\sim 57\%$ ).

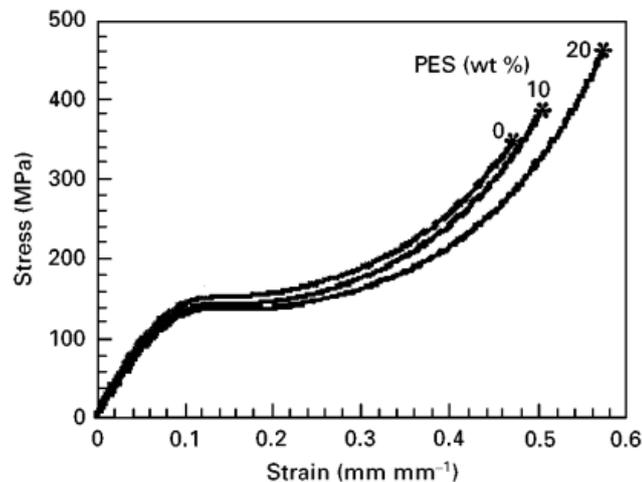


Figure 1.30. Courbes de compression uniaxiale du système époxy-amine DGEBA/DDS à différents pourcentages massique de thermoplastique PES. Essais réalisés à  $23^\circ\text{C}$  et à  $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . D'après Kishi et al.<sup>[103]</sup>.

L'efficacité du renforcement des époxy par des thermoplastiques dépend des caractéristiques intrinsèques de la résine époxy-amine (densité de réticulation, taux de conversion, etc.), du type de thermoplastique utilisé notamment son affinité chimique ou physique avec le réseau thermodurcissable, *in fine* de la morphologie des phases développées.

Ainsi, Mimura et al.<sup>[88]</sup> ont mis en évidence un accroissement de la ténacité à rupture avec la cuisson et donc le degré de conversion du réseau thermodurcissable, pour une concentration massique de PES donnée (figure 1.31). Cela confirme les observations faites auparavant par Hodgkin et al.<sup>[104]</sup> d'une part et Andrés et al.<sup>[49]</sup> d'autre part qui ont montré que la ténacité à rupture des systèmes TD/TP croît avec la densité de réticulation, respectivement la stœchiométrie, du réseau époxy-amine. Ainsi, Bucknall et al.<sup>[90]</sup> ont observé un accroissement de la ténacité à rupture de 0,5 à 1,5 MPa.m<sup>1/2</sup> dans un système TGDDM/DDS fortement réticulé par un accroissement de la teneur en PEI jusqu'à 15% massique.

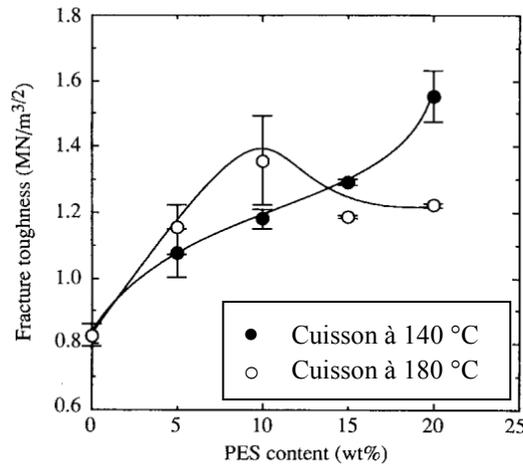


Figure 1.31. Variation de la ténacité à rupture d'un système thermodurcissable/PES en fonction du degré de cuisson de la résine. D'après Mimura et al.<sup>[88]</sup>.

Toutefois, Kishi et collaborateurs<sup>[103]</sup> n'ont pas observé d'effet de renforcement dans un système DGEBA/DDS jusqu'à 15% en masse de PES, ce qui implique que d'autres paramètres nécessitent d'être pris en compte. Sur cette lancée, Yoon et al.<sup>[105]</sup> ont fait le constat selon lequel une cohésion et une affinité chimique entre le thermoplastique et le réseau époxy est indispensable pour un renforcement conséquent, ce qui est schématisé à la figure 1.32.

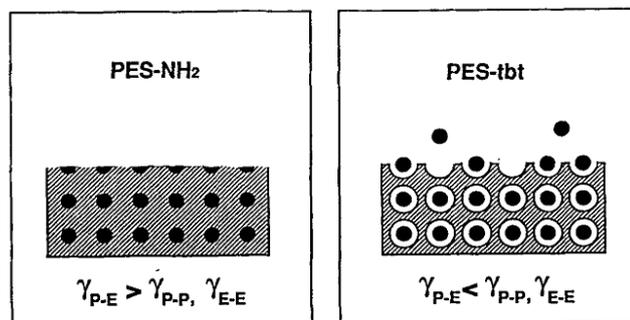


Figure 1.32. Schéma de la surface de rupture des systèmes TD/TP à morphologie particulaire mettant en évidence une rupture dans le plan équatorial des particules de thermoplastiques fonctionnalisées (PES-NH<sub>2</sub>) mais une décohésion est observée en absence de fonction réactive dans le thermoplastique (PES-tbt) avec le réseau époxy.  $\gamma^{E-E}$  et  $\gamma^{P-P}$  sont respectivement les énergies de cohésion de l'époxy et du PES, et  $\gamma^{P-E}$  est l'énergie d'adhésion entre le PES et l'époxy. D'après Yoon et al.<sup>[105]</sup>.

En outre, en faisant varier le pourcentage massique, puis la masse molaire moyenne en masse du PES, Yoon et collaborateurs<sup>[105]</sup> ont observé que (figure 1.33) la ténacité passe sensiblement du simple au double lorsque quadruple la masse molaire moyenne en masse (5 à 20 kg/mol) du thermoplastique. Aucun renforcement n'est observé jusqu'à 30% massique de PES à 5 kg/mol, Cependant, les auteurs n'ont observé aucune séparation de phase avec le PES à 5 kg/mol, ce qui expliquerait le faible renforcement dans ces systèmes, mais pour les autres systèmes une séparation de phase a été observée et les auteurs ont attribué l'augmentation rapide de la ténacité entre 15 et 20% de thermoplastique au passage d'une morphologie particulière à une morphologie co-continue.

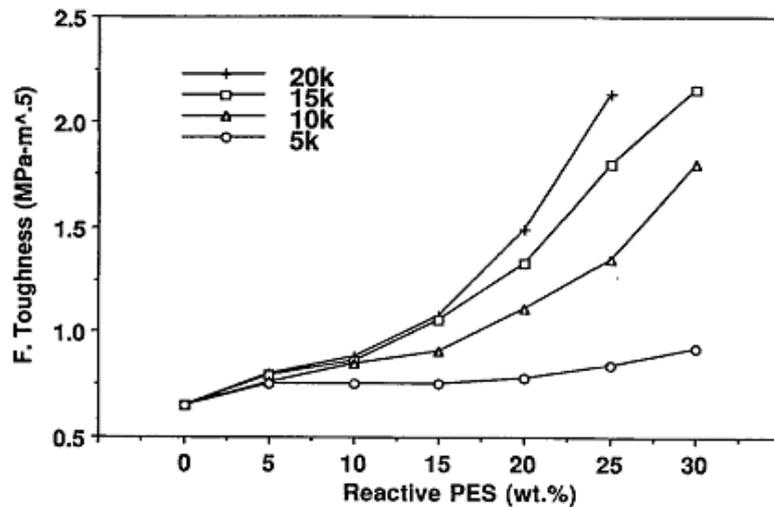


Figure 1.33. Dépendance de la ténacité à rupture d'un système DGEBA/DDS avec la masse molaire en masse moyenne en masse et le pourcentage de PES. D'après Yoon et al.<sup>[105]</sup>.

L'augmentation de l'énergie de rupture des systèmes époxy modifiés par des thermoplastiques dépend de leur aptitude à dissiper l'énergie mécanique suivant différents mécanismes d'endommagement. Si une séparation de phases est nécessaire pour un renforcement effectif, le mécanisme de propagation de fissure est quant à lui assez complexe à mettre en évidence *in situ* et très souvent, seule une contre-expertise par fractographie *post mortem* des surfaces de rupture est adoptée, à défaut d'outils expérimentaux adéquats.

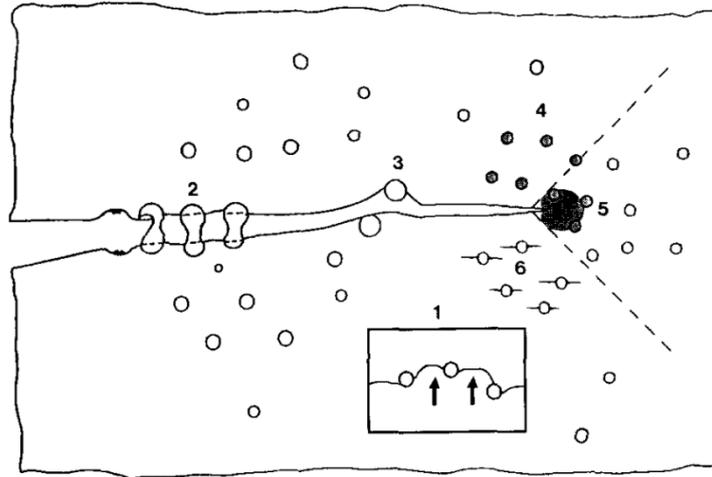


Figure 1.34. Schéma des mécanismes de renforcement des systèmes TD/TP. (1) *Crack pinning*, (2) *particle bridging*, (3) *crack path deflection*, (4) *particle yielding*, (5) *particle yielding induces shear banding*, (6) *microcracking*. D'après Pearson et al.<sup>[106]</sup>.

La figure 1.34 illustre les mécanismes d'endommagement des systèmes TD/TP les plus courants dans le cas des morphologies particulières. Les renforcements les plus efficaces se caractérisent par une forte cohésion des particules de thermoplastique avec la matrice thermodurcissable, et donnent lieu soit à une dissipation d'énergie par déformation plastique du thermoplastique et/ou de déviation de la fissure du plan de propagation créant ainsi de modes mixtes de rupture plus coûteux énergétiquement.

Pour conclure sur cette étude des systèmes TD/TP, on notera entre autre que, l'augmentation de la teneur en thermoplastique entraîne une diminution de l'absorption d'eau<sup>[62]</sup> par dilution des fonctions hydrophiles du réseau époxy-amine.

## 1.6 Conclusion

A la lumière de ce chapitre, on retiendra que:

- La propagation de fissure dans les thermoplastiques s'opère généralement de façon stationnaire et se caractérise par une zone plastique ou process zone localisée en pointe de fissure du fait de la forte intensification de contrainte qui y règne. En propagation quasi-statique, la taille de la process zone ne dépend pas de la vitesse de sollicitation, de même que l'ouverture en pointe de fissure. Les mécanismes d'endommagement des thermoplastiques sont principalement des craquelures et des bandes de cisaillement, ces derniers étant favorisés par une augmentation de la densité d'enchevêtrements du polymère.

- Par opposition à la propagation quasi-statique, la propagation en *stick-slip* se distingue par une variation de l'ouverture en pointe de fissure et de la taille de process zone en fonction des conditions de sollicitation. Cette propagation est définie dans la littérature par une alternance de phases de propagation rapide ( $\sim 10^2$  m/s) et de phases d'arrêt. Les résines époxy-amine, comme exemple de thermodurcissables, ont une forte propension au *stick-slip*. La phase d'arrêt dépend essentiellement de la densité de réticulation du réseau, mais l'initiation ou

l'ampleur du *stick-slip* est promue à température élevée (ou faible vitesse de déformation), un chargement statique sur une longue durée, une augmentation de la teneur en durcisseur amine ou encore une exposition du matériau à des taux d'humidité importants voire par immersion en milieu aqueux.

Si conceptuellement, un matériau fissuré et sous chargement statique important ne peut présenter une phase d'arrêt total de propagation, aucun outil expérimental dans la littérature ne permet d'infirmer ou de remettre en question ce mode de propagation.

La propagation de fissure étant foncièrement un problème multi-échelle, le développement d'outils expérimentaux permettant *in situ* de sonder la fissure en propagation et son environnement, de l'échelle nanométrique au macroscopique, est fondamental pour l'élucidation et la compréhension des mécanismes d'endommagement qui s'y opèrent, la corrélation du facteur d'intensité de contrainte à la cinétique de propagation de fissure, et la mise en évidence des échelles spatio-temporelles de l'endommagement, informations primordiales pour la prédiction des énergies de rupture.

Pour un renforcement efficace des thermodurcissables (TD) par des thermoplastiques (TP), une séparation de phases est nécessaire. Le cycle de cuisson du système TD/TP, le taux de thermoplastique et l'affinité de ce dernier avec le réseau en croissance sont autant de paramètres qui vont gouverner la morphologie de phase du composite final. Evaluer le rendement d'un système TD/TP devrait nécessairement consister à établir le triptyque morphologie/propriétés/structure.

## 1.7 Bibliographie

- [1] D. S. Dugdale, "Yielding of steel sheets containing slits," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 8, pp. 100–104, 1960.
- [2] G. I. Barenblatt, "The formation of equilibrium cracks during brittle fracture. General ideas and hypotheses. Axially-symmetric cracks," *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, vol. 23, pp. 622–636, 1959.
- [3] G. I. Barenblatt, "Equilibrium cracks formed during brittle fracture rectilinear cracks in plane plates," *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, vol. 23, pp. 1009–1029, 1959.
- [4] J. G. Williams and M. J. Cawood, "European group on fracture: K<sub>c</sub> and G<sub>c</sub> methods for polymers," *Polymer Testing*, vol. 9, pp. 15–26, 1990.
- [5] ASTM D5045-99, "Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials," *ASTM International, West Conshohocken, PA*, 1999.
- [6] L. Ruiz-Pérez, G. J. Royston, J. P. A. Fairclough, and A. J. Ryan, "Toughening by nanostructure," *Polymer*, vol. 49, pp. 4475–4488, 2008.
- [7] C. Grein, H.-H. Kausch, and P. Béguelin, "Characterisation of toughened polymers by LEFM using an experimental determination of the plastic zone correction," *Polymer Testing*, vol. 22, pp. 733–746, 2003.
- [8] B. Brûlé, H. H. Kausch, L. Monnerie, C. J. G. Plummer, and J. L. Halary, "Microdeformation mechanisms in thin films of amorphous semi-aromatic polyamides," *Polymer*, vol. 44, pp. 1181–1192, 2003.

- [9] B. D. Lauterwasser and E. J. Kramer, "Microscopic mechanisms and mechanics of craze growth and fracture," *Philosophical Magazine A*, vol. 39, pp. 469–495, 1979.
- [10] H.-H. Kausch and G. H. Michler, "The Effect of Time on Crazing and Fracture," in *Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers I*, vol. 187, H.-H. Kausch, Ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, pp. 1–33.
- [11] A. M. Donald and E. J. Kramer, "Effect of molecular entanglements on craze microstructure in glassy polymers," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 20, pp. 899–909, 1982.
- [12] E. J. Kramer, "Microscopic and molecular fundamentals of crazing," in *Crazing in Polymers*, vol. 52–53, H. H. Kausch, Ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1983, pp. 1–56.
- [13] H. H. Kausch, C. J. G. Plummer, and L. Tézé, "The influence of the structure of physical networks on the properties of glassy polymers," *Physica Scripta*, vol. 1994, pp. 216–218, 1994.
- [14] P. W. R. BEAUMONT and R. J. YOUNG, "Crack propagation in poly (methyl methacrylate) and time to failure predictions," *J. Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 1134–1342, 1975.
- [15] D. C. Phillips and J. M. Scott, "Determination of the K, v diagram of epoxide resins," *Journal of Materials Science*, vol. 9, pp. 1202–1205, 1974.
- [16] J. G. Williams, "Visco-elastic and thermal effects on crack growth in PMMA," *International Journal of Fracture Mechanics*, vol. 8, 1972.
- [17] F. A. Johnson and J. C. Radon, "Molecular kinetics and the fracture of PMMA," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 4, pp. 555–576, 1972.
- [18] G. P. Marshall, L. H. Coutts, and J. G. Williams, "Temperature effects in the fracture of PMMA," *Journal of Materials Science*, vol. 9, pp. 1409–1419, 1974.
- [19] W. Döll, "Optical interference measurements and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones," in *Crazing in Polymers*, vol. 52–53, H. H. Kausch, Ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1983, pp. 105–168.
- [20] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, "Mechanism and Kinetics of Epoxy-Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 1867–1873, 1996.
- [21] D. Serrano and D. Harran, "On the increase of viscoelastic modulus with advancement of reaction of an epoxy resin," *Polymer Engineering and Science*, vol. 29, pp. 531–537, 1989.
- [22] C. Wu and W. Xu, "Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin," *Polymer*, vol. 47, pp. 6004–6009, 2006.
- [23] R. Mezzenga, L. Boogh, J.-A. E. Månson, and B. Pettersson, "Effects of the Branching Architecture on the Reactivity of Epoxy-Amine Groups," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 4373–4379, 2000.
- [24] J. Mijovic and J. Wijaya, "Reaction Kinetics of Epoxy/Amine Model Systems. The Effect of Electrophilicity of Amine Molecule," *Macromolecules*, vol. 27, pp. 7589–7600, 1994.
- [25] W. H. Jo and K. J. Ko, "The effects of physical aging on the thermal and mechanical properties of an epoxy polymer," *Polymer Engineering and Science*, vol. 31, pp. 239–244, 1991.
- [26] C. L. Sherman, R. C. Zeigler, N. E. Verghese, and M. J. Marks, "Structure–property relationships of controlled epoxy networks with quantified levels of excess epoxy etherification," *Polymer*, vol. 49, pp. 1164–1172, 2008.

- [27] J. G. Hwang, C. G. Row, I. Hwang, and S. J. Lee, "A Chemorheological Study on the Curing of Thermosetting Resins," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, pp. 2377–2383, 1994.
- [28] B.-G. Min, J. H. Hodgkin, and Z. H. Stachurski, "Reaction mechanisms, microstructure, and fracture properties of thermoplastic polysulfone-modified epoxy resin," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 50, pp. 1065–1073, 1993.
- [29] L. Xu, J. H. Fu, and J. R. Schlup, "In situ Near-Infrared Spectroscopic Investigation of Epoxy Resin-Aromatic Amine Cure Mechanisms," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, pp. 2821–2826, 1994.
- [30] M. Chrysanthos, J. Galy, and J.-P. Pascault, "Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether," *Polymer*, vol. 52, pp. 3611–3620, 2011.
- [31] C. Barrere and F. Dal Maso, "Résines époxy réticulées par des polyamines structure et propriétés," *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, vol. 52, pp. 317–335, 1997.
- [32] G. Maistros, H. Block, C. Bucknall, and I. Partridge, "Dielectric monitoring of phase separation during cure of blends of epoxy resin with carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile)," *Polymer*, vol. 33, pp. 4470–4478, 1992.
- [33] N. Biolley, T. Pascal, and B. Sillion, "Polyimide-modified epoxy system: time-temperature-transformation diagrams, mechanical and thermal properties," *Polymer*, vol. 35, pp. 558–564, 1994.
- [34] T. D. Chang, S. H. Carr, and J. O. Brittain, "Studies of Epoxy Resin Systems: Part B: Effect of Crosslinking on the Physical Properties of an Epoxy," *Polymer Engineering and Science*, vol. 22, 1982.
- [35] R. J. Varley, J. H. Hodgkin, and G. P. Simon, "Toughening of trifunctional epoxy system. V. Structure-property relationships of neat resin," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 77, pp. 237–248, 2000.
- [36] N. Amdouni, H. Sautereau, J.-F. Gérard, and J.-P. Pascault, "Epoxy networks based on dicyandiamide: effect of the cure cycle on viscoelastic and mechanical properties," *Polymer*, vol. 31, pp. 1245–1253, 1990.
- [37] J. Galy, A. Sabra, and J. P. Pascault, "Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry," *Polymer Engineering & Science*, vol. 26, pp. 1514–1523, 1986.
- [38] F. Meyer, G. Sanz, A. Eceiza, I. Mondragon, and J. Mijović, "The effect of stoichiometry and thermal history during cure on structure and properties of epoxy networks," *Polymer*, vol. 36, pp. 1407–1414, 1995.
- [39] Y. Calventus, S. Montserrat, and J. M. Hutchinson, "Enthalpy relaxation of non-stoichiometric epoxy-amine resins," *Polymer*, vol. 42, pp. 7081–7093, 2001.
- [40] M. Traina, J. Galy, J.-F. Gérard, T. Dikic, and T. Verbrugge, "Synthesis of cross-linked epoxy microparticles: Effect of the synthesis parameters," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 368, pp. 158–164, 2012.
- [41] S. G. Yoon, E. S. Kim, N. K. Kang, W. S. Lee, and Y. H. Kim, "Synthesis and characterization of high temperature stable epoxy adhesive," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 116, pp. 550–554, 2008.
- [42] R. J. Morgan, F.-M. Kong, and C. M. Walkup, "Structure-property relations of polyethertriamine-cured bisphenol-A-diglycidyl ether epoxies," *Polymer*, vol. 25, pp. 375–386, 1984.
- [43] J. D. LeMay and F. N. Kelley, "Structure and ultimate properties of epoxy resins," in *Epoxy Resins and Composites III*, vol. 78, K. Dušek, Ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1986, pp. 115–148.

- [44] F. Fernandez-Nograro, A. Valea, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, "Dynamic and mechanical properties of DGEBA/poly(propylene oxide) amine based epoxy resins as a function of stoichiometry," *European Polymer Journal*, vol. 32, pp. 257–266, 1996.
- [45] A. Lee and G. Mckenna, "Effect of crosslink density on physical ageing of epoxy networks," *Polymer*, vol. 29, pp. 1812–1817, 1988.
- [46] R. A. Pearson and A. F. Yee, "Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies: Part 3 The effect of cross-link density," *Journal of Materials Science*, vol. 24, pp. 2571–2580, 1989.
- [47] J. H. Hodgkin, G. P. Simon, and R. J. Varley, "Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 9, pp. 3–10, 1998.
- [48] J.-L. Halary, F. Lauprêtre, and L. Monnerie, *Polymer materials: macroscopic properties and molecular interpretations*. Hoboken, N.J: Wiley, 2011.
- [49] M. A. Andrés, J. Garmendia, A. Valea, A. Eceiza, and I. Mondragon, "Fracture toughness of epoxy resins modified with polyethersulfone: Influence of stoichiometry on the morphology of the mixtures," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, pp. 183–191, 1998.
- [50] A. J. Kinloch, "Mechanics and mechanisms of fracture of thermosetting epoxy polymers," in *Epoxy Resins and Composites I*, vol. 72, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985, pp. 45–67.
- [51] D. C. Phillips, J. M. Scott, and M. Jones, "Crack propagation in an amine-cured epoxide resin," *Journal of Materials Science*, vol. 13, pp. 311–322, 1978.
- [52] S. Yamini and R. J. Young, "Comments on 'Effect of environment on stability of cracking in brittle polymers'," *Journal of Materials Science*, vol. 13, pp. 2287–2289, 1978.
- [53] S. Yamini and R. J. Young, "Crack propagation in and fractography of epoxy resins," *Journal of Materials Science*, vol. 14, pp. 1609–1618, 1979.
- [54] R. J. Young and P. W. R. Beaumont, "Crack propagation and arrest in epoxy resins," *Journal of Materials Science*, vol. 11, pp. 776–779, 1976.
- [55] R. G ledhill, A. Kinloch, S. Yamini, and R. Young, "Relationship between mechanical properties of and crack progogation in epoxy resin adhesives," *Polymer*, vol. 19, pp. 574–582, 1978.
- [56] J. M. Scott, G. M. Wells, and D. C. Phillips, "Low temperature crack propagation in an epoxide resin," *Journal of Materials Science*, vol. 15, pp. 1436–1448, 1980.
- [57] S. Yamini and R. J. Young, "The mechanical properties of epoxy resins: Part 2 Effect of plastic deformation upon crack propagation," *Journal of Materials Science*, vol. 15, pp. 1823–1831, 1980.
- [58] R. J. Morgan, J. E. O'neal, and D. L. Fanter, "The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies," *Journal of Materials Science*, vol. 15, pp. 751–764, 1980.
- [59] A. Sabra, T. M. Lam, J. P. Pascault, M. F. Grenier-Loustalot, and P. Grenier, "Characterization and behaviour of epoxy-based diaminodiphenylsulphone networks," *Polymer*, vol. 28, pp. 1030–1036, 1987.
- [60] S. Luo, J. Leisen, and C. P. Wong, "Study on mobility of water and polymer chain in epoxy and its influence on adhesion," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 85, pp. 1–8, 2002.
- [61] L. El-Sa'ad, M. I. Darby, and B. Yates, "Moisture absorption by epoxy resins: The reverse thermal effect," *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 3577–3582, 1990.
- [62] R. A. Pethrick, E. A. Hollins, I. McEwan, A. J. MacKinnon, D. Hayward, L. A. Cannon, S. D. Jenkins, and P. T. McGrail, "Dielectric, Mechanical and Structural, and

- Water Absorption Properties of a Thermoplastic-Modified Epoxy Resin: Poly(ether sulfone)-Amine Cured Epoxy Resin,” *Macromolecules*, vol. 29, pp. 5208–5214, 1996.
- [63] B. De’Nève and M. E. . Shanahan, “Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra,” *Polymer*, vol. 34, pp. 5099–5105, 1993.
- [64] V.-T. Truong, “Relation between the micromechanics of the crack tip and the fracture toughness of crosslinked epoxy,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 8, pp. 442 – 444, 1989.
- [65] A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, and D. L. Hunston, “Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies,” *Polymer*, vol. 24, pp. 1341–1354, 1983.
- [66] A. J. Kinloch and J. G. Williams, “Crack blunting mechanisms in polymers,” *Journal of Materials Science*, vol. 15, pp. 987–996, 1980.
- [67] R. J. Young and P. W. R. Beaumont, “Failure of brittle polymers by slow crack growth: Part 3 Effect of composition upon the fracture of silica particle-filled epoxy resin composites,” *Journal of Materials Science*, vol. 12, pp. 684–692, 1977.
- [68] R. J. Young and P. W. R. Beaumont, “Failure of brittle polymers by slow crack growth: Part 2 Failure processes in a silica particle-filled epoxy resin composite,” *Journal of Materials Science*, vol. 10, pp. 1343–1350, 1975.
- [69] K. Takahashi and K. Arakawa, “Dependence of crack acceleration on the dynamic stress-intensity factor in polymers,” *Experimental Mechanics*, vol. 27, pp. 195–199, 1987.
- [70] D. Coker and A. J. Rosakis, “Experimental observations of intersonic crack growth in asymmetrically loaded unidirectional composite plates,” *Philosophical Magazine A*, vol. 81, pp. 571–595, 2001.
- [71] J. Zhang, Q. Guo, M. Huson, I. Slota, and B. Fox, “Interphase study of thermoplastic modified epoxy matrix composites: Phase behaviour around a single fibre influenced by heating rate and surface treatment,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, pp. 787–794, 2010.
- [72] D. C. Davis, J. W. Wilkerson, J. Zhu, and V. G. Hadjiev, “A strategy for improving mechanical properties of a fiber reinforced epoxy composite using functionalized carbon nanotubes,” *Composites Science and Technology*, vol. 71, pp. 1089–1097, 2011.
- [73] J. Bouchet, A. . Roche, and P. Hamelin, “Internal stresses, Young’s modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy,” *Thin Solid Films*, vol. 355–356, pp. 270–276, 1999.
- [74] C.-W. Feng, C.-W. Keong, Y.-P. Hsueh, Y.-Y. Wang, and H.-J. Sue, “Modeling of long-term creep behavior of structural epoxy adhesives,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 25, pp. 427–436, 2005.
- [75] F. Gonzalez Garcia, M. E. Leyva, M. G. Oliveira, and et al., “Influence of chemical structure of hardener on mechanical and adhesive properties of epoxy polymers,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 117, pp. 2213–2219, 2010.
- [76] J. L. Thomason, “The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 3. Characterization of fibre surface coatings and the interphase,” *Composites*, vol. 26, pp. 487–498, 1995.
- [77] A. Talo, O. Forsén, and S. Yläsaari, “Corrosion protective polyaniline epoxy blend coatings on mild steel,” *Synthetic Metals*, vol. 102, pp. 1394–1395, 1999.
- [78] A. A. Roche and J. Guillemenet, “Mechanical and chemical properties of organic coatings applied to metallic sheet substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 342, pp. 52–60, 1999.
- [79] A. A. Almusallam, F. M. Khan, S. U. Dulaijan, and O. S. B. Al-Amoudi, “Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, pp. 473–481, 2003.

- [80] A. J. Kinloch, M. L. Yuen, and S. D. Jenkins, "Thermoplastic-toughened epoxy polymers," *Journal of Materials Science*, vol. 29, pp. 3781–3790, 1994.
- [81] A. J. Mackinnon, S. D. Jenkins, P. T. McGrail, and R. A. Pethrick, "Cure and physical properties of thermoplastic modified epoxy resins based on polyethersulfone," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 58, pp. 2345–2355, 1995.
- [82] L. Laiarinandrasana, Y. Fu, and J. L. Halary, "Toughness improvement of epoxy networks by nanophase-separating antiplasticizers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 123, pp. 3437–3447, 2012.
- [83] L. Ruiz-Pérez, G. J. Royston, J. P. A. Fairclough, and A. J. Ryan, "Toughening by nanostructure," *Polymer*, vol. 49, pp. 4475–4488, 2008.
- [84] J. M. Dean, N. E. Verghese, and H. Q. Pham, "Nanostructure toughened epoxy resins," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 9267–9270, 2003.
- [85] G. Di Pasquale, O. Motto, A. Rocca, J. T. Carter, P. T. McGrail, and D. Acierno, "New high-performance thermoplastic toughened epoxy thermosets," *Polymer*, vol. 38, pp. 4345–4348, 1997.
- [86] R. D. Brooker, A. J. Kinloch, and A. C. Taylor, "The Morphology and Fracture Properties of Thermoplastic-Toughened Epoxy Polymers," *The Journal of Adhesion*, vol. 86, pp. 726–741, 2010.
- [87] A. C. Garg and Y.-W. Mai, "Failure mechanisms in toughened epoxy resins—A review," *Composites Science and Technology*, vol. 31, pp. 179–223, 1988.
- [88] K. Mimura, H. Ito, and H. Fujioka, "Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins," *Polymer*, vol. 41, pp. 4451–4459, 2000.
- [89] A. J. MacKinnon, S. D. Jenkins, P. T. McGrail, and R. A. Pethrick, "A dielectric, mechanical, rheological and electron microscopy study of cure and properties of a thermoplastic-modified epoxy resin," *Macromolecules*, vol. 25, pp. 3492–3499, 1992.
- [90] C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, "Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide," *Polymer*, vol. 30, pp. 213–217, 1989.
- [91] A. J. Liu and G. H. Fredrickson, "Free energy functionals for semiflexible polymer solutions and blends," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 2817–2824, 1993.
- [92] H. Tang and K. F. Freed, "Free energy functional expansion for inhomogeneous polymer blends," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 94, pp. 1572–1583, 1991.
- [93] G. H. Fredrickson, A. J. Liu, and F. S. Bates, "Entropic Corrections to the Flory-Huggins Theory of Polymer Blends: Architectural and Conformational Effects," *Macromolecules*, vol. 27, pp. 2503–2511, 1994.
- [94] R. A. L. Jones and E. J. Kramer, "The surface composition of miscible polymer blends," *Polymer*, vol. 34, pp. 115–118, 1993.
- [95] P. G. de Gennes, "Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, pp. 4756–4763, 1980.
- [96] C. Qian, S. J. Mumby, and B. E. Eichinger, "Phase diagrams of binary polymer solutions and blends," *Macromolecules*, vol. 24, pp. 1655–1661, 1991.
- [97] L. Tribut, F. Fenouillot, C. Carrot, and J.-P. Pascault, "Rheological behavior of thermoset/thermoplastic blends during isothermal curing: Experiments and modeling," *Polymer*, vol. 48, pp. 6639–6647, 2007.
- [98] R. J. J. Williams, B. A. Rozenberg, and J.-P. Pascault, "Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers," in *Polymer Analysis Polymer Physics*, Springer Berlin Heidelberg, 1997, pp. 95–156.
- [99] J. Zhang, Q. Guo, and B. L. Fox, "Study on thermoplastic-modified multifunctional epoxies: Influence of heating rate on cure behaviour and phase separation," *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 1172–1179, 2009.

- [100] A. J. Mackinnon, S. D. Jenkins, P. T. Mcgrail, and R. A. Pethrick, "Cure and physical properties of thermoplastic modified epoxy resins based on polyethersulfone," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 58, pp. 2345–2355, 1995.
- [101] C. B. Bucknall, C. M. Gomez, and I. Quintard, "Phase separation from solutions of poly(ether sulfone) in epoxy resins," *Polymer*, vol. 35, pp. 353–359, 1994.
- [102] "Dielectric, Mechanical and Structural, and Water Absorption Properties of a Thermoplastic-Modified Epoxy Resin: Poly(ether sulfone)–Amine Cured Epoxy Resin - Macromolecules (ACS Publications)." [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma9518464>. [Accessed: 04-Nov-2015].
- [103] H. Kishi, Y.-B. Shi, J. Huang, and et al., "Shear ductility and toughenability study of highly cross-linked epoxy/polyethersulphone," *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 761–771, 1997.
- [104] J. H. Hodgkin, G. P. Simon, and R. J. Varley, "Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 9, pp. 3–10, 1998.
- [105] T. H. Yoon, D. B. Priddy, G. D. Lyle, and J. E. McGrath, "Mechanical and morphological investigations of reactive polysulfone toughened epoxy networks," *Macromolecular Symposia*, vol. 98, pp. 673–686, 1995.
- [106] R. A. Pearson and A. F. Yee, "Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide)," *Polymer*, vol. 34, pp. 3658–3670, 1993.

# Chapitre 2

## Matériaux et méthodes

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>47</b>
<b>2.2</b>	<b>Matériaux et synthèses .....</b>	<b>48</b>
2.2.1	PMMA.....	48
2.2.2	Résine époxy-amine DGEBA-IPD.....	48
2.2.3	Matrices époxy-amine à morphologie complexe .....	50
<b>2.3</b>	<b>Préparation générale des éprouvettes.....</b>	<b>52</b>
<b>2.4</b>	<b>Techniques d'analyses.....</b>	<b>53</b>
2.4.1	Analyse enthalpique différentielle conventionnelle (DSC) .....	53
2.4.2	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	54
2.4.3	Analyse mécanique dynamique (DMA).....	54
2.4.4	Mesure de masses volumiques .....	56
2.4.5	Compression uniaxiale .....	56
2.4.6	Single Edge Notched Bending (SENB) .....	56
2.4.7	Double Cleavage Drilled Compression (DCDC).....	58
2.4.8	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	61
2.4.9	Microscopie à force atomique (AFM).....	61
<b>2.5</b>	<b>Montages expérimentaux de suivi <i>in situ</i> de propagation lente de fissure .....</b>	<b>63</b>
2.5.1	Dispositif expérimental <i>AFM-Deben</i> .....	64
2.5.2	Dispositif d'interférométrie optique.....	65
<b>2.6</b>	<b>Corrélation d'images numériques (DIC).....</b>	<b>67</b>
<b>2.7</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>69</b>
<b>2.8</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>70</b>

---



## 2.1 Introduction

Ce chapitre concerne la définition de l'ensemble des matériaux étudiés ainsi que la description des principales techniques et outils d'analyses mis en œuvre.

Nous débutons ce chapitre par la présentation des différents matériaux en nous attachant tout particulièrement aux conditions de synthèse et d'élaboration des thermodurcissables. Dans la suite, on décrira les principales techniques de caractérisation de même que les géométries d'essais mécaniques. Dans une dernière partie nous détaillerons les deux montages expérimentaux développés pour le suivi *in situ* de propagation lente de fissure dans les polymères vitreux. Le premier, combinant une caméra optique et un microscope à force atomique, permet une observation à la surface externe des échantillons et le second offre une analyse complémentaire en volume par application de l'interférométrie à coin d'air sur des échantillons transparents. Enfin, le principe de la corrélation d'images numériques (DIC) sera explicité en toute fin de ce chapitre.

Comme évoqué au chapitre 1, les propriétés intrinsèques des résines époxy-amine dépendent de l'avancée de la réaction de réticulation et aussi de la nature chimique de l'époxyde et du durcisseur amine.

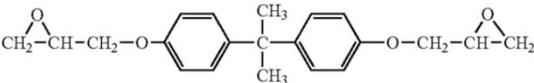
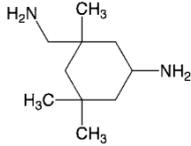
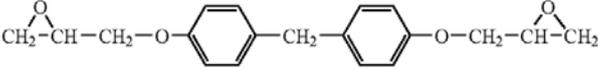
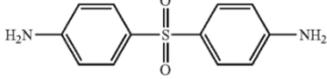
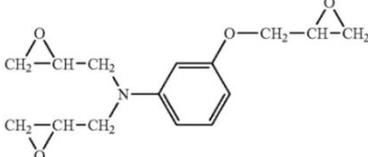
Epoxydes	Durcisseurs amine
 <p>DGEBA, Diglycidyle éther de bisphénol A (<math>f = 2</math>)</p>	 <p>IPD, isophorone diamine (<math>f = 4</math>)</p>
 <p>DGEBF, Diglycidyle éther de bisphénol F (<math>f = 2</math>)</p>	 <p>DDS, diamino-4,4'-diphénylsulfone (<math>f = 4</math>)</p>
 <p>TGmAP, Triglycidyle éther de méta-aminophénol (<math>f = 3</math>)</p>	

Tableau 2.1. Formules chimiques des époxydes et durcisseurs amines utilisés pour la synthèse des systèmes époxy-amine;  $f$  représente la fonctionnalité du réactant, définie par son nombre de fonction réactive.

Toutes les formules chimiques des réactifs époxydes et amines utilisés dans cette étude sont illustrées dans le tableau 2.1. Le DGEBF, TGmAP et DDS ont été fournis par Huntsman corporation et commercialisés respectivement sous les grades Araldite<sup>®</sup> GY 281, Araldite<sup>®</sup> MY610 et Aradur<sup>®</sup> 9664-1.

## 2.2 Matériaux et synthèses

### 2.2.1 PMMA

Le motif du poly (méthacrylate de méthyle), PMMA, est représenté à la figure 2.1.

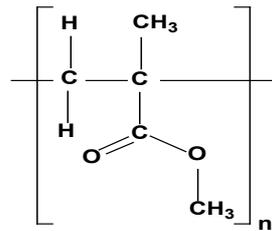


Figure 2.1. Motif du poly (méthacrylate de méthyle), PMMA.

Une analyse en phase gazeuse par chromatographie à exclusion stérique (GPC/SEC)<sup>[1]</sup>, à l'aide d'un instrument PL-6PC 50 P plus<sup>®</sup> produit par la compagnie Varian, d'une solution diluée de PMMA dans du tétrahydrofurane (THF) a révélé une masse molaire moyenne en masse et  $\overline{M}_w=1,2 \cdot 10^6$  g/mol, et une masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n=7,3 \cdot 10^5$  g/mol, soit un indice de polymolécularité relativement faible,  $IP \approx 1,7$ .

### 2.2.2 Résine époxy-amine DGEBA-IPD

#### 2.2.2.1 Préparation des moules de cuisson: silanisation des plaques de verre

Les moules destinés à la confection des plaques de résine DGEBA-IPD sont constitués d'une entretoise de Téflon<sup>®</sup> en forme de U encastrée entre deux plaques de verres silanisées et l'ensemble consolidé par des pinces à clef (figure 2.2). L'épaisseur finale des plaques de résine époxy est de fait prédéfinie par celle de l'entretoise.

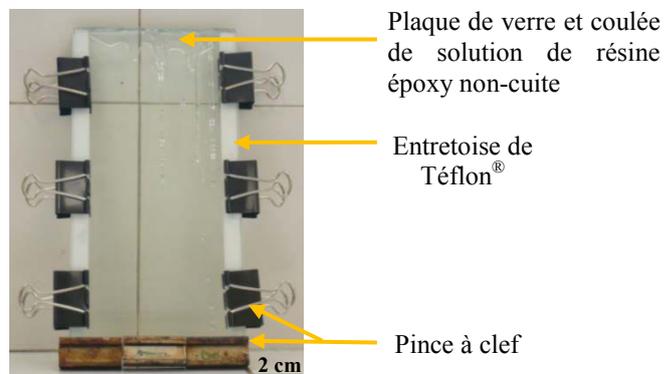


Figure 2.2. Moule dédié à la cuisson de la résine époxy-amine DGEBA-IPD. La largeur et la hauteur sont respectivement égales à 100 et 200 mm. L'épaisseur finale de la plaque de résine époxy est définie par celle de l'entretoise en Téflon<sup>®</sup> en fonction du type d'application escompté.

La silanisation<sup>1</sup> est indispensable pour assurer le démoulage des plaques d'époxy après la cuisson, sans aucunement dégrader leur surface. Pour cela, des plaques de verre borosilicaté sont immergées dans une solution d'isopropanol/octadécyltrichlorosilane (OTS) de composition massique 98:2 pendant 1 heure minimum. Ce processus va conduire à la formation d'un film fin de polysiloxane (ou silicone) à la surface des plaques de verres, ce qui va considérablement diminuer leur tension de surface. Cependant, pour un bon greffage<sup>[2]</sup>, le substrat de silicium constitué nativement d'oxydes, est nettoyé à l'eau distillée puis séché par exposition à l'air libre afin de créer en surface des groupements hydrophiles (fonctions hydroxyles, -OH) indispensables au piégeage naturel d'une fine pellicule d'eau de quelques nanomètres d'épaisseur.

La résine époxy et le verre ont des coefficients de dilatation et conductivité thermique différents. Après le cycle cuisson<sup>[3]</sup>, la résine va se contracter spontanément avec une force  $F_r$  qui sera compensée de part et d'autre de ses faces par la contraction simultanée des plaques de verre (la force  $F_r$  de rétraction de la résine s'équilibrant sensiblement avec celle  $F_v$  du verre) dans laquelle elle est confinée, ce qui permet outre de garder la planéité des faces, un parallélisme acceptable pour nos essais mécaniques. Par contre, lorsque l'une des faces de la résine époxy est exposée à l'air, cela occasionne une déformation de ladite surface en forme de calotte sphérique et donc, une perte de parallélisme entre les faces opposées.

### 2.2.2.2 Synthèse et cuisson

Les quantités stœchiométriques d'époxyde (DGEBA,  $M = 340,41$  g/mol) et de durcisseur amine (IPD,  $M = 170,3$  g/mol) sont soigneusement pesées.

L'époxyde DGEBA, cristallisé ( $T_{\text{fusion}} \sim 44$  °C) à température ambiante, est chauffé à 60 °C et ensuite dégazé sous vide pendant 1 h. Puis après cassage du vide, on y rajoute progressivement la solution de durcisseur IPD préchauffé à 30 °C, qui se dissout progressivement dans la solution d'époxyde maintenue sous agitation et à la température de 60 °C. Le mélange est effectué à l'air libre et l'agitation est maintenue jusqu'à homogénéisation complète des réactants, un temps moyen de 15 min est suffisant. Par la suite le mélange est dégazé sous vide ( $\sim 350$  mbar) à 60 °C pendant 10 min environ afin de prévenir de la formation des bulles en volume, cette procédure consiste en des phases alternées de création et de cassage de vide via l'interrupteur de l'étuve.

La solution dégazée est ensuite transférée dans les moules de cuisson (figure 2.2) préalablement chauffés à 60 °C, et l'ensemble est placé dans une étuve à vide. Un cycle de cuisson à deux paliers<sup>[4-6]</sup> est alors appliqué sous air et à pression atmosphérique, il réside en une première étape de 12 heures à la température de mélange, suivi d'une rampe de 5°C/min

---

<sup>1</sup> Le mécanisme de greffage en phase liquide des trichlorosilanes sur un substrat de silice ( $\text{SiO}_2$ ) se fait en quatre étapes : (i) la physisorption des molécules de silane, (ii) leur hydrolyse, (iii) la réticulation 2D/condensation des molécules de silane entre elles, (iv) le greffage covalent de la couche moléculaire sur le substrat. D'après C. Martin<sup>[2]</sup>.

jusqu'à  $T_g + 30 \text{ °C}$  ( $\sim 195 \text{ °C}$ ) où un recuit de 24 heures est observé. L'opération est conclue par un lent refroidissement vers l'ambiante pour limiter la formation de contraintes résiduelles.

### 2.2.3 Matrices époxy-amine à morphologie complexe

#### 2.2.3.1 Composition chimique

Le système époxy-amine de base est constitué du dur cisseur DDS et des époxydes TGmAP/DGEBF (*cf.* tableau 2.1) dans un pourcentage massique 80:20. La stœchiométrie  $r_{A/E}$  du mélange est de 0,9, ce réseau présente un excès de fonctions époxydes.

Des additifs thermoplastiques sont incorporés dans la matrice époxy-amine. Le polyethersulfone (PES) est un polymère amorphe commercialisé sous le nom Sumikaexcel<sup>®</sup> 5003P par Sumitomo chemical, il présente la particularité de posséder des fonctions hydroxyle en bout de chaîne. Le semicristallin polyamide 6 (PA6), de grade Orgasol<sup>®</sup> 1002, a été fourni par Arkema. D'après la fiche de données de sécurité du fournisseur, sa granulométrie est comprise entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ .

#### 2.2.3.2 Préparation des moules en dural

Compte tenu de leur forte exothermicité durant le processus de polymérisation, la cuisson de ces matrices époxy-amine a été réalisée dans des moules ouverts et en dural<sup>[7]</sup> (*cf.* figure 2.4). Les dimensions complètes des moules sont présentées en Annexe B.1. De plus, la viscosité relativement grande de ces matrices complique le transfert de ces solutions dans des moules confinés, par opposition à la résine époxy DGEBA-IPD.

Toutefois, pour faciliter le démoulage des plaques de résine après la cuisson, une lubrification à base du cirex<sup>®</sup> est nécessaire. De fait, sous une sorbonne et par intervalle de 15 minutes environ, la surface totale des moules a été par trois fois recouverte à l'aide d'un tissu imbibé du lubrifiant.

#### 2.2.3.3 Synthèse et cycle de cuisson

Le protocole ci-dessous décrit la préparation de la matrice époxy-amine à morphologie complexe, comportant le PES et le PA6. Pour les formulations intermédiaires, sans thermoplastique (résine pure) et avec un pourcentage massique donné de PES, la cuisson est entamée après les étapes finales de dégazage et vitrification suivant le cycle de la figure 2.3.

Les époxydes DGEBF et de TGmAP sont sortis du congélateur à la veille et laissés à température ambiante. La solution TGmAP/DGEBF dans un rapport massique 80:20 est ensuite introduite dans le réacteur, un temps d'attente de 15-20 minutes est nécessaire pour observer l'homogénéisation de la solution d'époxydes alors maintenue sous agitation permanente à 80 rpm et à 80 °C. Par la suite, le réacteur est transféré dans une étuve à vide

préalablement portée à 80 °C, pour y effectuer le dégazage. Un vide de 350 mbar environ est créé et dès que la solution «moussante» tend à déborder le réacteur, il est aussitôt cassé par entrée d'air, ce processus est répété inlassablement jusqu'à disparition totale des bulles.

Une fois le dégazage terminé, le réacteur est réintroduit dans le bain d'huile à 80 °C, et la température est montée à 120°C. La poudre de PES est progressivement introduite sous agitation permanente entre 120-150 rpm ajustable, pour éviter la formation de gros agglomérats. Dans ces conditions, la dissolution du PES dans la solution d'époxydes dure 15 heures environ, le mélangeage est préférentiellement entamé en fin de journée. Le lendemain matin, la température du bain d'huile est abaissée à 80 °C et la vitesse de rotation à 100 rpm pour une durée approximative de 30 minutes, avant l'introduction de la poudre de DDS. Le malaxage mécanique étant maintenu constant, la poudre de PA6 est lentement rajoutée une fois que la solution visqueuse apparaisse homogène, la température est ensuite rabaissée à 50 °C pour permettre une bonne dispersion et distribution des particules de PA6 et ce pendant quelques heures, de sorte que la polymérisation ne se produise.

La solution visqueuse est finalement transférée dans les moules en dural préalablement lubrifiés, en laissant une marge au moins égale à la demi-hauteur du moule pour permettre le dégazage ultérieur, qui est réalisé suivant le protocole susmentionné. Des épaisseurs maximales de 8 mm de résine sont visées de manière à limiter l'*overshoot* de température observé au cours de la cuisson lorsque la polymérisation prend place. Cette précaution ainsi que l'utilisation d'une étuve à vide à chauffage par convection forcée et ventilation intégrée, l'application d'une vitesse de chauffe relativement faible (1 °C/min), voire une cuisson sous atmosphère inerte, sont indispensables pour limiter les gradients de températures au sein des plaques de ces résines époxy pendant la cuisson (accentués par la faible conductivité thermique de ces matériaux), ce qui permet de prévenir tout emballement de réaction.

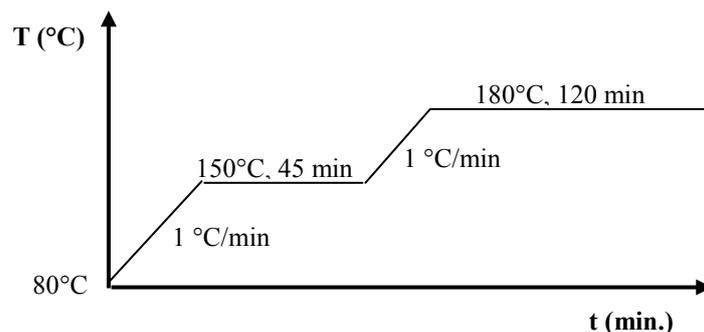


Figure 2.3. Cycle de cuisson des résines époxy-amine à morphologie complexe

Dès lors le dégazage achevé, les résines sont tout d'abord vitrifiées à 100 °C pendant 3 heures ensuite transférées dans une étuve à vide à chauffage par convection forcée, où elles ont subi le cycle de cuisson de la figure 2.3, adopté par tous les partenaires du projet ANR PROMORPH, passant d'une coloration blanche-laiteuse à une coloration orange-ambrée, conséquence d'une oxydation des résines<sup>[8]</sup>. Après l'application du cycle de cuisson, les résines sont lentement refroidies à l'ambiante.

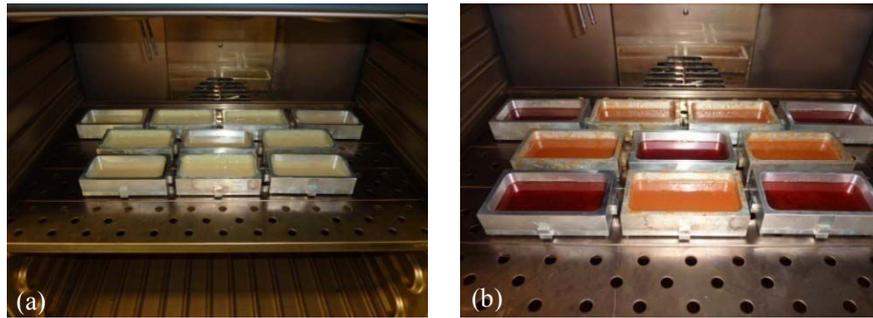


Figure 2.4. Cuisson des plaques de résines époxy-amine complexes ( $\sim 8 \times 50 \times 100$  mm<sup>3</sup>) dans une étuve à vide à convection forcée: (a) Avant la cuisson, coloration blanche-laiteuse et (b) Après la cuisson, coloration orange-ambre.

On notera que dans ce cycle de cuisson, la température du second palier, 180 °C, est inférieure à la température de fusion du PA6, ( $215 \pm 7$ ) °C<sup>[9-12]</sup>, on peut d'ores et déjà anticiper le fait que le PA6 se trouvera à l'état non-fondu dans la matrice de formulation complète.

#### 2.2.3.4 Nomenclature

Dans le système de nomenclature, la première lettre (R) désigne la résine pure, c'est-à-dire le système époxy-amine TGmAP/DGEBF/DDS, dans un rapport stœchiométrique  $r_{A/E}$  égal à 0,9. La lettre et le chiffre suivant indiquent la présence de PES dans un pourcentage massique donné. Ainsi, les formulations RP6 et RP11.5 désignent respectivement 6 et 11,5% en teneur massique de PES dans le système époxy-amine de base, R.

La troisième lettre dans la formulation notée RPP représente 12% en masse de PA6 dans la formulation constituée de 11,5% en masse de PES (RP11.5), il s'agit de la formulation complète.

En somme, quatre formulations ont été élaborées: R, RP6, RP11.5 et RPP.

### 2.3 Préparation générale des éprouvettes

Qu'il s'agisse du PMMA ou des résines époxy, le matériau brut se présente sous forme de plaque parallélépipédique d'épaisseur allant de 5 à 9 mm, conditionnée par le fournisseur pour le premier cas et les moules de cuisson pour le second cas. La réalisation des éprouvettes de DMA, des cylindres de compression uniaxiale et des poutres pour d'essais de rupture (DCDC, SENB) passe donc nécessairement par des étapes préliminaires d'usinage et de polissage.

**(i) L'usinage et le surfacage:**

Ces étapes sont réalisées à l'aide de Charly Robot<sup>®</sup> CRA<sub>4</sub>, qui est un instrument d'usinage 3D haute précision, permettant de réaliser des formes et assemblages mécaniques complexes aux formes élémentaires, à partir d'une programmation préliminaire définie via le logiciel Autodesk Inventor<sup>®</sup> 2011 ou directement dans le logiciel Charly Graal de CFAO (Conception et Fabrication Assistée par Ordinateur), qui permet de piloter la fraiseuse Charly Robot<sup>®</sup>. Les paramètres d'usinage ont été optimisés et sont définis ainsi: vitesse de broche = 13500 tr/min, vitesse d'avance = 1 mm/s, vitesse de descente = 1 mm/s, et profondeur de passe maximum = 0,2 mm.

**(ii) Le polissage :**

Il est effectué sur une polisseuse à plateau tournant Mecapol<sup>®</sup> P220 U, Presi, avec une lubrification continue à l'eau de robinet. Le degré de polissage généré étant déterminé par la taille des particules de grains de l'abrasif, la démarche a été d'utiliser progressivement des papiers abrasifs appliqués de carbure de silicium ayant des tailles de grains (voir tableau 2.2) allant des plus grandes aux plus petites. La finition est assurée à l'aide de tissus de polissage en satin de soie acétate plastifiés sur lesquels on imprègne progressivement (d'un tissu à l'autre) des suspensions diamantées de 6, 4, 2 et 1 µm.

Papiers abrasif	P180	P400	P800	P1000	P2500
Granulométrie	82	35	21,8	18,3	8,4

Tableau 2.2. Nomenclature ISO 6344 de papiers abrasifs et taille moyenne des grains. La lettre P correspond à l'abrasif de type appliqués et le chiffre suivant au nombre caractéristique de la taille de grains.

## 2.4 Techniques d'analyses

### 2.4.1 Analyse enthalpique différentielle conventionnelle (DSC)

En Analyse Enthalpique Différentielle conventionnelle, la capsule contenant l'échantillon à analyser et la capsule de référence, inerte et généralement vide, sont simultanément soumises à un même programme thermique. Lorsqu'une transition thermique survient au sein de l'échantillon, celui-ci ne peut plus suivre la rampe thermique sans un apport énergétique supplémentaire de l'instrument. La DSC repose donc sur une mesure de compensations calorifiques de l'échantillon vis-à-vis de la référence, afin de maintenir une variation linéaire de température en fonction du temps, de fait une différence de température quasi-nulle entre l'échantillon et la référence inerte. Le flux de chaleur (dH/dT, en J/min ou W att) dû à la capacité calorifique (Cp, en J/°C) de l'échantillon est linéairement proportionnel à la vitesse de chauffe (dT/dt, en °C/min)

$$\frac{dH}{dt} = Cp \frac{dT}{dt} \quad (2.1)$$

Signalons cependant que la description susmentionnée renvoie à la DSC à flux de chaleur - variante de machine utilisée pour nos essais- dans laquelle les deux creusets (échantillon et

référence) sont contenus dans un même calorimètre tous deux supportés par deux thermocouples, par opposition à la DSC à compensation de puissance où chacun des creusets possède son propre système de chauffe ou cellule de mesure, et le maintien des cellules à la même température se fait par compensation de puissance calorifique. Nos analyses calorimétriques différentielles ont été réalisées sur une DSC Q200<sup>®</sup>, TA Instruments. Dans toutes nos mesures, une masse d'échantillon d'environ 10 mg a été visée et des rampes en température de 20°C/min ont été adoptées, ce qui offre un bon compromis entre la sensibilité (capacité à détecter les transitions thermiques) et la résolution de la machine, et limite notamment l'apparition de gradient de température au sein de l'échantillon.

### 2.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une méthode d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon, vis-à-vis d'une référence étalon, en fonction de la température et (ou) du temps sous une atmosphère contrôlée, généralement inerte. Cette technique permet d'étudier entre autres la stabilité thermique d'un matériau.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide de l'appareil SDT Q600<sup>®</sup>, TA Instruments, sous un flux d'azote de 50 m l/min avec une montée en température de 20 °C/min.

### 2.4.3 Analyse mécanique dynamique (DMA)

Cette technique consiste à imposer à un matériau donné une déformation sinusoïdale  $\varepsilon(t)$ , d'amplitude  $\varepsilon_0$  et de pulsation angulaire  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  étant la fréquence. La réponse du matériau viscoélastique s'exprime alors sous la forme d'une contrainte sinusoïdale  $\sigma(t)$ , de même fréquence que la déformation, mais déphasée d'un angle  $\delta$ , tel que  $0 < \delta < \pi/2$ ,

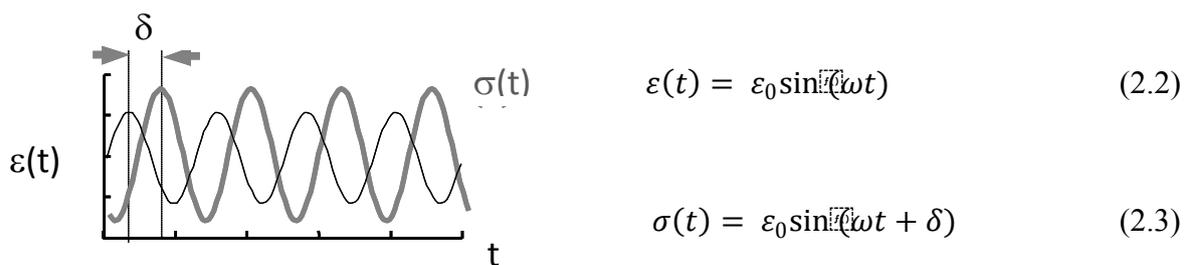


Figure 2.4. Schéma illustratif du déphasage  $\delta$  entre la sinusoïde de la déformation appliquée  $\varepsilon(t)$  et la sinusoïde de la contrainte  $\sigma(t)$  résultante dans le cas d'un matériau viscoélastique.

Pour de faibles déformations imposées ( $\varepsilon_0 < 10^{-2}$ ), le module complexe  $E^*$  se décompose en partie réelle  $E'$ , en phase avec la déformation, et en partie imaginaire  $E''$  déphasée de  $\delta$ ,

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin\delta \quad (2.4)$$

$E'$  (en MPa) et  $E''$  (en MPa) sont respectivement le module de conservation et de perte. La tangente de l'angle de perte est  $\tan \delta = E''/E'$ .

Nos essais d'analyse mécanique dynamique ont été opérés avec le visco-analyseur DMA Q800<sup>®</sup>, TA Instruments, en géométrie simple encastrement (*single cantilever*) sur des éprouvettes parallélépipédiques de dimension  $3 \times 4 \times 35 \text{ mm}^3$  et à  $3 \text{ °C/min}$ .

En outre, afin de s'affranchir de la dépendance à l'amplitude de déformation, nos essais de DMA ont été réalisés en régime linéaire. Ce faisant, des balayages préliminaires à  $30 \text{ °C}$  jusqu'à 1% de déformation aux fréquences de 1 Hz, puis de 0,05 Hz ont systématiquement été effectués pour chacun des matériaux dans le but de déterminer la limite élastique, définie à l'amplitude et donc à la déformation, correspondante à une chute de 5% du module de conservation normalisé<sup>[13]</sup>. Des illustrations graphiques sont faites aux figures 2.5 pour le PMMA et la résine époxy-amine DGEBA-IPD.

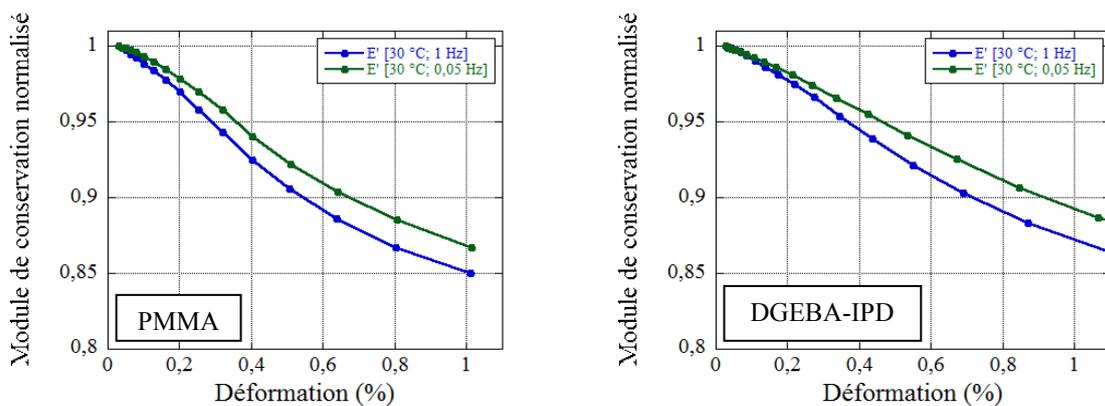


Figure 2.5. Détermination des régimes linéaires en DMA du PMMA et de la résine époxy-amine DGEBA-IPD. La limite d'élasticité linéaire est définie à la déformation correspondante à une chute de 5% du module de conservation<sup>[13]</sup>.

Le tableau 2.3 ci-dessous résume les valeurs limites de linéarité déduites des figures 2.5. Pour l'ensemble de nos essais de DMA et pour tous nos matériaux, nous avons convenu d'imposer une déformation  $\epsilon_0 = 0,1\%$  pour garantir des conditions linéaires de déformation.

Matériaux	$\epsilon_{el}$ (1 Hz) (%)	$\epsilon_{el}$ (0,05 Hz) (%)
PMMA	0,25	0,32
DGEBA-IPD	0,35	0,43

Tableau 2.3 Limites des régimes d'élasticité linéaire  $\epsilon_{el}$  du PMMA et de la résine époxy-amine DGEBA-IPD en fonction de la fréquence de sollicitation et à  $30 \text{ °C}$ .

#### 2.4.4 Mesure de masses volumiques

La mesure de masse volumique ( $\rho$ ) est réalisée à 24°C à partir du principe d'Archimède<sup>[14-16]</sup> sur une balance Mettler Toledo AB204-S<sup>®</sup>.

$$\rho = \frac{m_{air}}{(m_{air} - m_{eau})} \times \rho_{eau} \quad (2.5)$$

Où  $m_{air}$  et  $m_{eau}$  sont respectivement les masses d'échantillons dans l'air et dans l'eau et  $\rho_{eau}=0,9973 \text{ g/cm}^3$  est la masse volumique de l'eau à la température de test de 24°C<sup>[17]</sup>. Pour chacun des matériaux, la masse volumique est la moyenne de cinq mesures.

#### 2.4.5 Compression uniaxiale

Les essais de compression uniaxiale ont été conduits à température ambiante,  $(23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ , sur la machine hydraulique Zwick Roell équipée d'une cellule de charge de 10 kN et pilotée en déplacement. Afin de s'assurer de l'uniformité de la déformation des échantillons tout au long des expériences, une caméra optique placée en face de l'instrument a été synchronisée avec celui-ci, la focalisation étant faite sur l'échantillon en cours d'analyse. Chaque éprouvette ainsi citée, a soigneusement été polie après l'usinage (*cf.* section 2.3) sur les deux sections de bases et suivant un protocole rigoureusement identique de manière à garantir un même état de surface et surtout un parallélisme suffisant des faces opposées afin de prévenir tout cisaillement des éprouvettes au cours des essais.

En outre, avant tout essai de compression à proprement parler, une graisse de Molybdène disulfure  $\text{MoS}_2$ <sup>[18, 19]</sup> a été appliquée de part et d'autre des sections de base de chaque échantillon dans le but d'éviter l'effet tonneau piloté par les frictions à l'interface éprouvette-mors de compression. De plus, pour inhiber le flambage des échantillons, un rapport d'aspect diamètre/longueur de 0,8 a été visé<sup>[20]</sup>, soit 4/5 mm/mm le cas échéant. En effet, la déformation transverse des éprouvettes est une instabilité de structure et non une propriété du matériau.

#### 2.4.6 Single Edge Notched Bending (SENB)

Les essais de rupture macroscopique sont réalisés en géométrie *Single Edge Notched Bending* (SENB) suivant la norme ISO 13586-2000<sup>[21, 22]</sup> (figure 2.6), à 0,5 mm/s et à  $(23 \pm 0,8) \text{ }^\circ\text{C}$ . L'entaillage a été fait en deux étapes : Une pré-entaille de 5 mm de profondeur est réalisée pendant l'usinage de l'éprouvette au moyen d'une fraise de 2 mm de diamètre, ensuite grâce à une lame de rasoir rectangulaire de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur disposée manuellement en fond de la pré-entaille, on y applique brièvement un coup sec avec un marteau pour obtenir une profondeur totale d'entaille  $a$ , telle que :  $0,45W \leq a \leq 0,55W$ .  $W$  est la largeur de l'éprouvette.

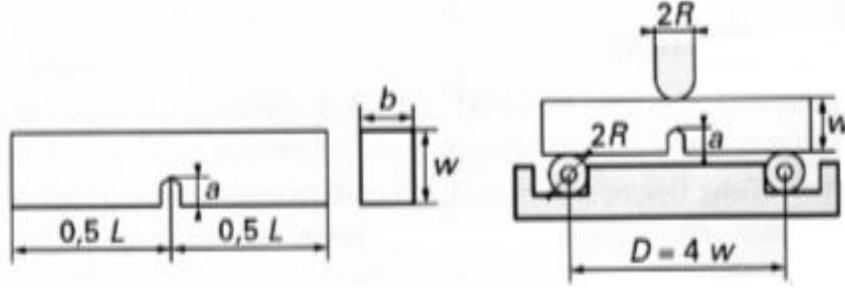


Figure 2.6. Géométrie d'un échantillon de flexion à entaille latérale (SENB) préconisée par la norme ISO 13586-2000<sup>[21, 22]</sup>.  $L$  est longueur de l'éprouvette ( $> 4,2W$ ) ;  $b$  l'épaisseur ( $W/4 < b < W/2$ ) ;  $D$  est la portée ( $4W \pm 0,1W$ ) et  $R$  le rayon de l'appui ( $W/8 < R < W/2$ )

Dans ces conditions, à partir des courbes *Force-déplacement* obtenues, on détermine :

- La ténacité ( $K_{Ic}$ ) :

$$K_{Ic} = f(\alpha) \times \frac{F_{max}}{bW^2} \quad (2.6)$$

Avec  $F_{max}$  la force maximale à rupture et  $f(\alpha)$  est un facteur géométrique fonction de  $\alpha = a/W$

$$f(\alpha) = 6\alpha^{1/2} \frac{1.99 - \alpha(1 - \alpha)(2.15 - 3.93\alpha + 2.7\alpha^2)}{(1 + 2\alpha)(1 - \alpha)^{3/2}}$$

- L'énergie de rupture ( $G_{Ic}$ ) :

$$G_{Ic} = \frac{U_i}{bW\phi(\alpha)} \quad (2.7)$$

$U_i = 1/2(F_{max} \cdot \delta(F_{max}))$  est l'aire sous la courbe *force-déplacement* jusqu'à  $F_{max}$ , et  $\phi(\alpha)$  est le facteur géométrique associé :

$$\phi(\alpha) = \frac{\theta + 18.64}{\left(\frac{d\theta}{d\alpha}\right)} \quad (2.8)$$

$$\theta(\alpha) = \frac{16\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} (8.9 - 33.717\alpha + 79.616\alpha^2 - 112.952\alpha^3 + 84.815\alpha^4 - 25.672\alpha^5)$$

$$\frac{d\theta}{d\alpha}(\alpha) = \frac{16\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} (-33.717 + 159.232\alpha - 338.856\alpha^2 + 339.26\alpha^3 - 128.36\alpha^4) +$$

$$\frac{32\alpha}{(1 - \alpha)^3} (8.9 - 33.717\alpha + 79.616\alpha^2 - 112.952\alpha^3 + 84.815\alpha^4 - 25.672\alpha^5)$$

Pour finir, il convient de préciser que les longueurs initiales de fissure sont déterminées par observation optique des surfaces de rupture *post mortem* telle qu'illustré à la figure 2.7, la fissure propageant du haut vers le bas.

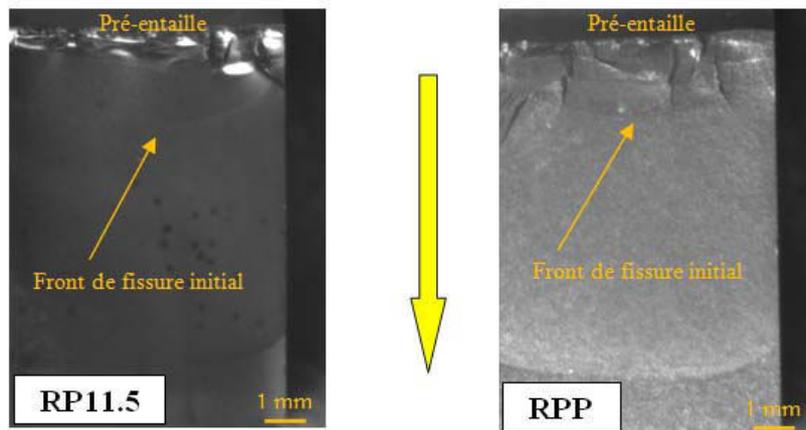


Figure 2.7 : Détermination par microscopie optique des longueurs initiales de fissure à partir des surfaces de rupture *post mortem* : RP11.5 (à gauche) et RPP (à droite). Le sens de propagation de la fissure est du haut vers le bas (flèche jaune).

## 2.4.7 Double Cleavage Drilled Compression (DCDC)

### 2.4.7.1 Généralités

La géométrie *Double Cleavage Drilled Compression* (DCDC), a été développée par C. Janssen<sup>[23, 24]</sup> pour l'étude de propagation lente de fissure dans les verres. Cette géométrie (figure 2.5) consiste en l'application d'une contrainte de compression uniaxiale sur les faces opposées de l'éprouvette parallélépipédique, ce qui va modifier localement la distribution du champ de contrainte de part et d'autre du trou central générant une contrainte de traction perpendiculaire à l'axe principal de sollicitation et *in fine* une propagation symétrique et simultanée de deux fissures dans le plan médian longitudinal de l'échantillon DCDC.

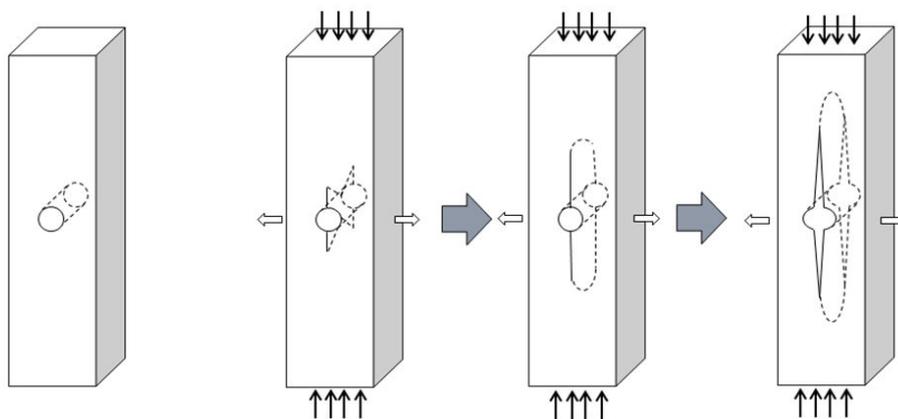


Figure 2.5. Géométrie DCDC. (a) Echantillon troué. (b) Etapes successives de propagation de fissure sous l'action d'une compression uniaxiale sur l'échantillon pré-entailé.

Le principal intérêt de cette géométrie est qu'elle offre une propagation stable et contrôlée de la fissure en mode ouverture I et dans l'axe principal de sollicitation. De plus, il est possible

de contrôler la vitesse de propagation de la fissure en jouant sur la contrainte de compression uniaxiale appliquée sur les faces opposées de l'échantillon DCDC, soit des conditions mécaniques optimales pour nos essais de propagation lentes de fissures.

Toutefois, la propagation de fissure en DCDC dans les polymères est inhibée par le flambement transverse de la poutre et le développement de la plasticité qui se développe principalement aux abords du trou central<sup>[25]</sup>. Pour s'affranchir de ces obstacles, il a été indispensable de pré-entailler nos éprouvettes DCDC et d'optimiser leurs dimensions. De plus un soin particulier a été accordé durant le perçage du trou central pour éviter la formation de modes mixtes de propagation pendant les sollicitations mécaniques<sup>[26, 27]</sup>.

### 2.4.7.2 Entaillage

La procédure d'entaillage<sup>II</sup> consiste à indenter à 0,05 mm/min, via la machine d'essai mécanique Microtest<sup>®</sup> Deben, une lame triangulaire en acier de type Lutz Blades<sup>®</sup> de 500 µm d'épaisseur dans le plan médian de l'échantillon DCDC à travers le trou central, comme illustré à la figure 2.6. Dès qu'une entaille est créée, la force chute brusquement et un son aigu est émis, le chargement est aussitôt interrompu.

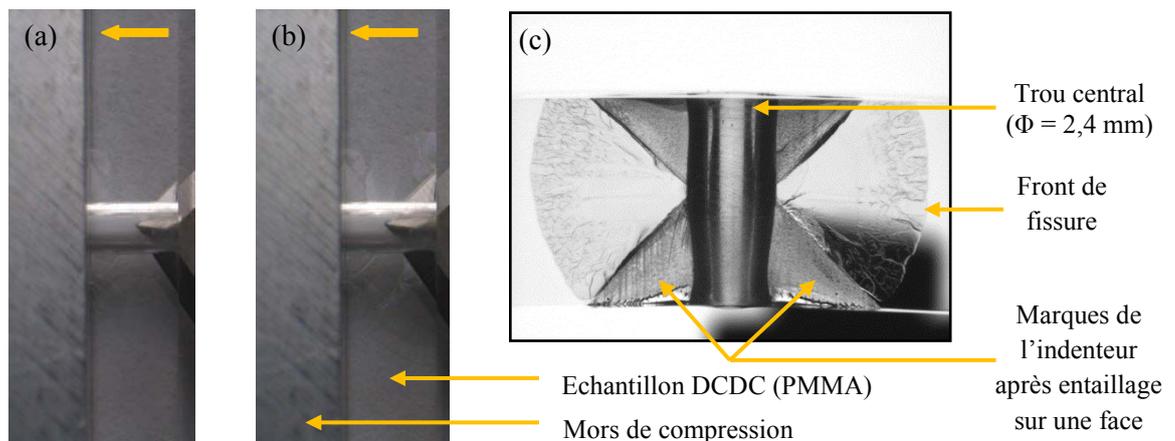


Figure 2.6. Entaillage d'une éprouvette DCDC de PMMA par indentation d'une lame triangulaire dans le plan médian de l'éprouvette. Les images (a) et (b) sont respectivement le début et la fin du second entaillage sur la face opposée. Les flèches jaunes indiquent la direction d'indentation. (c) Image des fronts de fissure vus de face.

Lorsque la procédure d'entaillage n'aboutit pas d'un coup à des pré-entailles de profondeur sensiblement égale à l'épaisseur de l'échantillon, cette dernière est répétée sur la face opposée (voir figure 2.6) de manière à permettre aux pré-entailles formées de part et d'autre de se rejoindre sensiblement dans l'épaisseur de l'éprouvette, ce qui permettra lors de la propagation effective de la fissure par un chargement ultérieure de l'échantillon DCDC, de générer un front de fissure unique, pour un côté donné du trou central.

<sup>II</sup> Le montage plan du dispositif d'entaillage est illustré en Annexe B.2. Cette pièce a été réalisée en acier.

### 2.4.7.3 Optimisation de la géométrie

Les dimensions du PMMA sont antérieures à cette étude (*cf.* tableau 2.5) et sont issues des travaux réalisés par notre équipe de recherche<sup>[1]</sup>. Pour les résines époxy-amine, ces mêmes dimensions généraient inéluctablement des ruptures catastrophiques lorsqu'il y avait propagation, il a donc été nécessaire de redimensionner nos éprouvettes DCDC de résines. L'optimisation de la géométrie de ces éprouvettes a été réalisée suivant la procédure décrite par Plaisted et collaborateurs<sup>[28]</sup>, en faisant varier les dimensions des éprouvettes pour différents rapports de demi-largeur sur rayon du trou (W/R). Ces analyses sont regroupées dans le tableau 2.4. Cependant, la longueur de nos éprouvettes étant limitée par l'écartement entre les mors de compression de la Microtest<sup>®</sup> Deben, nous l'avons fixé à 40 mm pour les résines époxy afin de limiter le flambement transverse des poutres, soit 5 mm de moins que les éprouvettes de PMMA. Par contre, la largeur 2W de ces éprouvettes a été augmentée en compensation de 0,8 mm, soit 2W = 8 mm, dans le but d'accroître la contrainte critique<sup>III</sup> de flambage des poutres DCDC de résines époxy.

t (mm)	$\Phi = 2 \times R$ (mm)	W/R	Observations
2	1	8	Pas de propagation (Flambage important)
2	1,33	6	
2	2	4	
2	2,66	3	
3	1	8	Pas de propagation (Flambage et déformation plastique autour du trou central)
3	1,33	6	
3	2	4	
3	2,66	3	
4	1	8	Propagation catastrophique
4	1,33	6	
4	2	4	
4	2,66	3	Propagation contrôlée

Tableau 2.4. Optimisation de la géométrie DCDC des éprouvettes de résines époxy. La longueur (L) et la largeur (2W) ont été fixés : L = 40 mm et 2W=8 mm. Le diamètre du trou  $\Phi = 2R$ . t représente l'épaisseur. Ces tests sont réalisés sur des éprouvettes pré-entailées.

<sup>III</sup> La contrainte critique de flambement d'une poutre ou contrainte critique d'Euler est déterminée par :  $\sigma_E = \frac{F_E}{S} = \frac{\pi^2 EI}{L_k^2}$ ;  $F_E$  est la charge critique et S la section de base de la poutre, E est le module d'Young, I le moment quadratique de la poutre et  $L_k$  la longueur de la poutre qui dépend du mode de flambage ( $L_k = k.L$ ,  $k=1$ ). Cette charge critique n'est qu'une estimation grossière de la contrainte critique au flambage, car dans la pratique le flambement intervient pour des charges plus faibles à cause des défauts structurels et l'excentricité du chargement, d'autant plus dans notre configuration DCDC avec la présence d'un trou central.

Le tableau 2.5 ci-dessous définit les dimensions adoptées pour nos différents matériaux en sollicitation DCDC.

Echantillons DCDC	Longueur, L (mm)	Largeur, 2W (mm)	Epaisseur, t (mm)	Rayon du trou, R (mm)	W/R
PMMA	45	7,2	4,95	1,2	3
Résines époxy	40	8	4	1,3	3

Tableau 2.5 Dimensions finales des éprouvettes DCDC

## 2.4.8 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est effectuée avec un instrument Hitachi type S-3600N. Les surfaces sont préalablement métallisées avec une fine couche d'or ou de platine d'environ 30 nm d'épaisseur. La tension d'utilisation est de l'ordre de 10 kV, soit un faisceau électronique de faible énergie, limitant ainsi l'accumulation de charge à la surface de l'échantillon.

## 2.4.9 Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique est un type de microscope à sonde locale qui sert à visualiser en premier lieu la topographie de la surface d'échantillons très divers. Lors d'une expérience de microscopie à force atomique, une pointe montée sur un microlevier entre en interaction avec la surface de l'échantillon. Les types d'interactions à considérer, toujours de courte portée, sont de nature diverse (interaction de Van der Waals, capillaires, électrostatiques, magnétiques, répulsives etc.). Très documentées dans les travaux de Bowden<sup>[29]</sup> et Israelachvili<sup>[30]</sup>, ces interactions dépendent de la distance et de la nature physico-chimique de la pointe et de la surface étudiées.

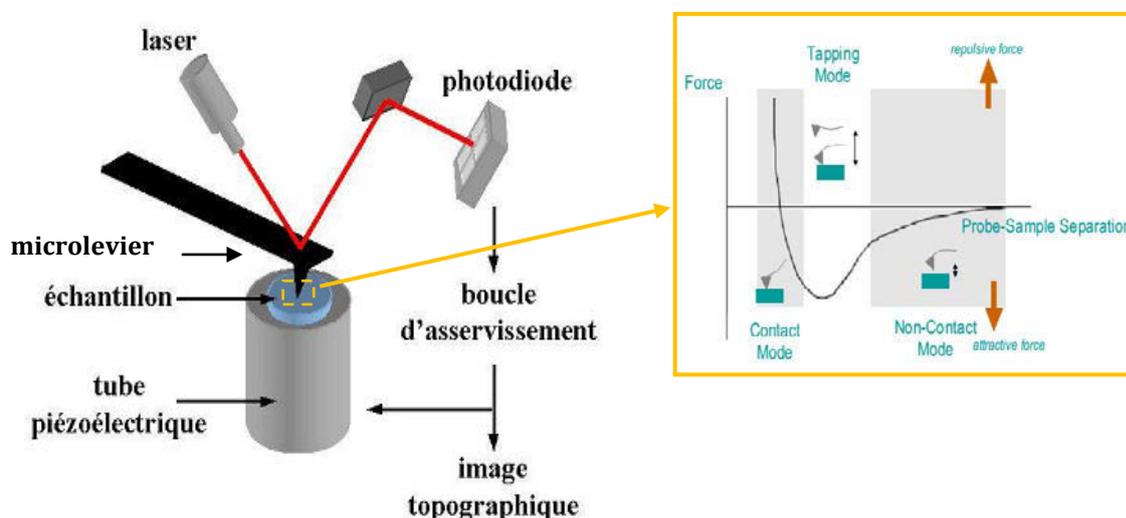


Figure 2.7. Schéma d'un microscope à force atomique (AFM). (a) Principe de la mesure<sup>[31]</sup> (b) Système d'interaction pointe-surface décrit par un potentiel type Lennard-Jones<sup>[32]</sup>.

Lors d'une expérience d'imagerie AFM, la pointe balaie progressivement la surface à imager. Le système micro-levier/pointe peut être modélisé en première approximation par un système masse-ressort soumis à la force d'interaction avec la surface sondée. La mesure de la déflexion du micro-levier (ou cantilever) est basée sur la mesure du déplacement du spot d'un faisceau laser se réfléchissant sur l'extrémité du levier. Cette mesure est effectuée grâce à un système de photodiodes 2 ou 4 cadrans (figure 2.7). Lorsque le cantilever est au repos, le laser se réfléchit au centre du panneau de diodes. En revanche, lorsqu'une force s'exerce sur le cantilever, le spot laser se déplace dans les cadrans et la différence de tension délivrée par les photodiodes est proportionnelle à la déflexion angulaire du cantilever. Dans le cas de photodiodes 4 cadrans, en plus de la déflexion, on peut accéder aux mouvements de torsion du levier qui se produisent lorsque la pointe est soumise par exemple à un phénomène de friction. Des variations d'angles d'inclinaison du levier de l'ordre de  $10^{-5}$  rad sont mesurables. Dans le cas de l'exemple simple de l'imagerie en mode contact, le cantilever entre en contact répulsif avec la surface et la déflexion du cantilever (mesurée par le déplacement des diodes sur le cadran) est gardée constante pendant durant le balayage grâce à une boucle d'asservissement, permettant ainsi de mesurer la topographie de l'échantillon. Il existe de nombreux modes de fonctionnement de l'AFM (mode contact évoqué ci-dessus, modes résonnants tels que la FM-AFM, la AM-AFM). Dans le cadre de cette thèse, nous avons principalement utilisé le mode contact.

Le levier peut être déplacé dans les trois dimensions de l'espace à l'aide de tubes piézo-électriques dont la sensibilité est de l'ordre du nm/V. Les tensions de commande sont contrôlées avec une précision de l'ordre du millivolt, ce qui permet d'effectuer des déplacements avec une précision inférieure à l'angström en hauteur et de l'ordre du nanomètre dans le plan de balayage. Dans ce dernier cas, cette précision est suffisante et la résolution dans le plan est surtout imposée par le rayon des pointes AFM. Les principaux problèmes des tubes piézo-électriques proviennent des phénomènes d'hystérésis liés à la non linéarité de la relation tension-déformation. Les déviations à la linéarité sont d'autant plus importantes que les tensions appliquées sont élevées. Ce phénomène doit être pris en compte lorsque l'on réalise des expériences AFM sur de grandes distances de balayage de plusieurs dizaines de micron.

En mode *tapping* (contact intermittent), le microlevier décrit par un système masse/ressort est excité à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et se comporte en première approximation comme un oscillateur harmonique. Dans ce mode résonant, la fréquence d'excitation est fixe pendant l'imagerie et l'amplitude d'excitation est asservie, donc maintenue constante. Les faibles variations d'amplitude d'oscillation résultent de la variation des interactions entre l'oscillateur et la surface, soit parce que la nature de la surface change durant le balayage, soit à cause de la variation de topographie. De plus, le décalage de phase ( $\vartheta \in [-\pi; 0]$ ) entre l'excitation et la réponse de la pointe peut être mesuré; il est relié à l'énergie dissipée par cycle par les interactions pointe-surface. L'enregistrement de la phase au cours du balayage s'appelle l'imagerie de phase. Deux points de fonctionnements sont possibles dans ce mode résonant: en effet, à une amplitude maintenue à une valeur inférieure à l'amplitude maximale (à la résonance), deux fréquences sont possibles: une au dessus de la

fréquence de résonance et une en dessous de la fréquence de résonance. Lorsque l'amplitude des oscillations est suffisamment grande et la fréquence d'excitation légèrement plus basse que la fréquence de résonance, le cantilever entre préférentiellement dans un régime répulsif, la pointe "touche" périodiquement le substrat. Ce mode est appelé le mode contact intermittent. A priori, ce mode *tapping* semble parfaitement adapté à l'étude de la topographie de nos échantillons du fait de sa robustesse et de la bonne résolution latérale qu'il offre. Cependant, pour étudier une série d'images de grandes dimensions (50 micron par exemple) contenant une fissure, il s'est avéré préférable d'utiliser le mode contact. Ceci sera développé lors de la présentation des expériences.

Le signal d'erreur compte parmi les signaux (ou types d'images) produits par l'imagerie AFM en mode contact. Ce signal représente la différence entre la valeur de la consigne (l'amplitude d'oscillation de la pointe dans le cas du mode *tapping* et la réflexion de du cantilever dans le cas du mode contact) et la valeur mesurée par les diodes. Très grossièrement, l'image d'erreur ressemble à la dérivée du signal topographique. Dans une image du signal d'erreur, les variations d'amplitude apparaissent clairement et mettent en évidence les contours des objets topographiques. De ce fait, elles font de ce type d'imagerie un bon candidat pour l'optimisation des réglages des nombreux paramètres liés à l'acquisition d'images AFM. Ainsi pour obtenir l'image topographique la plus fidèle, il convient de minimiser le signal mesuré sur l'image d'erreur par ajustement des éléments disponibles tel que les gains de la boucle de contre réaction, la vitesse de balayage, etc.

Lors de cette étude, nous avons utilisé un microscope Bruker Icon Dimension équipé d'un contrôleur Nanoscope V. Les pointes de *tapping* étaient des pointes *Nanoandmore* TAP 300 de raideur typique 40 N/m et de fréquence de résonance 300 kHz. Les pointes utilisées pour les expériences de contact étaient des pointes Bruker de raideur typique 0,2 N/m.

## **2.5 Montages expérimentaux de suivi *in situ* de propagation lente de fissure**

Toutes les expériences de propagation lente de fissures ont été réalisées à partir d'une machine de sollicitation mécanique Microtest<sup>®</sup> Deben. Un moteur, asservi grâce à un système de pilotage (MicroControl Deben) entraîne en rotation une vis sans fin déplaçant une mâchoire sur laquelle sont fixés les mors de compression. Grâce à un capteur de contact *LVDT*, il est possible de contrôler le déplacement des mors avec une précision de  $\pm 4 \mu\text{m}$  pour une extension maximale de 20 mm. Parallèlement, une jauge de contrainte solidaire d'un des mors permet de mesurer la force appliquée à l'échantillon, sa capacité maximale est de 5000 N pour une sensibilité de l'ordre de  $\pm 4\text{N}$ . Les forces exercées sur nos échantillons sont en général bien en deçà de 1500 N, la gamme de vitesse de sollicitation est comprise entre 0,02 et 0,4 mm/min, modulable selon le besoin, de même la vitesse d'échantillonnage est ajustée suivant la durée de l'expérience envisagée. Un échantillonnage de 5 s permet d'enregistrer continuellement les données (temps, extension, force) sur 2 semaines d'affilée.

Avant le démarrage de la sollicitation effective, une précontrainte de compression de l'ordre de 10 N est appliquée afin de mettre l'échantillon en contact et prévenir tout défaut d'alignement qui occasionnerait des modes mixtes d'ouverture.

### 2.5.1 Dispositif expérimental *AFM-Deben*

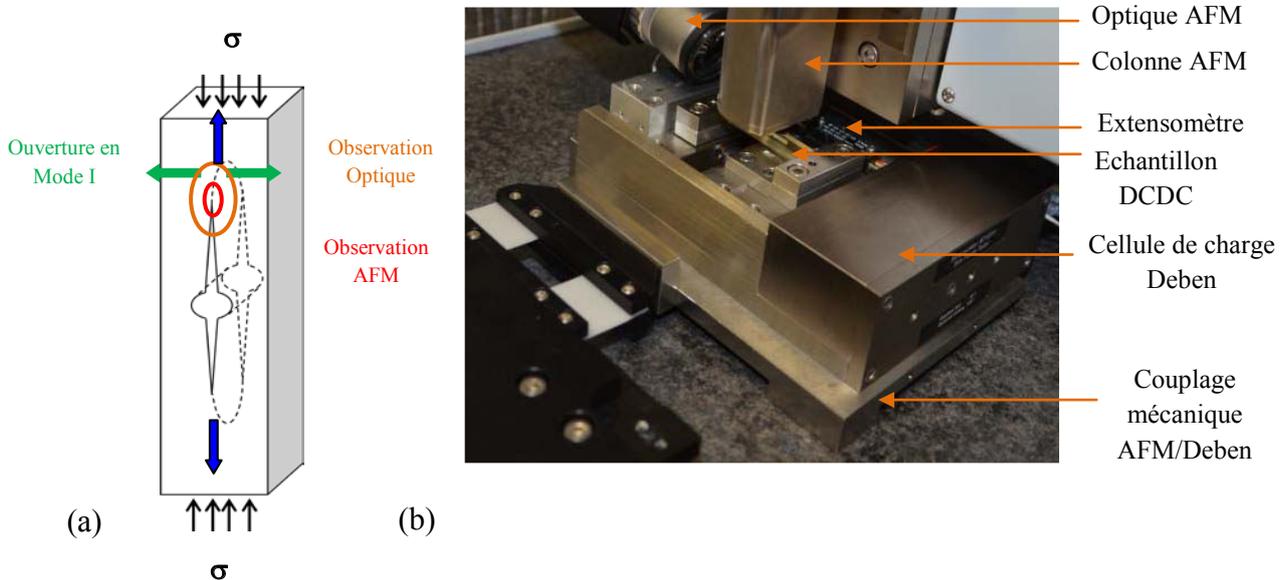


Figure 2.8. Montage expérimental AFM-Deben (a) Schéma d'observation par caméra optique et AFM de la pointe de fissure à la surface externe de l'échantillon. (b) Image de l'expérience présentant un échantillon DCDC de résine époxy-amine DGEBA-IPD dans la cellule de charge Deben et sous observations optique et AFM. La fissure est perpendiculaire à la surface libre de l'échantillon.

Afin d'effectuer les expériences d'imagerie de la propagation lente d'une fissure, la machine de compression Deben est placée sous la tête de mesure AFM. Un socle d'adaptation<sup>IV</sup> a été spécialement conçu pour permettre la translation de la platine Deben à l'aide des deux axes de déplacement de l'AFM. La figure 2.8 (b) montre le dispositif d'observation. Pour imager la pointe d'une des deux fissures, on utilise la caméra optique de l'AFM pour effectuer un pré-positionnement. Ensuite l'engagement de la pointe vers la surface est effectué en mode contact à l'aide d'une pointe de contact Bruker de raideur 0,2 N/m. Lorsque la pointe est au contact de la surface de l'échantillon, elle est asservie en déflexion (donc en force) mais lorsqu'elle passe au travers de la fissure, le cantilever se défléchit jusqu'à saturation. Cela n'endommage pas la pointe et le temps pendant lequel le cantilever est en saturation est réduit. Malgré l'utilisation de la boucle d'asservissement de l'AFM (figure 2.7), certaines dérives sont inéluctables, en particulier lors d'observations continues de petites images. Ces dérives doivent être prises en compte lors du traitement des images par DIC notamment. En mode contact, les conditions d'observations ont été : vitesse de balayage de 0,3 à 0,5 Hz, tension d'asservissement du cantilever entre 1 et 2 V. La taille des images était comprise entre

<sup>IV</sup> Le montage plan du socle d'adaptation assurant le couplage mécanique AFM/Deben est représenté en Annexe B.3. Cette pièce a été réalisée en acier puis considérablement polie pour limiter les frictions sur le support en marbre de l'AFM.

2 et 50  $\mu\text{m}$ . Les signaux de hauteur en trace et retrace, ainsi que les signaux d'erreur ont été acquis en 256 ou 512 points suivants les expériences considérées.

La platine peut être déplacée sous la tête de l'AFM en sorte que la région du point d'intersection entre le front d'une des deux fissures planaires et la surface libre de l'échantillon (généralement dénommé pointe de fissure dans le texte) puisse être visualisée tout au cours de la propagation, soit de manière optique en utilisant la caméra de l'AFM (pour des vitesses de propagation entre  $10^{-5}$  à  $10^{-10}$   $\text{m.s}^{-1}$ ), soit en microscopie à force atomique (pour des vitesses de propagation entre  $10^{-9}$  à  $10^{-12}$   $\text{m.s}^{-1}$ ), couvrant ainsi sept décades de vitesse.

Toutefois, ce dispositif expérimental AFM-Deben se limite à une observation en surface des matériaux et à des vitesses de propagation lente de fissure dans la gamme<sup>[33]</sup> de  $10^{-6}$   $\text{m.s}^{-1}$  à  $10^{-12}$   $\text{m.s}^{-1}$ .

### 2.5.2 Dispositif d'interférométrie optique

La description complète de la fissure nécessite de combiner les observations en surface aux observations en volume. Le profil d'ouverture étant l'un de nos observables, on différenciera dans toute cette étude les profils d'ouvertures obtenus en surface (via le dispositif expérimental AFM-Deben) de ceux obtenus en volume. Les mesures du profil d'ouverture de la fissure à l'intérieur de l'échantillon sont réalisées grâce à la technique de réflexion interférométrique en lumière monochromatique, largement étendue dans la littérature sur les thermoplastiques sollicités en géométrie tension compacte<sup>[34-39]</sup>, et sur les verres sollicités en géométrie DCDC<sup>[40]</sup>.

L'interférométrie est réalisée sur un tout autre montage (figure 2.9) mis en place par Fischer et al.<sup>[41]</sup>. La platine Deben est placée horizontalement sur un socle dont le déplacement horizontal est contrôlé par des platines manuelles de marque Thorlabs munies d'une vis micrométrique. Une caméra Elvitec<sup>®</sup> munie d'un objectif macro (X 2) est disposée horizontalement de manière à imager perpendiculairement le plan de la fissure d'un échantillon transparent et préalablement poli. La position de la caméra est elle-même réglable grâce à une platine de translation Z munie d'une vis micrométrique et à l'aide d'une platine de rotation. Une lame semi-réfléchissante fixée sur l'objectif laisse passer le faisceau rouge (diode,  $\lambda = 635$  nm) et permet d'imager la fissure par des interférences comme illustré sur la figure 2.10. La calibration des images est réalisée avec une mire et dans les conditions expérimentales d'imagerie, et la correspondance est de 1 pixel pour 2,857 micron.

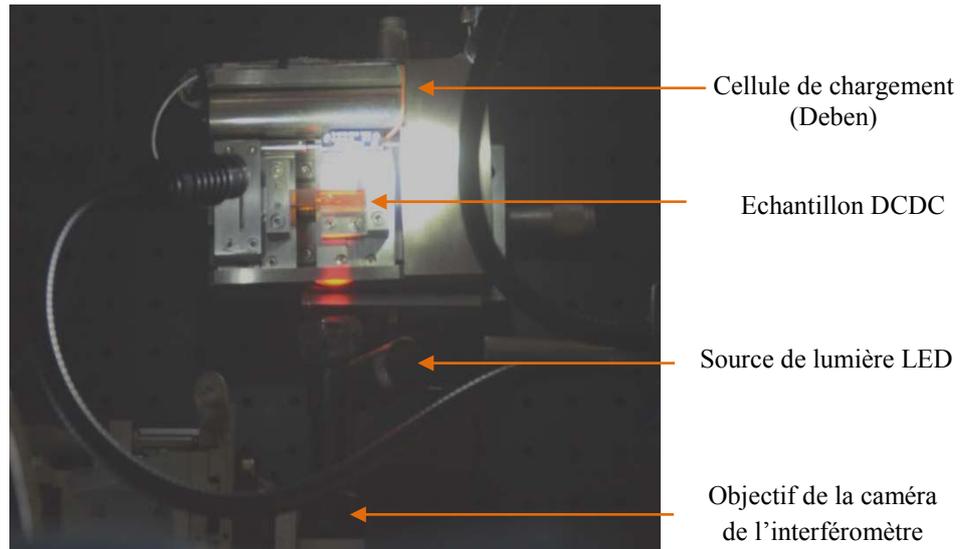


Figure 2.9. Montage expérimental d'interférométrie optique sur un échantillon DCDC (résiné époxy-amine R).

Lorsque le faisceau monochromatique atteint le plan de la fracture de façon normale, il se sépare en deux faisceaux qui se réfléchissent sur les deux surfaces de la fissure. Les faisceaux réfléchis interfèrent et sont alors collectés au retour par le détecteur CCD de la caméra. La différence de marche entre les deux faisceaux est deux fois la distance entre les deux lèvres de fissure, c'est-à-dire  $\Delta = 2d = 4U_y(X)$ . La différence de phase est donc donnée par :

$$\delta = \pi + \frac{2\pi n}{\lambda} 4U_y(X) \quad (2.9)$$

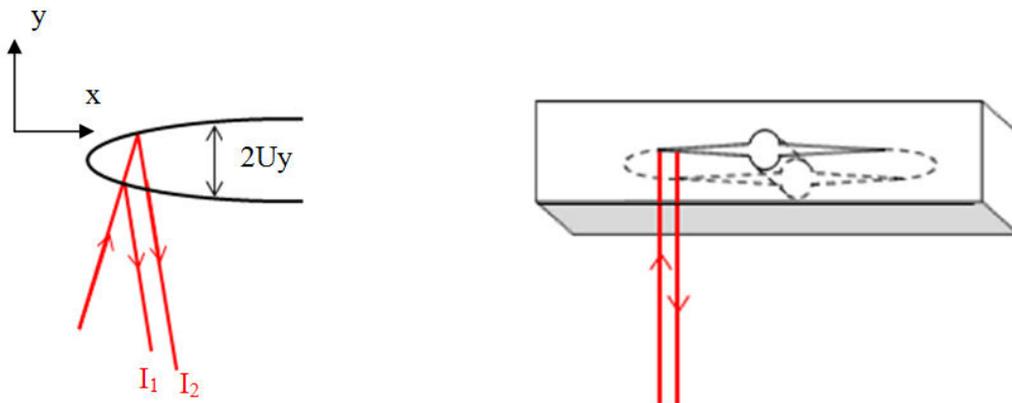


Figure 2.10 Schéma illustrant le principe de l'interférométrie sur un échantillon DCDC entaillé.

où  $n$  est l'indice de réfraction du fluide dans l'ouverture et le terme  $\pi$  est un déphasage constant causé par le fait que les deux faisceaux sont normalement réfléchis sur des interfaces symétriquement opposés (respectivement matériau/air et air/ matériau).

L'intensité  $I$  de la lumière réfléchi est donnée par la relation 2.10<sup>[40]</sup>.

$$I = I_1 + I_2 + 2(I_1 I_2)^{\frac{1}{2}} \cos(\delta) \approx I_1 I_2 \cos^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (2.10)$$

où l'approximation du terme de droite découle du fait que les deux faisceaux réfléchis ont la même intensité. Etant donné que l'ouverture  $U_y(X)$  est une fonction croissante monotone de  $X$ , l'intensité réfléchi se développera en une série de franges parallèles au front de fissure, l'apparition de nouvelles franges correspondant à une augmentation de l'ouverture de la fissure  $d = 2 U_y(X)$  d'une quantité  $\lambda/2$ . Le terme  $\pi$  dans l'équation précédente implique la présence d'un minimum d'intensité à  $X=0$ . Le premier maximum est obtenu pour  $2 U_y(X_1) = \lambda / 4$  et la position  $X_k$  de la frange du  $k^{\text{ième}}$  ordre est donnée par l'équation :

$$2U_y(X_k) = \left(\frac{1}{2} + k\right) \frac{\lambda}{2} \quad (2.11)$$

En mesurant la position des franges, il est possible de tracer le profil d'ouverture de la fissure, de suivre la variation du profil avec la hauteur. Un soin particulier doit être amené à la détermination de la première frange.

Il convient de préciser que ce montage d'interférométrie n'est en l'état pas applicable aux matériaux opaques.

## 2.6 Corrélation d'images numériques (DIC)

La corrélation digitale d'images numériques (Digital image correlation, DIC) est un ensemble de techniques permettant de calculer les déplacements des points d'un objet physique à partir d'images de cet objet acquises à différents instants. Connaissant les déplacements, on peut déterminer les déformations de l'objet. La corrélation d'images numériques nous intéresse particulièrement pour établir les champs de déformation et comprendre leur origine.

Considérons tout d'abord deux images  $F$  et  $G$  décrites par des niveaux de gris. Lorsqu'il y a conservation de niveau de gris entre l'image  $F$  de référence et l'image  $G$  déformée, il existe un champ de déplacement donné qui permet de passer de  $F$  à  $G$ . L'objectif d'une corrélation digitale d'images numériques est donc de calculer le déplacement de chaque objet de l'image de référence vers l'image déformée.

Si  $F$  est une image numérique de hauteur  $n$  et de largeur  $p$ ,  $F$  est un tableau de nombres réels (niveaux de gris) à  $n$  lignes et  $p$  colonnes. Pour tous les entiers  $i$  et  $j$  appartenant à l'ensemble des sites de l'image  $F$ , on désigne par  $F_{ij}$  le niveau de gris du site  $(i, j)$  de l'image  $F$ . On considère que  $F$  résulte de l'échantillonnage d'une application  $f$  telle que pour tout  $i$  entre 1 et  $n$  et tout  $j$  entre 1 et  $p$ ,  $F_{ij} = f(i, j)$ .

Lorsque le champ de déplacement  $x \mapsto x + u(x)$  est une bijection, on peut écrire que  $f(x) = g(x+u(x))$  à savoir  $(g(x) - f(x-u(x)))^2 = 0$ . Le champ de déplacement recherché vérifie donc,

$$\int (g(x) - f(x - u(x)))^2 dx = 0 \quad (2.12)$$

Compte tenu du bruit qui contamine les images F et G, plutôt que de chercher à résoudre cette équation 2.12, il paraît plus raisonnable de chercher à minimiser :

$$D(u) = \int (g(x) - f(x - u(x)))^2 dx \quad (2.13)$$

D est le terme d'attache aux données (les données sont f et g) d'une fonctionnelle « coût » J que nous cherchons à minimiser. On ne peut pas se contenter du seul terme d'attache aux données pour définir la fonctionnelle J. Par exemple, s'il existe une zone sur laquelle f et g sont constantes et égales, il existe un grand nombre de solutions équivalentes pour u(x). Il faut donc compléter la fonctionnelle en ajoutant à D un terme de régularisation R dépendant uniquement de u (indépendant de f et g) et permettant d'imposer à u un certain nombre de propriétés, le but étant d'obtenir un champ réaliste conforme au modèle physique. Ainsi, pour analyser les images AFM, nous pouvons utiliser un terme de régularisation élastique. Nous cherchons donc un champ qui vérifie

$$\mu \Delta u + (\lambda + \mu) \nabla \text{div} u = 0 \quad (2.14)$$

Deux algorithmes ont été utilisés, le premier utilise un schéma de point fixe.

Posons :

$$\gamma(u) = (g - f(I - u^*)) \nabla f(I - u^*) - k(\mu \Delta u^* + (\lambda + \mu) \nabla \text{div} u^*) \quad (2.15)$$

$u^*$  est le minimiseur. L'équation à résoudre est donc :

$$\gamma(u) = 0 \quad (2.16)$$

ce qui est équivalent à,

$$u - \rho \gamma(u) = u \quad (2.17)$$

Par ailleurs, le programme Correli<sup>®</sup> développé par S. Roux et al.<sup>[42-45]</sup> a été utilisé également dans cette étude. Ce programme est codé sous Matlab. Nous rappelons brièvement ici le principe de la méthode.

Si nous faisons l'approximation suivante :  $f(I - u) \approx f - \nabla f \cdot u$  alors le terme d'attache aux données  $D(u) = \int (g - f(I - u))^2$  est remplacé par  $\tilde{D}(u) = \int (\nabla f \cdot u + g - f)^2$  et la fonctionnelle à minimiser s'écrit :

$$\tilde{J}(u) = \tilde{D} + k \int \sigma(u) : \varepsilon(u) \quad (2.18)$$

On peut montrer que la fonctionnelle peut s'exprimer sous la forme

$$\tilde{J}(u) = \frac{1}{2}a(u, u) - L(u) + c \quad (2.19)$$

avec  $a(u, v) = \int (\nabla f \cdot u)(\nabla f \cdot v) + k \int \sigma(u) : \epsilon(v)$  et  $L(u) = \int (f - g) \nabla f \cdot u$

Et qu'elle admet un minimiseur unique solution du problème variationnel suivant : trouver  $u$  tel que pour tout  $v$ ,  $a(u, v) = L(v)$ .

La méthode des éléments finis consiste à approcher la solution  $u$  du problème variationnel par une combinaison linéaire d'éléments finis  $u \approx \sum_{j=1}^N \bar{u}^j \psi_j$

Le champ de déplacement recherché doit vérifier :

$$\forall i \ 1 \leq i \leq N, a(\psi_i, u) = L(\psi_i) \quad (2.20)$$

Par conséquent il convient de rechercher  $\bar{u}$  tel que :

$$\forall i \ 1 \leq i \leq N, a\left(\psi_i, \sum_{j=1}^N \bar{u}^j \psi_j\right) = L(\psi_i) \quad (2.21)$$

C'est-à-dire  $\forall i \ 1 \leq i \leq N, \sum_{j=1}^N \bar{u}^j a(\psi_i, \psi_j) = L(\psi_i)$

En appelant  $A = a(\psi_i, \psi_j)$  la matrice de rigidité et  $B = L(\psi_j)$ ,  $\bar{u}$  est solution de l'équation linéaire  $A\bar{u} = B$

Après avoir calculé la matrice de rigidité et programmé une fonction B permettant de calculer :

$$B(g, \bar{u}) = \int (f - g) \nabla f \cdot \sum_{i=1}^N \bar{u}^i \psi_i \quad (2.22)$$

On peut implémenter un algorithme permettant de calculer le champ de déplacement.

Dans les deux cas, nous utilisons un maillage déterminé après que l'utilisateur ait défini un polygone et une longueur caractéristique de régularisation. Au départ, nous utilisons une grande longueur de régularisation, puis nous la réduisons progressivement afin d'obtenir des informations plus locales sur les champs de déplacements.

## 2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux étudiés en mettant un accent particulier sur le protocole de synthèse des résines thermodurcissables. Les méthodes expérimentales les plus courantes ont été succinctement décrites, mais une description plus élaborée a été réalisée pour les montages expérimentaux développés en laboratoire ainsi que sur la technique de corrélation d'images numériques.

## 2.8 Bibliographie

- [1] S. Goerke, A.-C. Genix, and M. George, “PMMA in DCDC geometry- A development of procedures,” Université Montpellier II, 2011.
- [2] C. Martin, “Développement, par une approche mixte Top-down / Bottom-up, de dispositifs planaires pour la nanoélectronique,” Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2005.
- [3] D. Bauchiere, “Relation entre les caractéristiques physiques de réseaux epoxy modèles et le développement de contraintes internes,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 1995.
- [4] S. Cukierman, J.-L. Halary, and L. Monnerie, “Dynamic mechanical response of model epoxy networks in the glassy state,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, pp. 1476–1482, 1991.
- [5] J. F. Gerard, J. Galy, J. P. Pascault, S. Cukierman, and J. L. Halary, “Viscoelastic response of model epoxy networks in the glass transition region,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, pp. 615–621, 1991.
- [6] D. Bauchiere, J. L. Halary, L. Monnerie, and R. Schirrer, “Relationships between thermally induced residual stresses and architecture of epoxy-amine model networks,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 75, pp. 638–650, 2000.
- [7] V. Plesu and J. M. Vergnaud, “The effect of thermal parameters on the cure of a bulk moulding composite with polyester,” *Thermochim. Acta*, vol. 228, pp. 83–93, 1993.
- [8] P. Guerrero, K. De la Caba, A. Valea, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, “Influence of cure schedule and stoichiometry on the dynamic mechanical behaviour of tetrafunctional epoxy resins cured with anhydrides,” *Polymer*, vol. 37, pp. 2195–2200, 1996.
- [9] A.-C. Brosse, S. Tencé-Girault, P. M. Piccione, and L. Leibler, “Effect of multi-walled carbon nanotubes on the lamellae morphology of polyamide-6,” *Polymer*, vol. 49, pp. 4680–4686, 2008.
- [10] P. Winberg, M. Eldrup, N. J. Pedersen, M. A. van Es, and F. H. J. Maurer, “Free volume sizes in intercalated polyamide 6/clay nanocomposites,” *Polymer*, vol. 46, pp. 8239–8249, 2005.
- [11] M. V. Jose, B. W. Steinert, V. Thomas, D. R. Dean, M. A. Abdalla, G. Price, and G. M. Janowski, “Morphology and mechanical properties of Nylon 6/MWNT nanofibers,” *Polymer*, vol. 48, pp. 1096–1104, 2007.
- [12] B. Pan, Q. Yue, J. Ren, H. Wang, L. Jian, J. Zhang, and S. Yang, “A study on attapulgite reinforced PA6 composites,” *Polym. Test.*, vol. 25, pp. 384–391, 2006.
- [13] “Ta Instrument, Thermal Solutions: Determination of the Linear Viscoelastic Region of a Polymer using a Strain Sweep on the DMA 2980.”
- [14] Q. Li, S. A. Hutcheson, G. B. McKenna, and S. L. Simon, “Viscoelastic properties and residual stresses in polyhedral oligomeric silsesquioxane-reinforced epoxy matrices,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 46, pp. 2719–2732, 2008.
- [15] P. N. Patil, S. K. Rath, S. K. Sharma, K. Sudarshan, P. Maheshwari, M. Patri, S. Praveen, P. Khandelwal, and P. K. Pujari, “Free volumes and structural relaxations in diglycidyl ether of bisphenol-A based epoxy–polyether amine networks,” *Soft Matter*, vol. 9, p. 3589, 2013.

- [16] J. (Daniel) Liu, H.-J. Sue, Z. J. Thompson, F. S. Bates, M. Dettloff, G. Jacob, N. Verghese, and H. Pham, "Effect of crosslink density on fracture behavior of model epoxies containing block copolymer nanoparticles," *Polymer*, vol. 50, pp. 4683–4689, 2009.
- [17] "'handbook of chemistry and physics', 66th Ed. 1985-1986, F4-F5."
- [18] A. J. Kinloch and J. G. Williams, "Crack blunting mechanisms in polymers," *J. Mater. Sci.*, vol. 15, pp. 987–996, 1980.
- [19] R. A. Gledhill, A. J. Kinloch, S. Yamini, and R. J. Young, "Relationship between mechanical properties of and crack propagation in epoxy resin adhesives," *Polymer*, vol. 19, pp. 574–582, 1978.
- [20] O. Sindt, J. Perez, and J. F. Gerard, "Molecular architecture-mechanical behaviour relationships in epoxy networks," *Polymer*, vol. 37, pp. 2989–2997, 1996.
- [21] ISO 13586:2000, "Plastiques - Détermination de la ténacité à la rupture (GIC et KIC) - Application de la mécanique linéaire élastique de la rupture (LEFM)," *Int. Organ. Stand. Genève Suisse*, 2000.
- [22] *Essais Mécaniques des Plastiques*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [23] C. Janssen, "Specimen for fracture mechanics studies on glass," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 12, pp. 803–803, 1977.
- [24] C. Janssen, "Specimen for fracture mechanics studies on glass," *Proc. Tenth Int. Congr. Glass Kyoto Jpn.*, 1974.
- [25] C. Nielsen, A. V. Amirkhizi, and S. Nemat-Nasser, "The effect of geometry on fracture strength measurement using DCDC samples," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 91, pp. 1–13, 2012.
- [26] M. R. Ayatollahi and S. Bagherifard, "Numerical analysis of an improved DCDC specimen for investigating mixed mode fracture in ceramic materials," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 180–185, 2009.
- [27] M. Y. He, M. R. Turner, and A. G. Evans, "Analysis of the double cleavage drilled compression specimen for interface fracture energy measurements over a range of mode mixities," *Acta Met. Mater.*, vol. 43, pp. 3453–3458, 1995.
- [28] T. A. Plaisted, A. V. Amirkhizi, and S. Nemat-Nasser, "Compression-induced axial crack propagation in DCDC polymer samples: experiments and modeling," *Int. J. Fract.*, vol. 141, pp. 447–457, 2006.
- [29] F. P. Bowden and D. Tabor, *Friction and Lubrication of Solids, vol. I. Clarendon. Oxford*, 1950.
- [30] J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces (New York: Academic)," 1992.
- [31] R. Abinero, "Microscopie à force atomique," Université Montpellier II, 2005.
- [32] R. A. Wilson and H. A. Bullen, "Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM) Basic Theory Atomic Force Microscopy (AFM)," Department of Chemistry, Northern Kentucky University, Highland Heights, KY 41099.
- [33] L. Wondraczek, A. Dittmar, C. Oelgardt, F. Célerié, M. Ciccotti, and C. Marlière, "Real-Time Observation of a Non-Equilibrium Liquid Condensate Confined at Tensile Crack Tips in Oxide Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, pp. 746–749, 2006.
- [34] H. R. Brown and I. M. Ward, "Craze shape and fracture in poly(methyl methacrylate)," *Polymer*, vol. 14, pp. 469–475, 1973.

- [35] G. P. Morgan and I. M. Ward, “Temperature dependence of craze shape and fracture in poly(methyl methacrylate),” *Polymer*, vol. 18, pp. 87–91, 1977.
- [36] P. Trassaert and R. Schirrer, “The disentanglement time of the craze fibrils in polymethylmethacrylate,” *J. Mater. Sci.*, vol. 18, pp. 3004–3010, 1983.
- [37] L. Könczöl, W. Döll, and L. Bevan, “Mechanisms and micromechanics of fatigue crack propagation in glassy thermoplastics,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 268, pp. 814–822, 1990.
- [38] S. J. Israel, E. L. Thomas, and W. W. Gerberich, “Correlations of the craze profile in PMMA with Dugdale’s plastic zone profile,” *J. Mater. Sci.*, vol. 14, pp. 2128–2138, 1979.
- [39] W. Döll, “Kinetics of crack tip craze zone before and during fracture,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 24, pp. 798–808, 1984.
- [40] G. Pallares, L. Ponson, A. Grimaldi, M. George, G. Prevot, and M. Ciccotti, “Crack opening profile in DCDC specimen,” *Int. J. Fract.*, vol. 156, pp. 11–20, 2009.
- [41] G. Fischer, “Matériaux composites aéronautiques hautes températures à matrice bismaléimide renforcée,” Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2015.
- [42] F. Hild and S. Roux, “CorreliQ4: A software for finite element displacement field measurements by digital image correlation.,” *Rapp. Interne LMT Cachan*, 2008.
- [43] F. Hild and S. Roux, “Comparison of Local and Global Approaches to Digital Image Correlation,” *Exp. Mech.*, vol. 52, pp. 1503–1519, 2012.
- [44] F. Hild and S. Roux, “Digital Image Correlation: from Displacement Measurement to Identification of Elastic Properties – a Review,” *Strain*, vol. 42, pp. 69–80, 2006.
- [45] H. Leclerc, J.-N. Périé, F. Hild, and S. Roux, “Digital volume correlation: what are the limits to the spatial resolution?,” *Mech. Ind.*, vol. 13, pp. 361–371, 2012.

# Chapitre 3

## Caractérisation des matériaux de l'étude

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>75</b>
<b>3.2</b>	<b>Matériaux modèles : le PMMA et la résine époxy-amine DGEBA-IPD.....</b>	<b>75</b>
3.2.1	Analyses thermiques et viscoélastiques (DSC, DMA).....	75
3.2.2	Compression uniaxiale .....	78
<b>3.3</b>	<b>Matrices époxy-amine à morphologie complexe.....</b>	<b>82</b>
3.3.1	Morphologie des mélanges.....	82
3.3.2	Analyses thermiques (DSC, ATG).....	84
3.3.3	Analyses viscoélastiques (DMA) .....	90
3.3.4	Relaxation macroscopique de contrainte.....	94
3.3.5	Compression uniaxiale .....	99
3.3.6	Sensibilité à la vitesse de déformation .....	102
3.3.7	Essais de rupture <i>SENB</i> et fractographie <i>post mortem</i> .....	103
<b>3.4</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>105</b>
<b>3.5</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>106</b>

---



### 3.1 Introduction

Les propriétés thermiques, viscoélastiques et mécaniques des matériaux nous offrent des outils essentiels pour la compréhension de leurs mécanismes d'endommagement au voisinage d'une fissure en propagation, ainsi que pour la prédiction des énergies de rupture, objets des chapitres 4 et 5 respectivement. De telles informations aussi distinctes que complémentaires permettent de mettre en évidence les caractéristiques singulières des différents matériaux, et pour le cas spécifique des matériaux à morphologie complexe, d'identifier avec plus de précision l'impact des renforts thermoplastiques sur le comportement macroscopique des matériaux résultants.

La première partie de ce chapitre concerne l'étude des propriétés thermiques et mécaniques du PMMA et de la résine époxy-amine stœchiométrique DGEBA-IPD. Bien que ces matériaux soient largement étudiés dans la littérature, nos travaux offrent une analyse comparative de leurs propriétés macroscopiques au regard de leurs microstructures. Des analyses thermiques et viscoélastiques permettront de sonder leurs mobilités moléculaires qui sera corrélée entre autres à leurs lois de comportement obtenues en compression uniaxiale sur une plage de vitesses de déformation de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $10^{+1} \text{ s}^{-1}$ .

La seconde partie de ce chapitre a trait aux matériaux composites à morphologie complexe. Les propriétés macroscopiques de ces matériaux étant principalement dépendantes de leurs structures mésoscopiques, on étudiera tout d'abord la morphologie des phases développées dans les conditions de préparation définies dans la section 2.2.3 du chapitre 2. Par la suite, des analyses thermiques et viscoélastiques linéaires nous permettront d'évaluer le degré de conversion des réseaux époxy-amine et de déterminer les températures et fréquences associées aux différents mouvements moléculaires. Des essais viscoplastiques de relaxation de contrainte à température ambiante nous offriront des ordres de grandeurs de temps de relaxation moyen des matériaux en prélude aux études de propagation lente de fissure qui feront l'objet du chapitre 4. On clôturera ces analyses par des essais de compression uniaxiale et de fracture en géométrie *Single Edge Notched Bending* (SENB) à température ambiante.

### 3.2 Matériaux modèles : le PMMA et la résine époxy-amine DGEBA-IPD

#### 3.2.1 Analyses thermiques et viscoélastiques (DSC, DMA)

La nature amorphe du PMMA et de la résine époxy-amine DGEBA-IPD est confirmée par leurs analyses enthalpiques différentielles représentées aux figures 3.1.a et 3.1.c. Les températures de transition vitreuse prises au point d'inflexion des thermogrammes de DSC au second passage sont respectivement de  $121^\circ\text{C}$  pour le PMMA et  $169^\circ\text{C}$  pour la résine époxy-amine DGEBA-IPD, cette dernière étant en bon accord avec la littérature<sup>[1, 2]</sup> en dépit de quelques différences dans les cycles de cuisson.

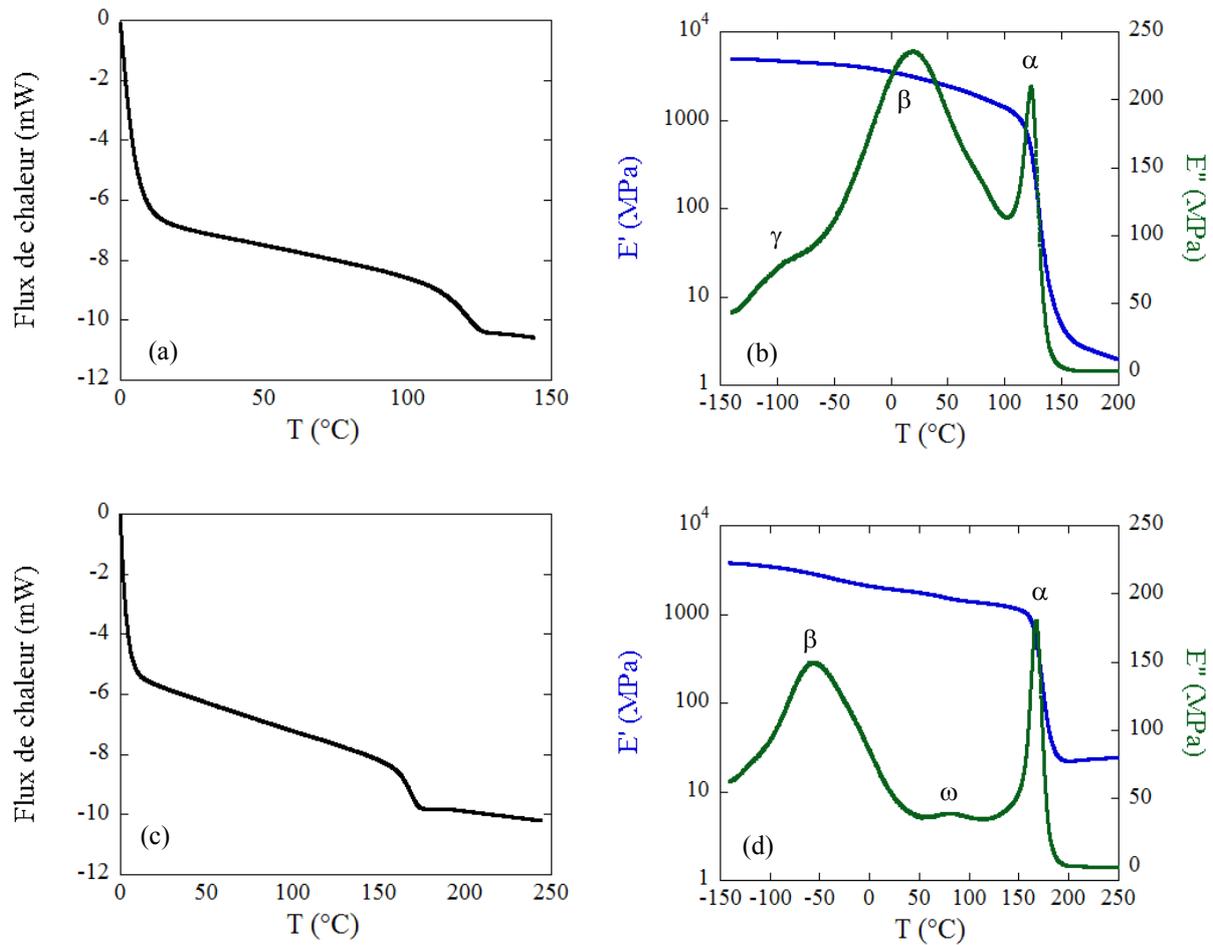


Figure 3.1. Analyses thermiques et mécaniques dynamiques du PMMA (a, b) et de la résine époxy-amine stœchiométrique DGEBA-IPD (c, d); (a, c) thermogramme DSC de second passage à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  sous flux d'azote à  $50\text{ ml}/\text{min}$  (exothermie verticale); (b, d) isochrone DMA à  $1\text{ Hz}$  et à  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  en géométrie simple encastrement (*single cantilever*), la déformation imposée est  $\varepsilon_0 = 0,1\%$ .

En analyse mécanique dynamique, la transition vitreuse des polymères dénommée relaxation principale  $\alpha$ , se traduit par une chute du module de conservation  $E'$  du GPa au MPa et un maximum du module de perte  $E''$  dans la même région. A des températures inférieures à la température de transition vitreuse, la mobilité moléculaire des polymères est réduite à des mouvements localisés non décelables en DSC. Ces relaxations sous-vitreuses ( $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\omega$ ) se manifestent en DMA par des maxima locaux de dissipation, et sont indiquées aux figure 3.1.b et 3.1.d des isochrones à  $1\text{ Hz}$  du PMMA et de la résine époxy DGEBA-IPD respectivement. Les températures associées à ces relaxations secondaires, prises aux pics du module de perte  $E''$ , sont consignées dans le tableau 3.1.

Matériaux	PMMA	DGEBA-IPD
E' (MPa) à 25°C	2975	1905
Tanδ à 25°C	0,0783	0,0265
T <sub>γ</sub> (°C)	-94	- - -
T <sub>β</sub> (°C)	17	-55
T <sub>ω</sub> (°C)	- - -	82
T <sub>α</sub> (°C)	123	167
E' <sub>0</sub> (MPa) à (T <sub>α</sub> +25) °C	2,5	22,2
ρ (g/cm <sup>3</sup> )	1,181	1,128
M (g/mol)	5257	589
ν (.10 <sup>+25</sup> .m <sup>-3</sup> )	13,5	115
l (.10 <sup>-9</sup> m)	1,95	0,95

Tableau 3.1. Récapitulatif des données d'isochrones à 1 Hz et à 3°C/min : Les températures de transitions sont prises aux maxima de E'' dans la gamme de température considérée. E'<sub>0</sub> est le module au plateau caoutchoutique, ρ la masse volumique, ν et l, respectivement la densité d'enchevêtrement ou de réticulation et la longueur de contour associée.

La théorie de l'élasticité caoutchoutique<sup>1</sup> nous permet, sous approximation de chaînes gaussiennes, de calculer les densités d'enchevêtrement et de réticulation du PMMA et de la DGEBA-IPD respectivement, à partir des modules au plateau caoutchoutique. Les longueurs de contour *l* entre les points de jonction chimique et physique déduites de la relation (3.1)<sup>[3, 4]</sup>, donnent environ 1,95 nm pour le PMMA et 0,95 nm pour la DGEBA-IPD, ce qui laisse entrevoir une extensibilité moins importante pour le matériau thermodurcissable ainsi qu'un développement de mécanismes d'endommagement moins dissipatifs d'énergie sous l'impact d'une fissure en propagation. De plus le rhéodurcissement serait plus important dans le thermodurcissable que dans le thermoplastique<sup>[5]</sup>

$$l \propto \nu^{-1/3} \quad (3.1)$$

Soulignons tout de même que la densité d'enchevêtrement et la longueur de contour du thermoplastique sont légèrement biaisées du fait de l'absence d'un véritable plateau caoutchoutique (figure 3.1.b), néanmoins ces paramètres sont relativement concordants avec la littérature<sup>[6-10]</sup>.

<sup>1</sup> Le modèle d'élasticité caoutchoutique se traduit par :  $E_0 = 2(1 + \nu)G_0 = \varphi \frac{\rho RT}{M}$ , où E<sub>0</sub> et G<sub>0</sub> sont respectivement le module d'Young et le module de cisaillement au plateau caoutchoutique, le coefficient de Poisson ν est égale à 0,5 dans la zone de transition vitreuse et au-delà. R = 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> est la constante des gaz parfaits et T (K) la température absolue. M = ρN<sub>a</sub>/ν est la masse molaire entre enchevêtrements ou entre points de réticulations et ν la densité correspondante ; φ est un pré-facteur défini égale à 1.

### 3.2.2 Compression uniaxiale

Pour un matériau donné, 5 à 6 essais ont été réalisés dans les mêmes conditions (*cf.* section 2.4.5) et la courbe de contrainte-déformation associée est représentée en termes de moyenne de ces données plus ou moins l'écart-type illustré en pointillé. A défaut d'utiliser un extensomètre pour évaluer la déformation vraie axiale des éprouvettes en cours d'analyse, le passage des contraintes-déformations nominales aux valeurs vraies a été fait sous approximation de déformation isochore<sup>II</sup> avec un coefficient de Poisson  $\nu$  à température ambiante égal à 0,44 pour le PMMA<sup>[11]</sup> et 0,35 pour la résine époxy-amine DGEBA-IPD<sup>[12]</sup>. Cette approximation permet d'intégrer l'augmentation des sections des éprouvettes au cours des expériences de compression uniaxiale, sous condition d'une déformation uniforme. Les résultats sont confrontés aux mesures de déformations à partir des images prises *in situ* par caméra optique. A l'apparition d'une instabilité structurale (flambement, effet tonneau, etc.), marquant une hétérogénéité de déformation, les résultats sont par convention écartés à partir de cet instant précis.

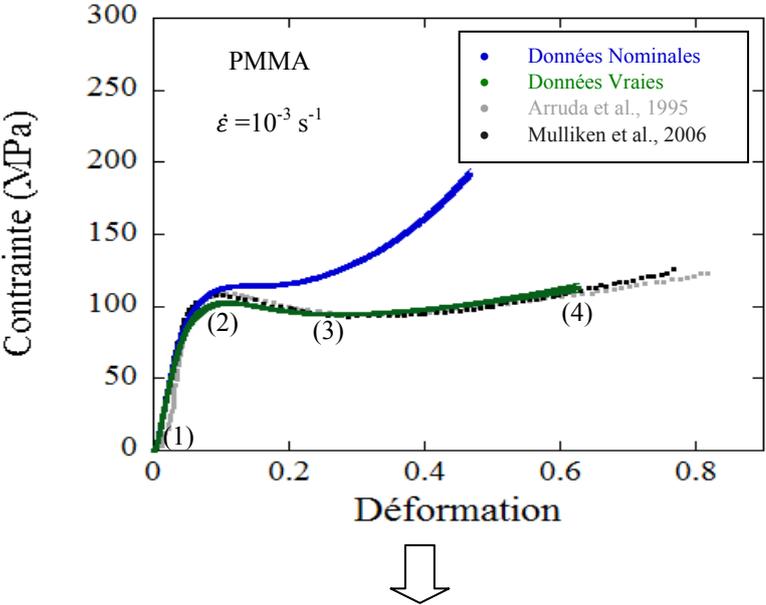
Bien que les traces des tenseurs de contrainte et de déformation soient négatives en compression uniaxiale, les courbes de contrainte-déformation associées sont couramment représentées en valeur absolue. Les figures 3.2 et 3.3 montrent clairement qu'aux petites déformations, typiquement jusqu'à la limite des régimes viscoélastiques linéaires, les courbes de contraintes-déformations nominales et vraies se confondent, mais à l'approche du seuil de plasticité, la contrainte vraie devient plus petite que la contrainte nominale du fait de l'augmentation des sections de base des échantillons.

Par analyse des courbes de contrainte-déformation du PMMA de la figure 3.2, on dénote outre une faible dispersion des données expérimentales –traduite par de faibles écart-types–, un accord relativement satisfaisant avec les données de la littérature, en dépit d'un seuil de plasticité et une déformation à rupture plus faibles, imputables à la nature même des matériaux utilisés, notamment aux différences potentielles de vieillissement physique<sup>[13, 14]</sup> du polymère amorphe, voire de la présence d'additifs. A une incertitude relative moyenne de près de 11%, le calcul des déformations vraies à partir des images *in situ* optiques est conforme aux valeurs déduites des données expérimentales sous approximation de déformation isochore, ce qui valide définitivement notre approche.

Si la réduction de l'élancement des éprouvettes nous a permis d'inhiber le flambage, le polissage et la lubrification avec une graisse de disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) se sont dans certains cas avérés insuffisants pour prévenir l'effet tonneau, et donc une perte d'uniformité de déformation. Toutefois, grâce aux photographies *in situ* des échantillons en cours de

<sup>II</sup> La déformation vraie ( $\varepsilon_V$ ) positive est déduite de la déformation nominale ( $\varepsilon_N$ ) négative par la relation :  $\varepsilon_V = - \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = -\ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = -\ln(1 - \varepsilon_N)$ . De même, la contrainte vraie ( $\sigma_V$ ) est définie par  $\sigma_V = \sigma_N (1 - 2\nu \cdot \varepsilon_N)$ , avec  $\sigma_N$  la contrainte nominale négative et  $\nu$  le coefficient de Poisson. Pour  $\nu = 0,5$ , on retrouve l'expression de la contrainte vraie en fonction de la contrainte nominale dans le cas d'une déformation isotrope, isochore. Toutefois, ces équations considèrent non seulement une déformation à volume constant, mais aussi homogène, d'où la nécessité absolue de s'affranchir du flambage et de l'effet tonneau en compression uniaxiale.

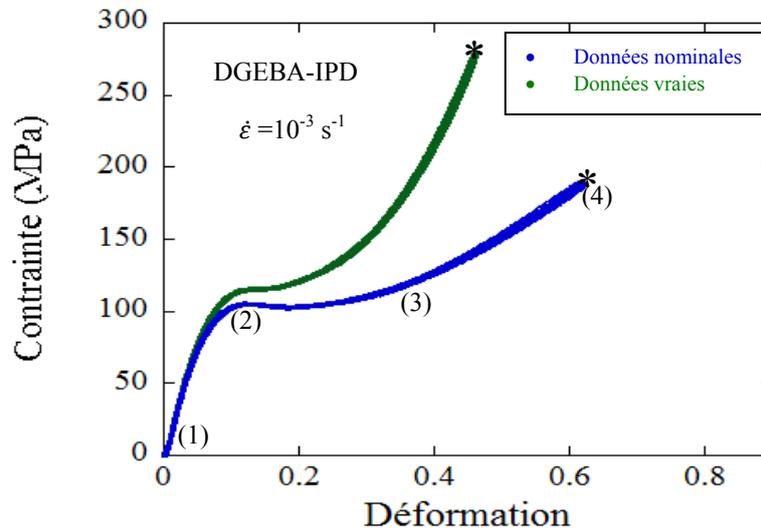
déformation il nous a été possible de déceler ce moment et de le découpler de la courbe contrainte-déformation représentative des propriétés mécaniques des matériaux. La figure 3.2 ci-dessus en est un bon exemple.



	(1)	(2)	(3)	(4)
Echantillon (PMMA)				
$\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$				
h (mm)	5,1	4,61	4,1	
D (mm)	3,95	4,17	4,47	
V (mm <sup>3</sup> )	63 ± 9	63 ± 9	64 ± 10	
$\epsilon$ (%)	0	0,096	0,2	Début effet tonneau

Figure 3.2 Corrélation des courbes de contrainte-déformation nominales et vraies à  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  aux images *in situ* par caméra optique. Les éprouvettes 4 mm/5 mm sont lubrifiées avec une graisse de disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>). Le volume V des cylindres est  $\pi D^2 h/4$ , D et h étant respectivement le diamètre et la hauteur.

Pour la résine DGEBA-IPD, aucun effet tonneau n'a été observé dans la gamme de vitesse de déformation explorée, et les essais ont systématiquement été conduits jusqu'à la rupture des éprouvettes. Pour tous les essais de compression uniaxiale, de telles courbes seront assortis d'un astérisque au point de rupture, comme illustré à la figure 3.3 ci-après.



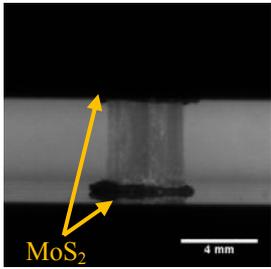
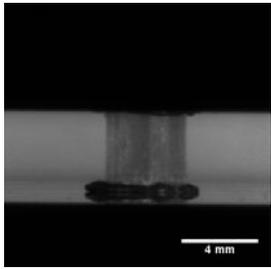
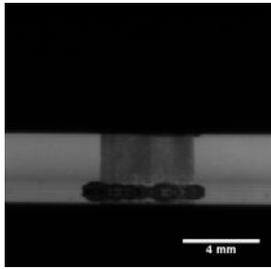
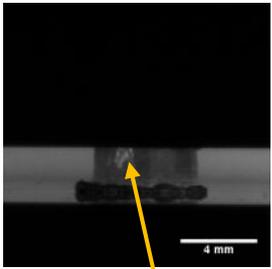
	(1)	(2)	(3)	(4)
Echantillon (DGEBA-IPD)				
$\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$				
h (mm)	4,86	4,23	3,07	Début rupture
D (mm)	4,06	4,32	4,97	
V (mm <sup>3</sup> )	63 ± 9	62 ± 9	59 ± 9	
$\epsilon$ (%)	0	0,13	0,37	

Figure 3.3. Corrélation des courbes de contrainte-déformation nominales et vraies à  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  de la résine époxy-amine DGEBA-IPD aux images *in situ* par caméra optique. Les éprouvettes 4 mm/5 mm sont lubrifiées avec une graisse de disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ). Le volume V des cylindres est  $\pi D^2 h/4$ , D et h étant respectivement le diamètre et la hauteur. Les astérisques indiquent les points de rupture.

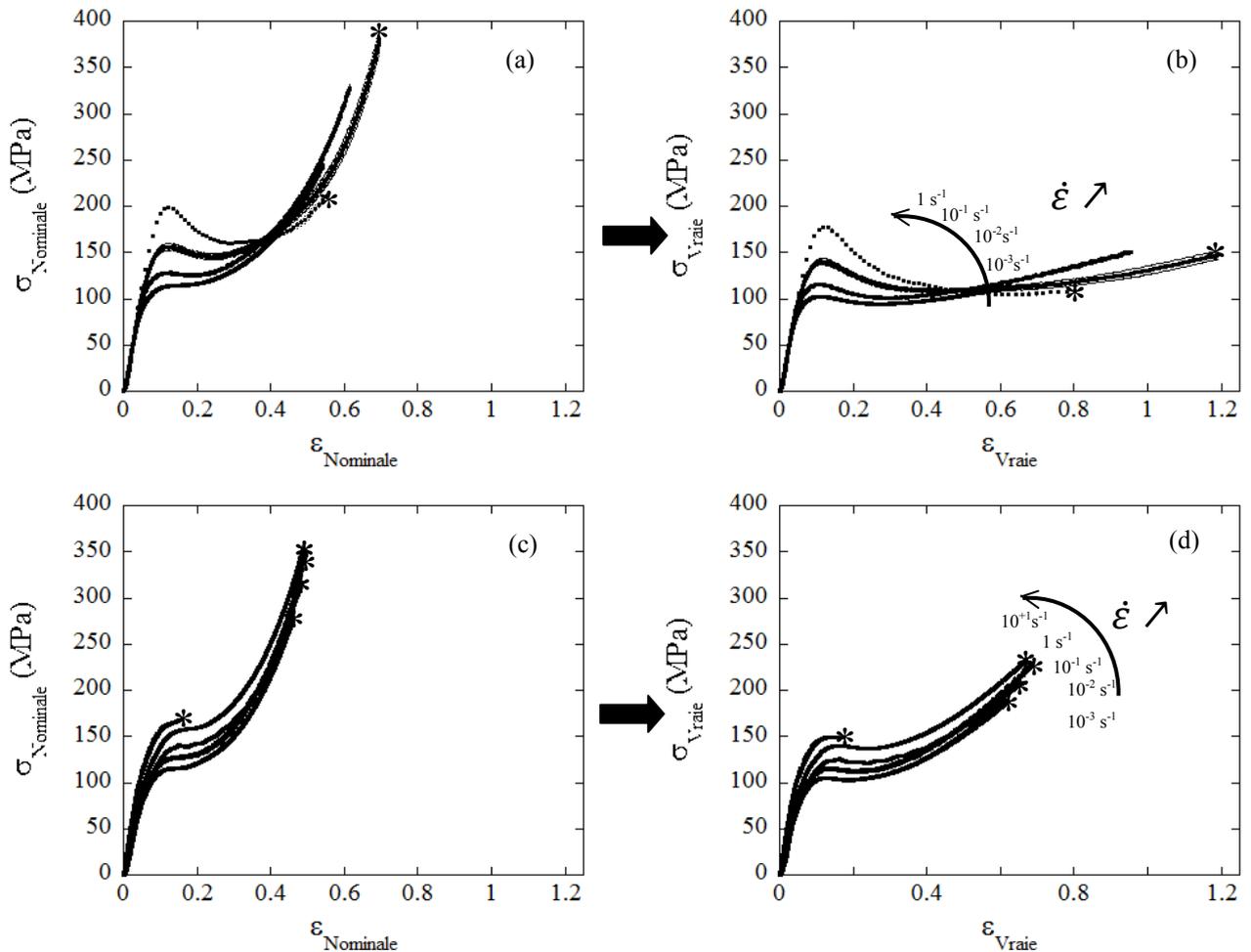


Figure 3.4. Effets de la vitesse de déformation sur le comportement en compression uniaxiale à  $(23\pm 2)$  °C du PMMA (a, b) et de la résine époxy-amine DGEBA-IPD (c, d) ; Les courbes en valeurs nominales sont à gauche et celles en valeurs vraies associées à droite. Les astérisques indiquent les points de rupture, les autres essais ont été interrompus à l'apparition de l'effet tonneau.

Les calculs des modules d'Young en déformation plane à partir des courbes contrainte-déformations vraies à  $1 \text{ s}^{-1}$  donnent 2810 MPa pour le PMMA et 1830 MPa pour la DGEBA-IPD. Le seuil de plasticité est bien marqué pour le PMMA du fait d'un échauffement adiabatique qui croît avec la vitesse de déformation<sup>[15]</sup> et accentue l'adoucissement plastique. Par contre, la définition du seuil de plasticité est moins évidente pour la résine DGEBA-IPD, à cause du rhéodurcissement qui a un effet bien plus important que l'échauffement adiabatique en compression uniaxiale<sup>[16]</sup>. Pour ce dernier, le seuil de plasticité a été déterminé à partir de la méthode des tangentes<sup>[17]</sup>, au point d'intersection des extrapolations du régime linéaire et le plateau d'écoulement plastique. Les tableaux 3.2 et 3.3 regroupent les valeurs de déformations et de contraintes au seuil de plasticité des deux matériaux.

		$10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1 \text{ s}^{-1}$	$10^{+1} \text{ s}^{-1}$
$\varepsilon_y$ (%)	PMMA	11	14	16	16	- - -
	DGEBA-IPD	6	6	7	8	8

Tableau 3.2 Variations des déformations au seuil de plasticité  $\varepsilon_y$  en fonction de la vitesse de déformation.  
T= (23±2) °C.

		$10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1 \text{ s}^{-1}$	$10^{+1} \text{ s}^{-1}$
$\sigma_y$ (MPa)	PMMA	103 ± 1	115 ± 1	140 ± 3	178 ± 1	- - -
	DGEBA-IPD	108 ± 1	118 ± 1	125 ± 1	143 ± 0,1	152 ± 1

Tableau 3.3. Variations des contraintes au seuil de plasticité  $\sigma_y$  en fonction de la vitesse de déformation.  
T= (23±2) °C

De ces tableaux, on peut remarquer pour un matériau donné que la déformation au seuil de plasticité est sensiblement constante et la contrainte associée croît logiquement avec la vitesse de déformation, soit environ de 10 MPa par décade de vitesse pour la résine. Pour le PMMA, une telle quantification est moins probante, ce qui implique le développement de mouvements moléculaires de nature différente. Cette étude sera approfondie dans la partie 3.3.5 relative à la sensibilité de la contrainte au seuil de plasticité à la vitesse de déformation.

A partir de la compréhension des propriétés essentielles aux PMMA et la résine DGEBA-IPD pris comme entités individuelles de thermoplastiques et thermodurcissables, on peut à présent se pencher sur les caractéristiques des matrices époxy-amine à morphologie complexe, qui sont des composites thermodurcissable/thermoplastique.

### 3.3 Matrices époxy-amine à morphologie complexe

#### 3.3.1 Morphologie des mélanges

Deux principales techniques sont ici mises en œuvre pour révéler la morphologie des phases dans nos systèmes thermodurcissable/thermoplastique (TD/TP).

##### (i) Attache chimique des surfaces de rupture *post mortem*

Devant la nécessité d'accroître le contraste des phases dans les systèmes thermodurcissable/thermoplastique, McKinnon et al.<sup>[18]</sup> ont développé une technique qui consiste en une attaque chimique des surfaces de rupture *post mortem* des matériaux par une solution de 1% de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  diluée dans un rapport volumique 5:2:2 d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et d'eau distillée. Cette opération attaque sélectivement le réseau époxy-amine, permettant ainsi de révéler le thermoplastique dispersé dans la matrice époxy-amine en microscopie électronique à balayage après un lavage approprié du solvant avec une solution diluée d'acide sulfurique puis de l'eau distillée. Par application de ce procédé à nos matériaux, on obtient les clichés MEB de la figure 3.5 après métallisation avec

un film d'or d'épaisseur de 30 nm des surfaces de rupture *post mortem* obtenues après sollicitation en géométrie *Double Cleavage Drilled compression* (DCDC).

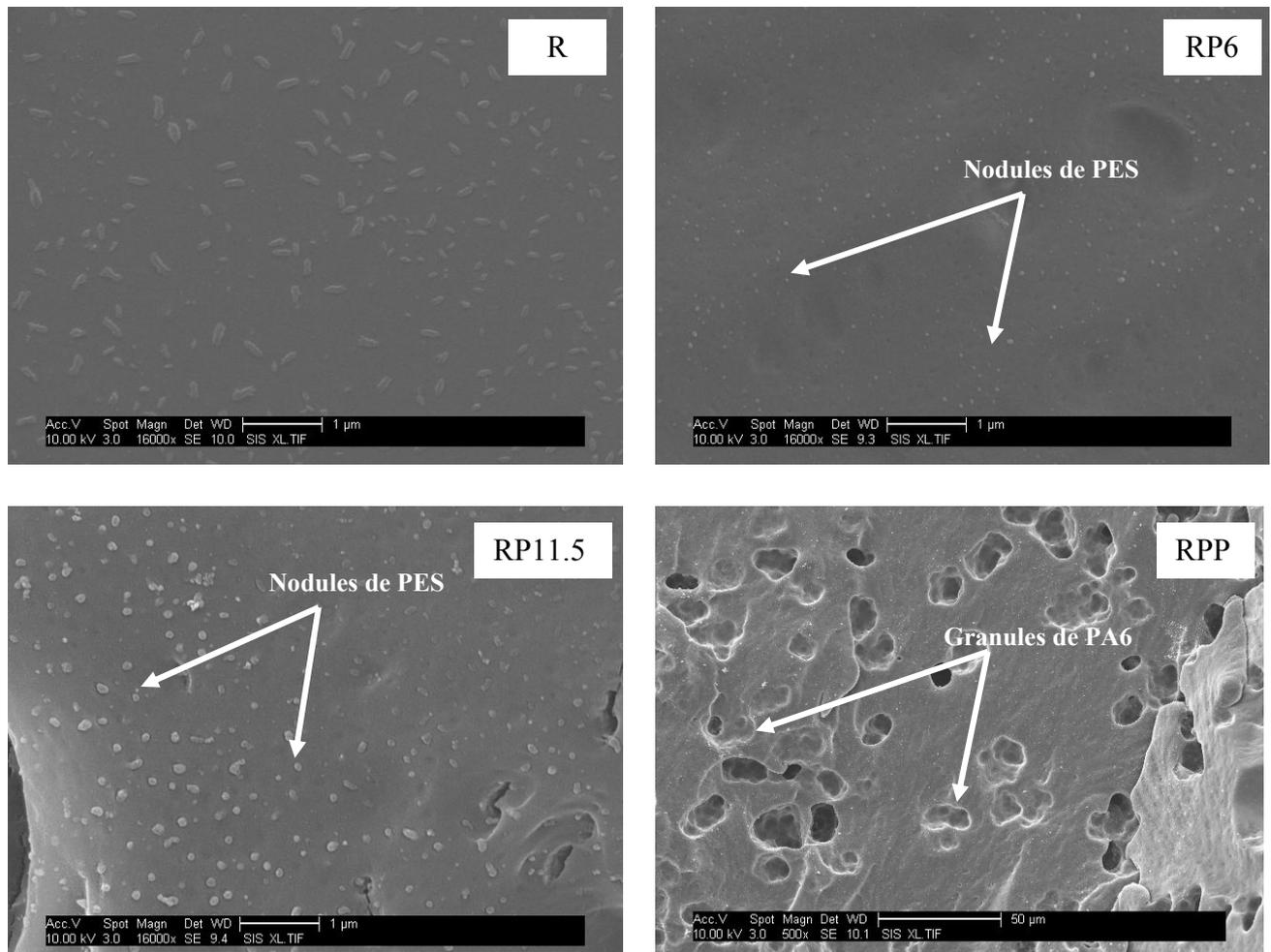


Figure 3.5. Observations MEB des surfaces de rupture *post mortem* : mise en évidence par une attaque chimique sélective sur le réseau époxy-amine des nodules de PES et de PA6.

Pour le matériau R, seule la présence de traces polydisperses de solvant est observée et correspondrait aux cristaux de permanganate de potassium. Mais dans les formulations RP6 et RP11.5, on observe des nodules de PES avec des tailles respectives de  $(71 \pm 9)$  nm et  $(144 \pm 15)$  nm, mettant en évidence une morphologie particulière de ces systèmes thermodurcissable/thermoplastique. Cette séparation de phase pilotée par la réaction de réticulation, se ferait par un mécanisme de nucléation-croissance, la taille des domaines riches en PES est alors fixée par la gélification qui donne lieu à une augmentation considérable de la viscosité du mélange au cours de la cuisson. Ainsi, l'augmentation de la teneur massique en PES génère des domaines en thermoplastique plus importants au cours de la réaction de polymérisation, *in fine* de taille de nodules plus grande dans le matériau final. Des observations similaires ont été faites dans la littérature. Mackinnon et al.<sup>[19]</sup> se sont intéressés

à un système TGpAP/DDS à divers pourcentages massiques de PES possédant des fonctions amine en bouts de chaîne, et ont mis en évidence des nodules de thermoplastique de taille comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ . Plus intéressant encore, ces auteurs ont constaté qu'en y rajoutant le diépoxyde difonctionnel DGEBF en pourcentage massique équivalent au TGpAP et pour le même cycle de cuisson de 2h à 180°C sans palier intermédiaire, la taille de ces domaines riches en PES chute d'un ordre de grandeur pour atteindre 0,1  $\mu\text{m}$ .

L'analyse du système RPP révèle des granules non-fondus de PA6 de diamètre moyen égal  $(21 \pm 2)$   $\mu\text{m}$ , dispersés dans la matrice thermoplastique/thermodurcissable.

### (ii) Imagerie AFM des surfaces après polissage mécanique.

La procédure de polissage est décrite en section 2.3. La figure 3.6 met en évidence des nodules de PES par microscopie à force atomique à la surface externe du mélange RP11.5. La taille moyenne des particules de PES d'environ  $(277 \pm 20)$  nm est sensiblement de 133 nm plus grande que celle obtenue par attaque chimique, ce qui suggère à la différence de résolution des microscopes près que le PES est néanmoins altéré par l'attaque chimique. En effet, le PES utilisé possède des fonctions hydroxyles en bout de chaînes susceptibles de réagir.

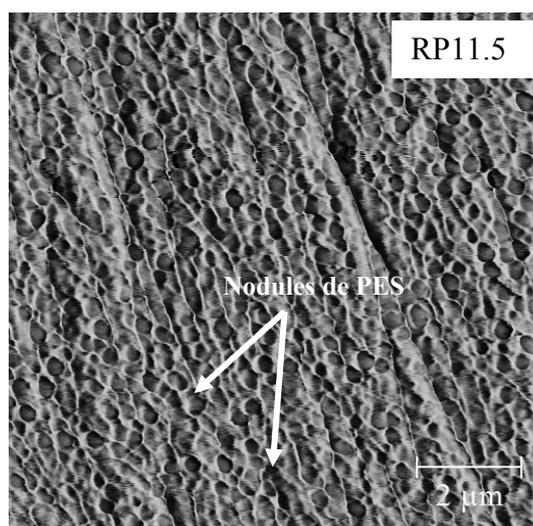


Figure 3.6. Imagerie AFM de la surface externe polie d'un échantillon RP11.5 : Mise en évidence d'une morphologie particulière avec dispersion de nodules de PES de diamètre moyen  $(277 \pm 20)$  nm. L'image AFM correspond au signal d'erreur obtenu en mode contact et à une vitesse de scan de 0,3 Hz.

Rappelons pour finir que le diamètre des particules de thermoplastiques dans les systèmes TD/TP dépend également du cycle de cuisson<sup>[20]</sup> et de la masse molaire moyenne (en nombre ou en masse) du thermoplastique<sup>[21, 22]</sup> et de sa chimie<sup>[19, 22]</sup>.

### 3.3.2 Analyses thermiques (DSC, ATG).

Les analyses DSC sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment, soit une rampe en température à 20 °C/min sous un flux d'azote à 50 ml/min.

Les thermoplastiques amorphes, polyéthersulfone (PES), et semicristallins, polyamide 6 (PA6), sont incorporés dans la matrice époxy-amine de base dans le but de faciliter la processabilité de la matrice du composite à fibres de carbone, et d'améliorer ses propriétés mécaniques. Les thermogrammes DSC de second passage de ces additifs et leurs motifs sont présentés à la figure 3.7. Les températures de transition vitreuse prises au point d'inflexion de ces thermogrammes sont respectivement de 232°C pour le PES et de 48°C pour le PA6, ce dernier présentant un pic de fusion à 214°C et un taux de cristallinité<sup>III</sup>  $\chi_c$  d'environ 31%, l'enthalpie de fusion hypothétique du PA6 100% cristallin étant de 240 J/g.<sup>[23-27]</sup>

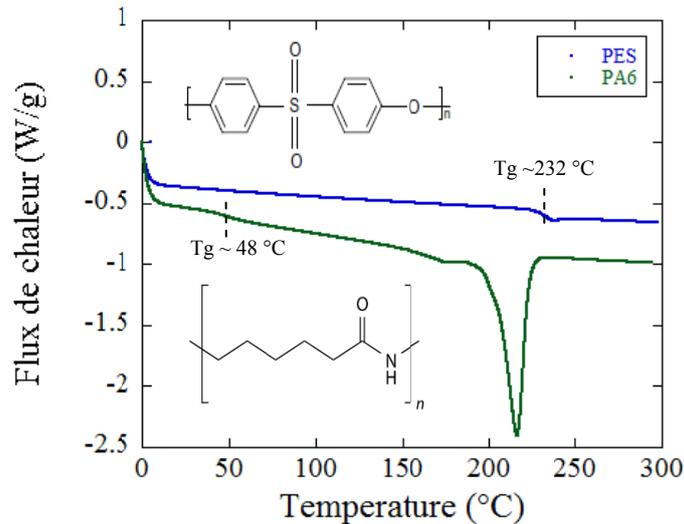


Figure 3.7. Thermogrammes DSC au second passage du PES et du PA6 à 20°C/min sous flux d'azote à 50 ml/min Les motifs du PES et du PA6 sont indiqués dans le graphique.

Une caractérisation par chromatographie à exclusion stérique (SEC) calibrée au PMMA, d'une solution diluée à 0,2% de polyéthersulfone dans du diméthylformamide (DMF) a permis de mettre en évidence une masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n=28$  kg/mol et en masse  $\overline{M}_w=58$  kg/mol, soit un indice de polymolécularité IP= 2,07 pour le PES utilisé.

Le thermogramme de DSC présenté à la figure 3.8.a est celui de la résine R au premier passage exceptionnellement, ceci dans le but d'analyser le matériau dans un état de conversion le plus proche possible de celui initial. Ainsi, un pic exothermique a systématiquement été observé en cours d'analyse de DSC sur l'ensemble des formulations, mettant en évidence une conversion incomplète des réseaux époxy-amine après l'application du cycle de cuisson de la figure 2.3 du chapitre 2. Toutefois, seule la conversion de la résine R fera l'objet de cette étude. Avant l'apparition de cette polymérisation postcuisson, il se produit un pic endothermique<sup>[28, 29]</sup> vers 180°C (figure 3.8.b) signature de la transition vitreuse.

<sup>III</sup> Le taux de cristallinité  $\chi$  est évalué en rapportant l'enthalpie de fusion mesurée ( $\Delta H_f$ ) à l'enthalpie de fusion hypothétique du polymère 100% cristallin ( $\Delta H_{f,100\%}$ ), selon la formule  $\chi_c=(\Delta H_f/\Delta H_{f,100\%})\times 100$ .

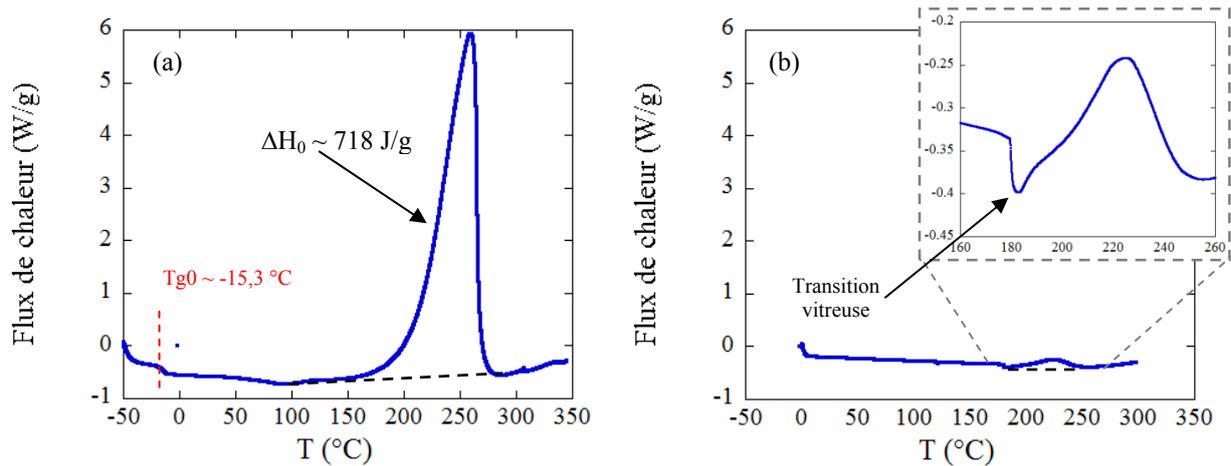


Figure 3.8. Analyses thermiques de la résine R à 20°C/min. (a) Thermogramme DSC au premier passage de la solution époxy-amine R à la sortie du réacteur.  $\Delta H_0$  (J/g) est l'enthalpie de polymérisation totale du réseau époxy-amine et  $Tg_0$  (°C) est la température de transition vitreuse des composants n'ayant pas réagi ; (b) Thermogramme DSC au premier passage du matériau R après application du cycle de cuisson de la figure 2.3 (chapitre 2).  $\Delta H_{res}$  (J/g) est le résiduel de conversion.

Pour le cas spécifique de la résine R, un taux de conversion d'environ 97% a été évalué à partir de la relation 3.2<sup>[30-36]</sup>, en rapportant le résiduel de conversion ( $\Delta H$ ) à l'enthalpie de conversion totale du réseau époxy-amine ( $\Delta H_0$ ), déterminée par intégration du pic exothermique de polymérisation des scans dynamiques de DSC à 20°C/min (-50°C à 300°C) du mélange de réactif à la sortie du réacteur. Ce résultat est illustré à la figure 3.8.a, la valeur de  $\Delta H_0$  déduite est égale à  $(718 \pm 19)$  J/g.

$$x(\%) = \frac{\Delta H_{res}}{\Delta H_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Si la température de transition vitreuse est une fonction croissante du degré de conversion du réseau, il est intéressant d'optimiser les conditions de cuisson afin d'atteindre la conversion maximale et de déduire la température de transition vitreuse  $Tg_\infty$  associée au réseau infini. A partir de la résine de base R, on a effectué en DSC une succession de cycles de chauffage-refroidissement à 20°C/min, dans un premier temps entre 0 et 240°C en observant des isothermes de 0, 30, 60 et 120 minutes à 240°C (passage 1 à 4), puis du passage 5 au passage 10, des isothermes de 30 minutes ont été effectuées avec des pas de 10°C, allant ainsi de 250°C à 300°C. Les résultats de cette expérience sont portés à la figure 3.9, en représentant pour chaque passage la température de transition vitreuse, résultat de l'isotherme précédent. Il en ressort une augmentation de la  $Tg$  jusqu'au passage 5 (conclu par l'isotherme à 250°C/30 minutes), puis une diminution au-delà, conséquence d'une dégradation du matériau par devitrification du réseau époxy-amine, éventuellement couplée à des ruptures de liaisons covalentes.

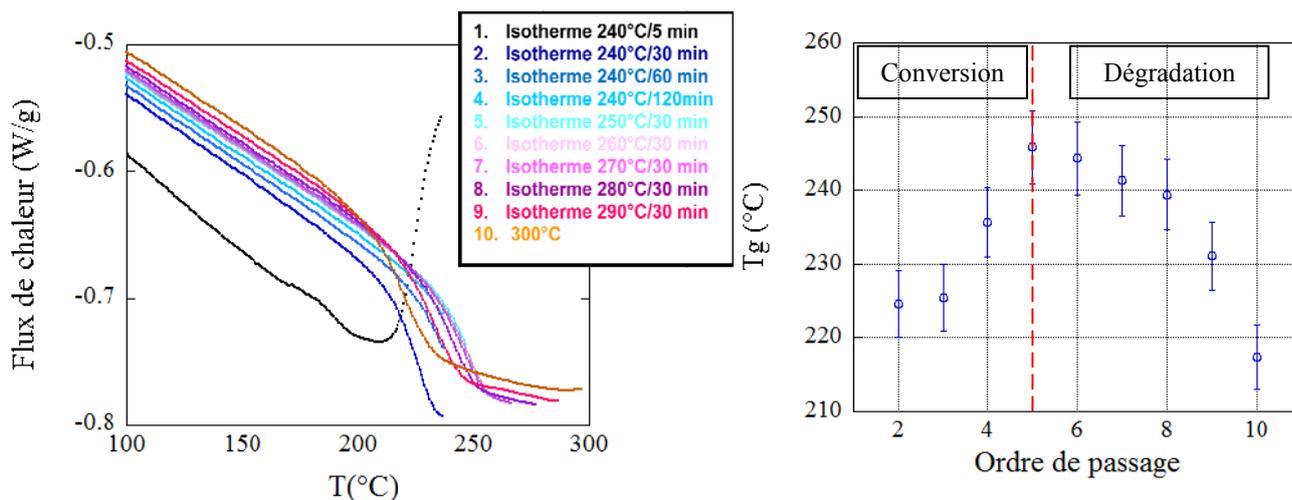


Figure 3.9. Variation de la température de transition vitreuse avec l'ordre de passage au cours des scans DSC à 20°C/min.

En complément de cette étude de DSC sur la résine R, une analyse thermogravimétrique (ATG) à 20°C/min (figure 3.10) a révélé une perte de masse d'environ 1,1% à 250°C, définie par rapport à l'état d'équilibre du four à 20°C. La principale dégradation se produisant aux alentours de 377°C résulte de la carbonisation du matériau.

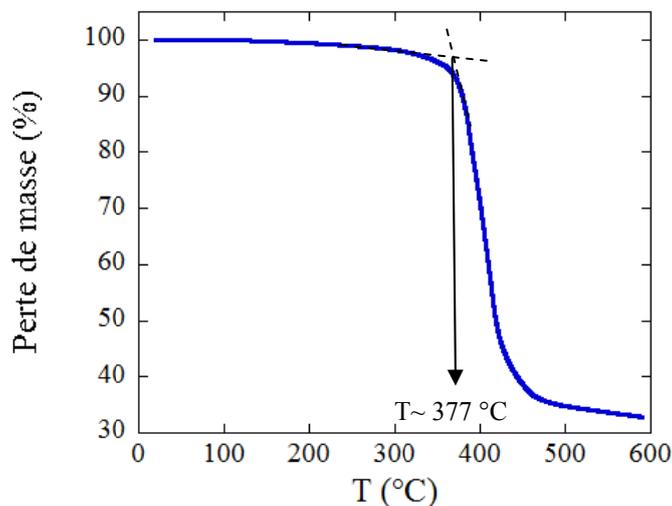


Figure 3.10. Analyses thermogravimétrique (ATG) du matériau R à 20°C/min sous un flux d'azote de 50 ml/min.

Sur cette lancée, des essais de recuit post-polymérisation ont été menés à 240°C -soit en dessous de 250°C, la température critique de dégradation- en faisant varier pour différents échantillons les durées de recuit, ce qui nous a conduit à un recuit post-polymérisation optimisé de 240°C/90 minutes.

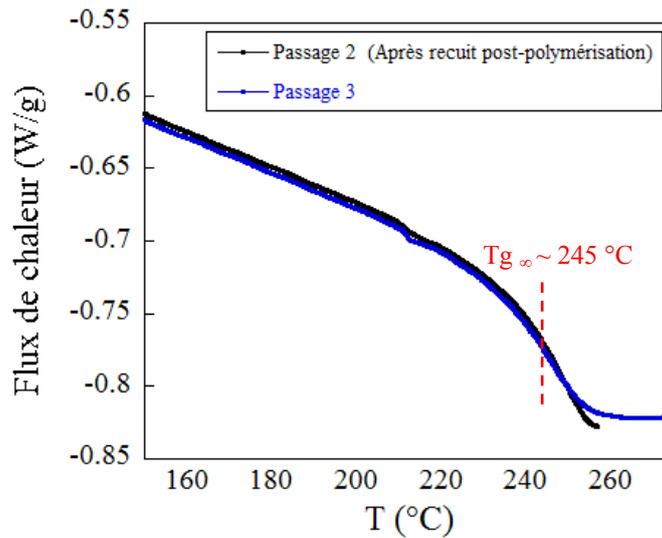


Figure 3.11. Recuit post-polymérisation à 240°C/90 minutes de la résine R.

L'application de ce recuit post-polymérisation à la résine R est faite à la figure 3.11. On constate que les thermogrammes de deuxième et de troisième passage faisant suite au recuit post-polymérisation optimisé se superposent rigoureusement, ce qui confirme une conversion maximale<sup>[37, 38]</sup> et sans dégradation du réseau époxy-amine, une  $T_{g\infty} \sim 245^\circ\text{C}$  a ainsi été évaluée pour la résine R. De la sorte, les  $T_{g\infty}$  des formulations RP6 et RP115 sont respectivement de 240°C et 237°C et les thermogrammes correspondant sont présentés à la figure 3.12. Il convient de mentionner qu'à ladite figure, les courbes ont par souci de clarté été décalées les unes par rapport aux autres sur l'échelle des ordonnées avec des coefficients multiplicateurs, certes arbitraires, 10 fois plus grands pour les matériaux recuits, ce qui témoigne une nette augmentation de capacité calorifique. Signalons tout de même que cette conversion maximale atteinte pourrait impliquer l'homopolymérisation des fonctions oxiranes n'ayant pas réagi, car les mélanges présentent un déficit en fonctions amines, et donc cette réaction secondaire d'éthérification concourrait à densifier davantage les réseaux époxy-amine, ce qui pourrait également expliquer les valeurs plus élevées de  $T_g$  (tableau 3.4) pour les matériaux recuits<sup>[39]</sup>.

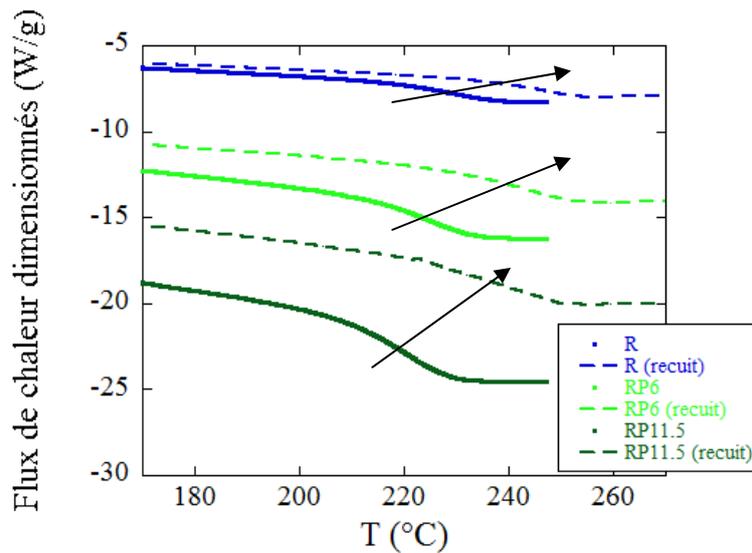


Figure 3.12. Effets du PES et du degré de cuisson sur la transition vitreuse. Le recuit consiste en une isotherme à 240°C pendant 90 minutes. Par souci de clarté, les flux de chaleur ont subi des translations verticales, les valeurs en ordonnées sont donc purement arbitraires.

Pour la formulation RPP, la transition vitreuse est noyée dans le pic endothermique de fusion du PA6 localisé vers 214°C. Pour ce dernier, les températures de transition vitreuse ont été prises au refroidissement, et elles sont de 205°C et 215°C, respectivement pour le matériau cuit et recuit. Seules les thermogrammes du matériau non-recuits sont montrés à la figure 3.13, en termes de courbes de second passage et de refroidissement subséquent, à 20°C/min. Les taux de cristallinité des matériaux cuits et recuits sont de 26.8% et 27%, ce qui avoisine celui du PA6 pur (section 3.3.2.).

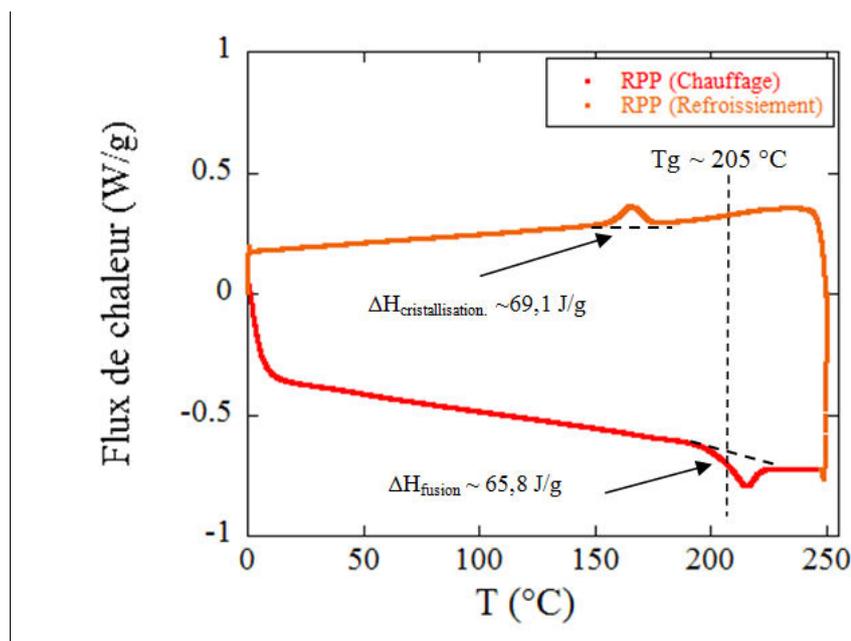


Figure 3.13. Thermogrammes DSC du mélange RPP non-recuit au chauffage et au refroidissement à 20 °C/min : Illustration de la détermination de la température de transition vitreuse.

Le tableau.3.4 regroupe l'ensemble des températures de transition vitreuse obtenues par DSC. Indépendamment de la cuisson, la température de transition vitreuse diminue avec l'addition de PES, soulignant un caractère plastifiant de ce thermoplastique vis-à-vis du thermodurcissable. Néanmoins, les Tg de ces systèmes restent plus élevées que pour la résine DGEBA-IPD, due pour l'essentiel à la présence de l'époxyde trifonctionnel qui augmente la rigidité du réseau époxy-amine et dans une moindre mesure au remplacement du durcisseur IPD par la diamine DDS.

Formulations	R	RP6	RP11.5	RPP
Tg (°C)	228	223	220	205*
Tg <sub>∞</sub> (°C)	245	240	237	215*

Tableau 3.4. Températures de transition vitreuse des différentes formulations après la cuisson à deux paliers (Tg) et le recuit post-polymérisation (Tg<sub>∞</sub>). \* Les Tg (s) de la résine RPP ont été prises aux points d'inflexion des transitions vitreuses au cours du refroidissement.

Il est à noter que la Tg du PES d'environ 232°C est à la base plus grande que celle de la résine pure R, mais le mélange des deux composants à proportion massique donnée de PES génère des Tg plus faibles que les deux entités prises séparément. Une justification plausible serait que la dispersion du PES, puis du PA6 dans la matrice époxy-amine impacte la cinétique de réticulation par un effet de dilution<sup>[19, 40, 41]</sup> de fonctions réactives, voire par une diminution ponctuelle de la thermie de la réaction<sup>[19]</sup>, ce qui accentue le défaut de conversion du réseau époxy-amine, et induit une diminution des températures de transition vitreuse des mélanges TD/TP dans lesquels la phase époxy majoritaire s'exprime de façon prépondérante. De même, les fonctions époxydes étant en excès vis-à-vis des fonctions amines, la présence de l'époxyde difonctionnel DGEBA peut également diminuer les Tg<sup>[19]</sup>.

### 3.3.3 Analyses viscoélastiques (DMA)

#### 3.3.3.1. Isochrones 1 Hz

La dissipation dans les spectres d'analyse mécanique dynamique est représentée ici par la  $\tan\delta$  ( $E''/E'$ ), ce qui permet de gommer l'épaulement vers 180°C due à la relaxation enthalpique et à l'exothermie de polymérisation *in situ* et de mettre en évidence la relaxation principale  $\alpha$  (figure 3.14). Remarquons tout de même que cet épaulement disparaît à 11,5% massique de PES (formulations RP11.5 et RPP) à cause d'un retardement de la cinétique de la polymérisation<sup>[41, 42]</sup>.

Contrairement aux observations faites dans la littérature pour certains systèmes TD/TP<sup>[21, 43-46]</sup>, la DMA ne permet pas pour nos mélanges d'élucider la nano-séparation de phase comme mentionné dans l'étude des morphologies des mélanges RP6 et RP11.5. Cela peut s'expliquer par la proximité entre la relaxation principale  $\alpha$  du PES (Tg ~232 °C) et celle

de la phase riche en époxy-amine<sup>[47]</sup>. Cependant, le pic de la relaxation  $\alpha$  dans la formulation RPP est plus élargi que celui de RP11.5, à cause du domaine de fusion du PA6.

L'augmentation de la teneur massique en PES diminue l'aire sous la courbe de la relaxation  $\beta$ , plus précisément l'étendu du pic côté haute température diminue, ce qui est cohérent avec une diminution de la densité de réticulation du réseau<sup>[48, 49]</sup>. En effet, le mélange de réactants époxyde, amine et PES étant initialement homogène avant la cuisson, il se forme au cours de la réticulation un réseau semi-interpénétré (*sIPN*)<sup>[20, 50-54]</sup> dans lequel des chaînes linéaires de PES sont dispersées dans le réseau tridimensionnel.

Par ailleurs, on notera que les  $T_\alpha$  déterminées par ces analyses de DMA à 3°C/min (tableau 3.5) sont de 5 à 10°C plus élevées que les  $T_g$  déduites des analyses DSC à 20°C/min (tableau 3.4), cela peut être justifié par deux raisons : (i) les effets de polymérisation en cours d'analyse sont plus prononcés lorsque la vitesse de scan diminue ce qui produit des réseaux à conversion relativement plus grande et donc des transitions vitreuses respectivement de relaxation principale plus grandes ; (ii) La détermination des  $T_\alpha$  aux maxima de  $\tan\delta$  crée un léger décalage vers les hautes températures. La conjugaison de ces deux effets justifie amplement les décalages observés.

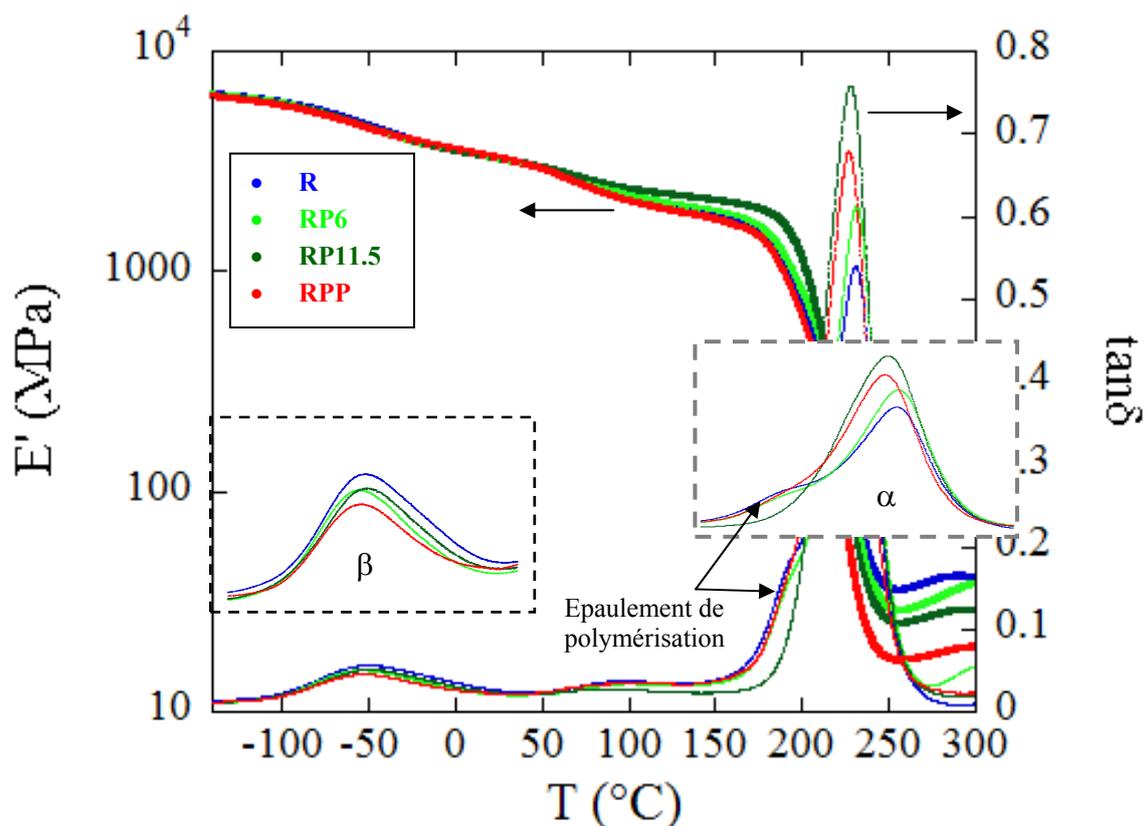


Figure 3.14. Isochrones 1 Hz (géométrie *single cantilever*) à 3°C/min de l'ensemble des matrices époxy-amine à morphologie complexe. Les encadrés représentent des agrandissements autour de la relaxation secondaire  $\beta$  et de la relaxation principale  $\alpha$ .

Matériaux	R	RP6	RP115	RPP
$E'$ (MPa) à 25 °C	3280	3270	3275	3300
$T_\beta$ (°C)	-57	-59	-55	-59
$T_\omega$ (°C)	89	89	79	78
$T_\alpha$ (°C)	231	232	228	225
$E'_0$ (MPa) à ( $T_\alpha + 25$ ) °C	36.1	28.7	25.7	17.4
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.318	1.315	1.312	1.102
$M_c$ (g/mol)	482	606	670	826
$v_c$ ( $\cdot 10^{+25} \text{ m}^{-3}$ )	165	131	118	80
$l_c$ ( $\cdot 10^{-9} \text{ m}$ )	0,85	0,92	0,95	1,08

Tableau 3.5. Récapitulatif des isochrones de DMA à 1Hz de l'ensemble des matrices époxy-amine à morphologie complexe.  $E'_0$  est le module au plateau caoutchoutique,  $\rho$  la masse volumique,  $v_c$  et  $l_c$ , respectivement la densité de réticulation et la longueur de contour associée.

### 3.3.3.2. Balayage fréquentiel de la relaxation $\beta$ : Résine R

Tous nos essais mécaniques sont opérés à température ambiante. A cette température, on sait des isochrones de DMA que les mouvements moléculaires susceptibles d'être activés dans le thermoplastique et le thermodurcissable sont de type  $\beta$ , il est intéressant pour parachever cette étude viscoélastique de décrire leur dépendance à la fréquence de sollicitation mécanique. Pour ce faire, des isothermes de température sont effectués de -100°C à 60°C avec des pas  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  et un temps d'équilibre thermique de 10 minutes entre chaque isotherme (figure 3.15). Pour chacun d'eux, un balayage en fréquence de  $5 \cdot 10^{-2}$  à 10 Hz est appliqué, ce qui nous permet dans cette fenêtre de fréquence, de construire des courbes maitresses (figure 3.16) en faisant translater les courbes par rapport à une référence, et de déduire un paramètre de glissement  $a_{T/T_0}$  dépendant de la température, en accord avec le principe temps-température. Ces facteurs de glissement sont reliés aux temps de corrélations  $\tau_c$  qui rend compte du temps moyen entre deux mouvements consécutifs dans la gamme de température définie.

Le principe de superposition temps-température n'étant pas applicable aux mélanges de polymères<sup>[55-58]</sup>, on se contentera de l'appliquer ici uniquement à la résine pure R.

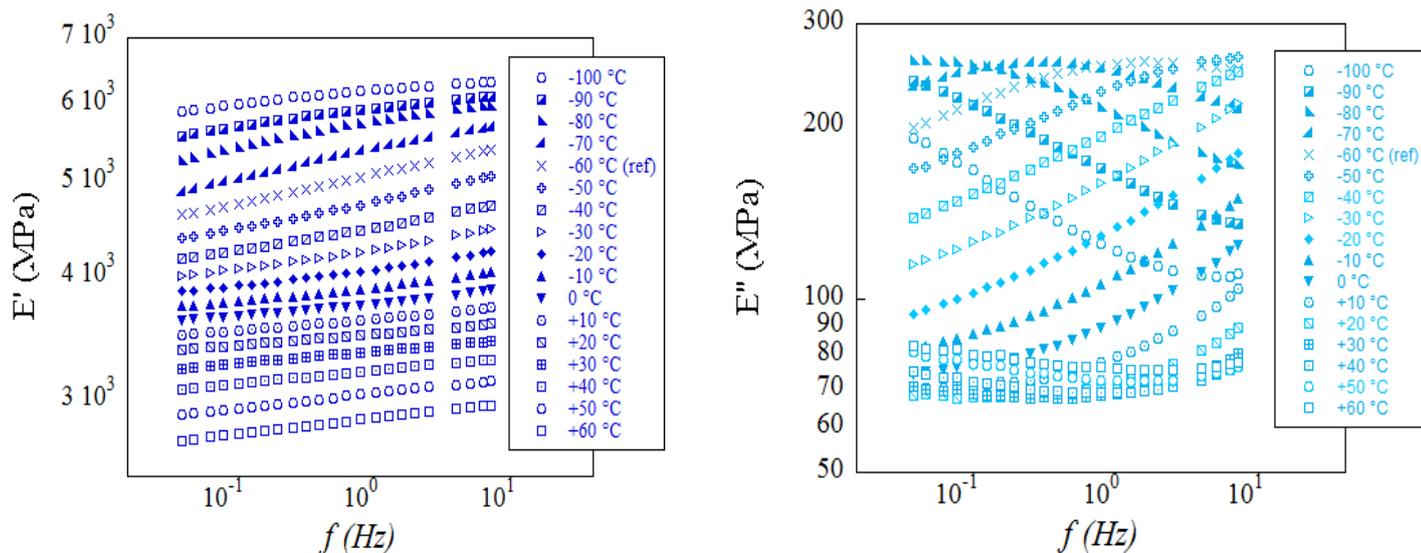


Figure 3.15 Isothermes des modules de conservation ( $E'$ ) et de perte ( $E''$ ) pour la résine R obtenues par balayage fréquentiel entre  $5.10^{-2}$  Hz et 10 Hz.

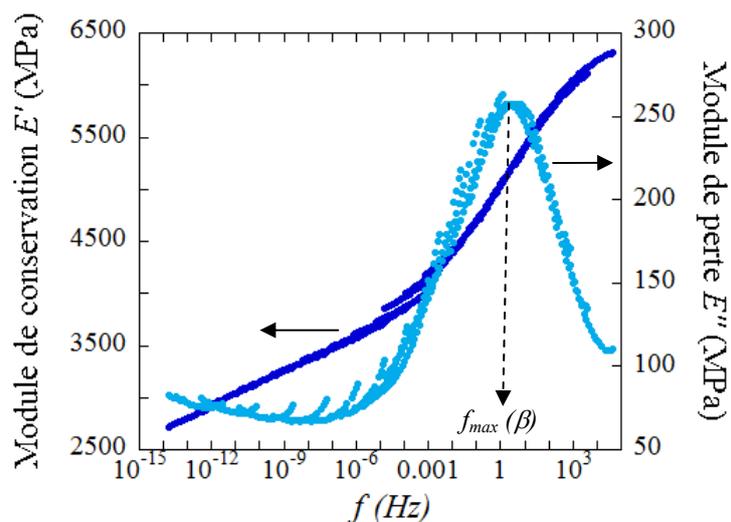


Figure 3.16. Courbes maîtresses des modules de conservation ( $E'$ ) et de perte ( $E''$ ) de la résine R ; la température de référence est  $-60^{\circ}\text{C}$ .

Il convient de mentionner que cette détermination de la fréquence associée au maximum de la relaxation  $\beta$ ,  $f_{max}(\beta)$ , suppose une conversion fixe, ce qui est acceptable dans nos conditions expérimentales vu que l'isotherme à  $60^{\circ}\text{C}$  est bien en deçà de la température de début de polymérisation observée vers ( $120^{\circ}\text{C}$ ), dans la limite de l'expérience. En effet, Vyazovkin et Sbirrazzuoli<sup>[59]</sup> ont montré que l'énergie d'activation de la relaxation  $\beta$  croît avec le degré de conversion du réseau.

### 3.3.4 Relaxation macroscopique de contrainte

Les tests de relaxation de contrainte permettent principalement d'évaluer les temps caractéristiques de relaxation des polymères au regard de leurs microstructures et de leurs histoires thermomécaniques. Le principe consiste à appliquer le plus rapidement possible une déformation  $\varepsilon_0$  à un échantillon donné et de suivre en fonction du temps la relaxation de contrainte résultante, à température fixe.

D'une manière générale, les processus de relaxation physique<sup>[60]</sup> peuvent être décrits par une exponentielle étirée dite fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), formulée de la sorte,

$$P(t) - P(\infty) = [P(0) - P(\infty)]. \exp \left[ -\left( \frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right] \quad (3.3)$$

où  $P(t)$  représente le paramètre physique évolutif et  $P(\infty)$  ce paramètre à l'équilibre.

Cette exponentielle fractionnelle implique l'existence d'un ensemble de sous-unités individuelles caractérisées par un temps de relaxation<sup>[61]</sup> tel que décrit dans le modèle de Maxwell généralisé.

Appliquée aux polymères, cette fonction KWW permet de décrire entre autres les relaxations de contrainte<sup>[14]</sup> et de module élastique<sup>[62]</sup>.

$$\sigma(t) = [\sigma(0) - \sigma(\infty)]. \exp \left[ -\left( \frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right] + \sigma(\infty) \quad (3.4)$$

avec  $\tau$ , le temps caractéristique de relaxation;  $\alpha$  est le paramètre non-exponentiel qui varie de 0 à 1 et qui est une constante du matériau<sup>[63]</sup>. Ce paramètre est inversement proportionnel à la largeur de la distribution des temps de relaxations. Pour  $\alpha = 1$ , on a un seul temps de relaxation, et les faibles valeurs de  $\alpha$  reflètent une forte coopérativité intermoléculaire renforcée par la présence des cristallites ou des points de réticulations<sup>[64]</sup>.  $\sigma(0)$  représente la contrainte initiale et  $\sigma(\infty)$  la contrainte à l'équilibre, valable uniquement pour les polymères réticulés.

Chang et al.<sup>[65]</sup> ont étudié le vieillissement physique du PMMA en traction uniaxiale ( $\varepsilon_0 = 0,2\%$ ) et à des écarts  $T_g - T$  allant de 7 à 37°C. Vleeshouvers et al.<sup>[66]</sup> d'une part et Lee et al.<sup>[67]</sup> d'autre part ont étudié en traction uniaxiale ( $\varepsilon_0 \approx 0,3\%$ ) le vieillissement physique de résines époxy-amine pour des écarts  $T_g - T$  et des durée de vieillissements de 5 à 30°C et 5 à 320 min respectivement. Les résultats de ces analyses, en accord au modèle KWW, sont regroupés à la figure 3.17 par une représentation des temps caractéristiques de relaxation en fonction de l'écart à la  $T_g$ .

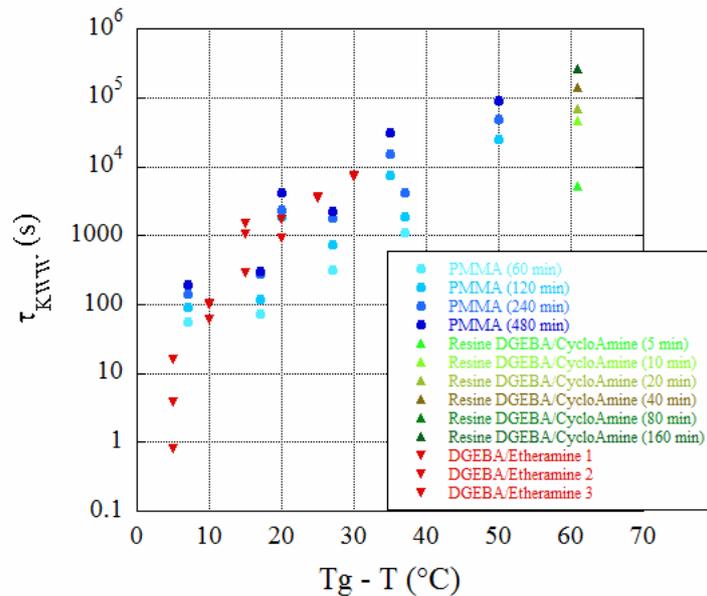


Figure 3.17. Variation des temps caractéristique de relaxation du modèle KWW en fonction de l'écart à la  $T_g$  à différentes durées de vieillissement des échantillons de PMMA<sup>[65]</sup> et de résines époxy-amine DGEBA/cycloamine<sup>[66]</sup> et DGEBA/Etheramine<sup>[67]</sup>.

De ces études de relaxation<sup>[65-67]</sup>, il en ressort principalement que les temps caractéristiques de relaxation  $\tau$  augmentent avec l'écart à la  $T_g$  pour un temps de vieillissement donné, de plus à un même écart à la  $T_g$  ces temps caractéristiques de relaxation croissent avec l'âge<sup>IV</sup> de l'échantillon. Signalons cependant que ces valeurs de temps caractéristiques de relaxation sont reliées au paramètre d'étirement  $\alpha$ , qui dans le cas du PMMA<sup>[65]</sup> diminue avec l'écart à la  $T_g$  passant de 0,48 à 0,23. Dans une tout autre description théorique, Lee et al.<sup>[66]</sup> ont établi que le temps  $t^*$  nécessaire pour atteindre l'équilibre structural<sup>V</sup> augmente avec la densité de réticulation pour une même différence  $T_g - T$ .

Forts de ces études, nous avons réalisé à  $T \sim 25^\circ\text{C}$  des essais de relaxation de contrainte en compression uniaxiale sur des cylindres de résine époxy-amine de rapport d'aspect diamètre/longueur  $\approx 4\text{mm}/5\text{mm}$ . Ces mesures ont été menées sur la micromachine mécanique Deben<sup>®</sup> à la vitesse de chargement maximale accessible ( $1,25\text{ mm/min}$  soit,  $\dot{\epsilon} \approx 4 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ ) et à un échantillonnage de 100 ms pour atteindre des taux de déformations  $\epsilon_0 \approx 2$  et 4%, ceci afin de balayer la gamme de déformations généralement appliquées durant nos expériences de suivi *in situ* AFM/DCDC de propagation lente de fissure (voir chapitre 4). Ainsi, en prélude aux essais de propagation lente de fissure où l'essentiel de la structure est en compression,

<sup>IV</sup> L'âge d'un échantillon (ou durée du vieillissement) est défini comme étant le temps écoulé entre le début de son refroidissement –à vitesse donnée– à partir d'une température  $T_0$  supérieure ou égale à la  $T_g$  et le moment de démarrage de l'essai de relaxation à la température  $T$  inférieure à la  $T_g$ ;

<sup>V</sup> L'équilibre structural est défini à partir du principe de superposition temps-vieillessement-température, au point d'intersection entre les régimes de vieillissement et de non-vieillessement (où le facteur de glissement ne dépend pas de l'âge de l'échantillon), dans la représentation Log-Log facteur de glissement horizontal en fonction du temps de vieillissement.

cette étude de relaxation de contrainte nous permet d'avoir des ordres de grandeurs des temps nécessaires pour atteindre l'équilibre structural après l'application d'un déplacement donné.

Les figures 3.18 représentent les courbes de relaxation de contrainte de nos différents matériaux pour des déformations imposées de 2 et de 4% sous un échantillonnage de 100 ms et pour une durée de 7 h.

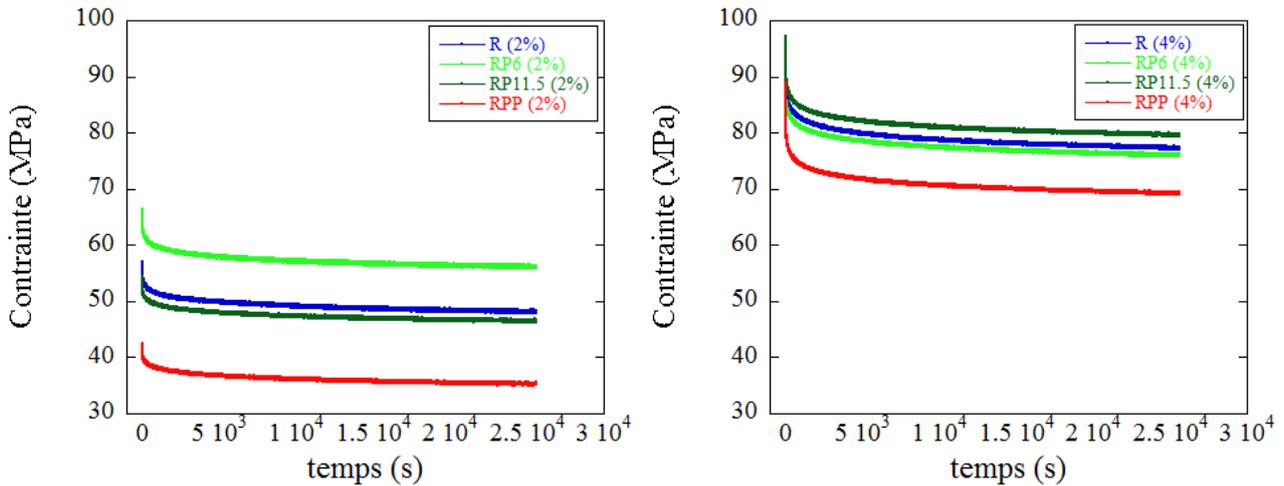
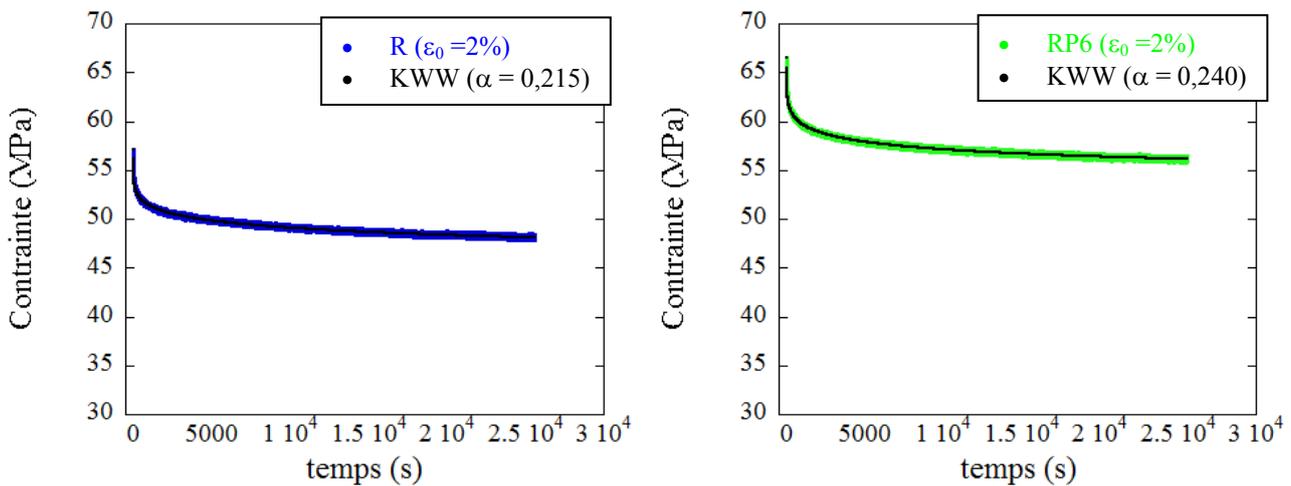


Figure 3.18. Courbes de relaxation de contrainte aux déformations imposées  $\epsilon_0$  égales à 2% (a) et 4% (b).

A partir des données de relaxation de contrainte, des modélisations KWW ont été exécutées en faisant varier dans un premier temps le paramètre d'étirement  $\alpha$  dans la plage des données de la littérature (0,15 à 0,5) afin d'obtenir des minima globaux par application de la méthode des moindres carrés, puis des affinements de convergence ont été effectués suivant le même principe afin d'obtenir les paramètres de simulation optimisés. Ces résultats sont représentés aux figure 3.19 et 3.20 pour les différentes formulations et à  $\epsilon_0 = 2\%$  et 4% respectivement.



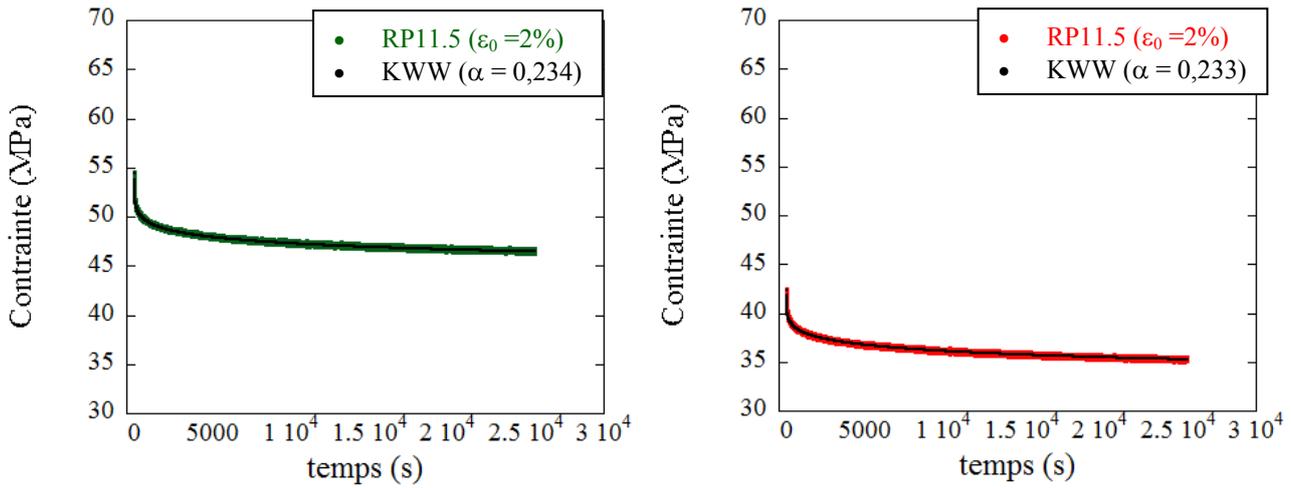


Figure 3.19. Modélisation KWW à paramètre d'étirement  $\alpha$  libre des données expérimentales de relaxation de contrainte en compression uniaxiale à la déformation imposée  $\varepsilon_0 = 2$ ,  $T \sim 25^\circ\text{C}$ .

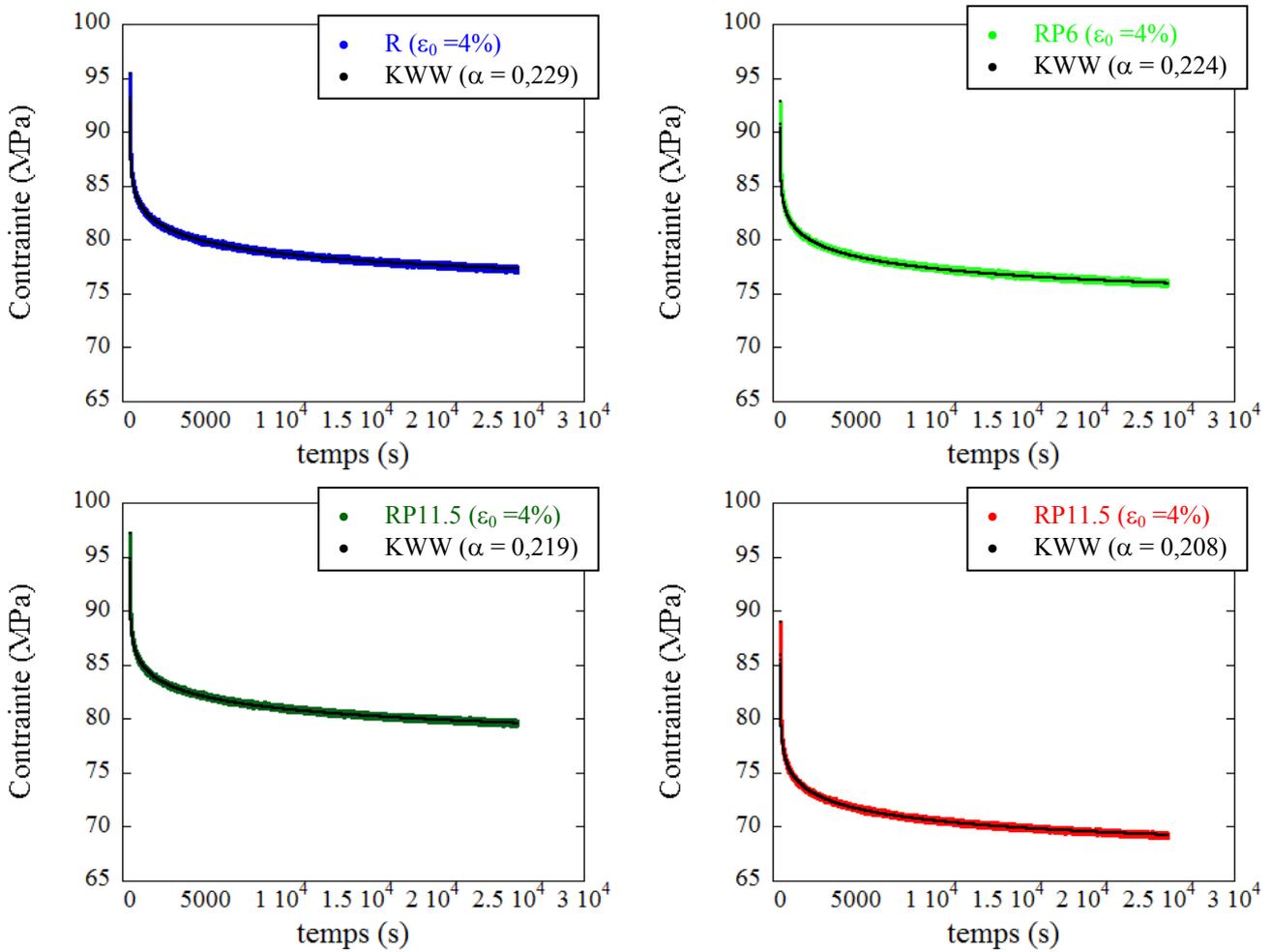


Figure 3.20. Modélisation KWW à paramètre d'étirement  $\alpha$  libre des données expérimentales de relaxation de contrainte en compression uniaxiale à la déformation imposée  $\varepsilon_0 = 4\%$ ,  $T \sim 25^\circ\text{C}$ .

Dans ces régimes de viscoélasticité non-linéaire, on constate qu'à la deuxième décimale près le paramètre d'étirement est sensiblement constant quelle que soit la formulation et l'amplitude de déformation imposée, on a donc opté pour la suite d'imposer la valeur moyenne  $\alpha = (0,226 \pm 0,01)$  et d'extraire dans les limites du modèle KWW des temps caractéristiques moyens  $\tau_{KWW}$ , ces résultats sont consignés dans les tableaux 3.6 et 3.7 ci-après. De ces tableaux, il ressort que les temps caractéristiques  $\tau_{KWW}$  diminuent lorsqu'augmente l'amplitude de déformation  $\varepsilon_0$ , soit sensiblement une décade lorsque double la déformation imposée.

$\varepsilon_0 = 2\%$	$\sigma(0)$ (MPa)	$\sigma(\infty)$ (MPa)	$\tau_{KWW}$ (s)
R	57	44	$14168 \pm 2533$
RP6	67	53	$4835 \pm 728$
RP11.5	55	43	$8256 \pm 1521$
RPP	49	36	$9044 \pm 1921$

Tableau 3.6. Données de relaxation de contrainte à  $\varepsilon_0 = 2\%$  et  $\alpha = 0.226$  fixe.  $\sigma(0)$  et  $\sigma(\infty)$  sont respectivement la contrainte initiale et à l'équilibre.  $\tau_{KWW}$  est le temps caractéristique de relaxation du modèle KWW

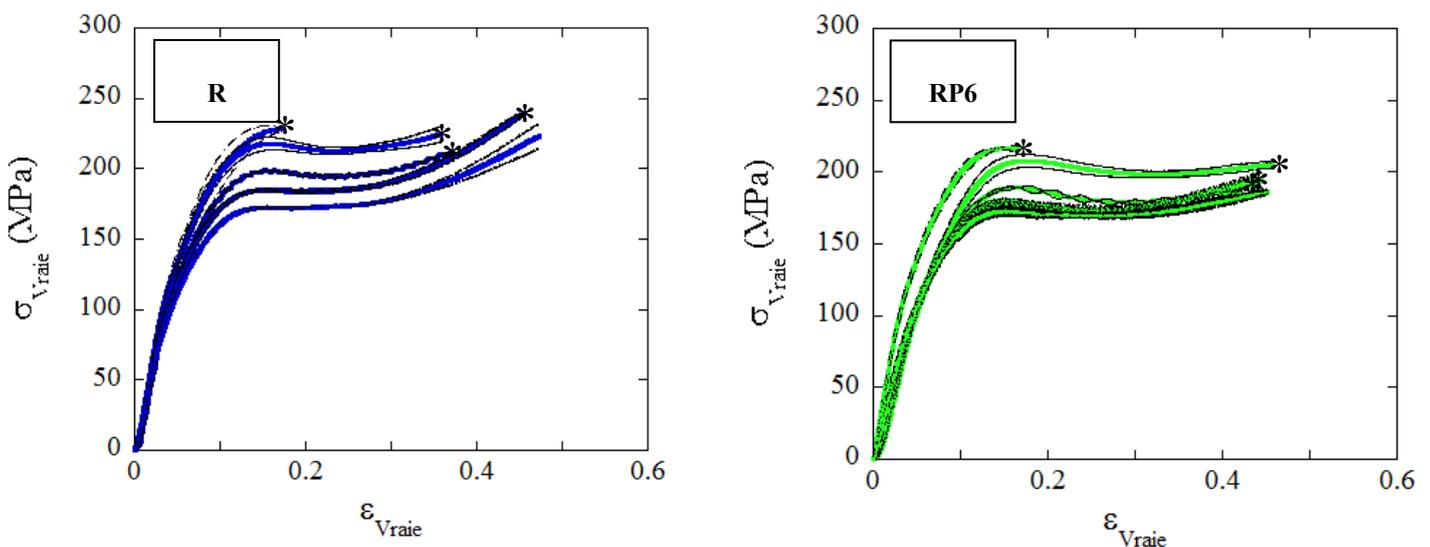
$\varepsilon_0 = 4\%$	$\sigma(0)$ (MPa)	$\sigma(\infty)$ (MPa)	$\tau_{KWW}$ (s)
R	95	74	$1490 \pm 159$
RP6	93	73	$1840 \pm 201$
RP11.5	97	77	$1300 \pm 135$
RPP	89	67	$775 \pm 90$

Tableau 3.7. Données de relaxation de contrainte à  $\varepsilon_0 = 4\%$  et  $\alpha = 0.226$  fixe.  $\sigma(0)$  et  $\sigma(\infty)$  sont respectivement la contrainte initiale et à l'équilibre.  $\tau_{KWW}$  est le temps caractéristique de relaxation du modèle KWW.

### 3.3.5 Compression uniaxiale

A la température ambiante, les thermodurcissables rompent de façon fragile en traction<sup>[68-71]</sup>. Ce comportement typique du matériau vitreux est couramment associé à la présence de défauts de taille critique qui concentrent localement les contraintes<sup>[72-75]</sup>, et à l'absence de mouvements moléculaires susceptibles d'accommoder des déformations de grande amplitude à température ambiante<sup>[76]</sup>. En outre, il est établi<sup>[12, 49]</sup> que le module de Young à température ambiante est d'autant plus faible que l'amplitude spectrale de la relaxation  $\beta$  est importante. En compression uniaxiale, la densification des matériaux permet d'atteindre le seuil de plasticité, voire le régime de rhéodurcissement. De plus, aucune instabilité ne se produit avant le seuil de plasticité.

La figure 3.21 représente les courbes contraintes-déformations vraies à température ambiante de l'ensemble des matrices à morphologie complexe, obtenues dans les mêmes conditions que pour le PMMA et la résine stœchiométrique DGEBA-IPD. Le passage en valeurs vraies a également été fait sous hypothèse de déformation isochore avec un coefficient de Poisson  $\nu = 0,35$  extrait des travaux de Kinloch et al.<sup>[77]</sup> et de Martinez et al.<sup>[42]</sup> respectivement relatifs aux mélanges TGAP/DGEBF/DDS renforcés par un copolymère de polyéthersulfone et aux mélanges DGEBA/DDM renforcés par du polysulfone. De même, une incertitude relative moyenne d'environ 13% a été observée entre la déformation vraie calculée à partir des images *in situ* par caméra optique et celle déduite de la mesure du capteur de déplacement. Dans ces conditions, on remarque principalement à la figure 3.21 que les courbes contrainte-déformation du mélange RPP dans la gamme de vitesse de déformation considérée se distinguent de celles des autres matériaux, car la rupture intervient sensiblement à la même déformation et ce quelque soit la vitesse de déformation. Ainsi, la déformation à rupture serait pour le mélange RPP moins sensible à la vitesse de déformation. Une hypothèse tangible pourrait être la fragilité de l'interface PA6 et matrice époxy-amine (contenant du PES), mais une étude approfondie n'a pas été menée.



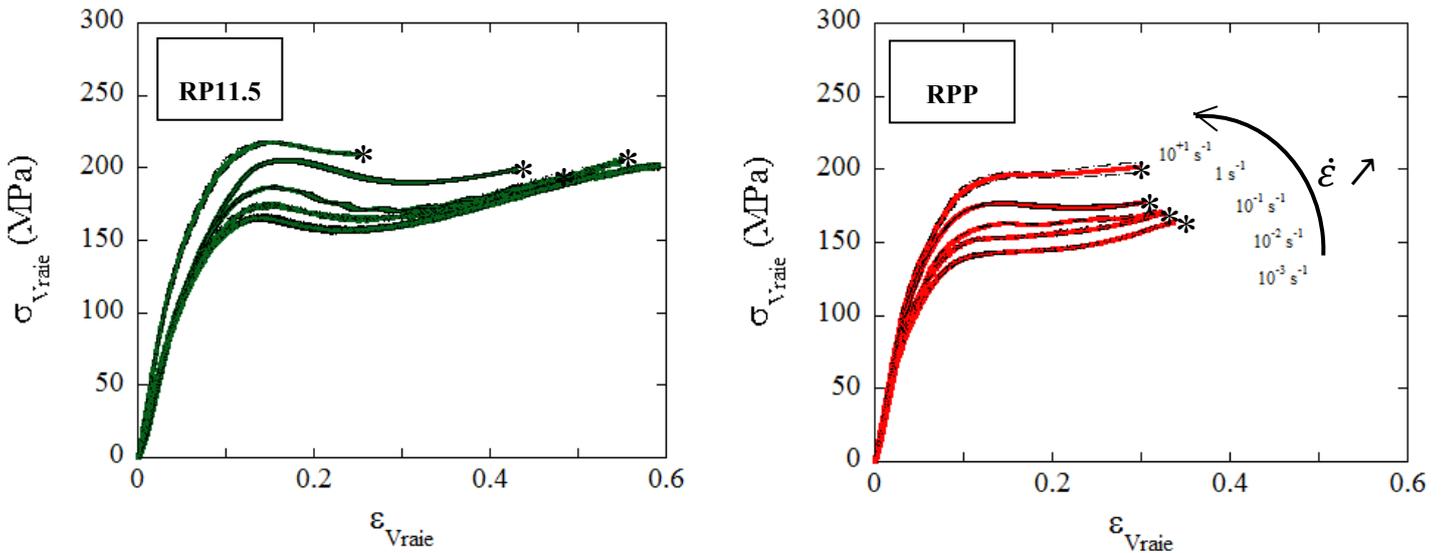


Figure 3.21 Effets de la vitesse de déformation ( $\dot{\epsilon} = 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 10^0, 10^{+1} \text{ s}^{-1}$ ) sur les lois de comportement en compression uniaxiale des matrices époxy-amine à morphologie complexe à  $T \approx (23 \pm 2) \text{ °C}$ . Les astérisques indiquent les points de rupture, les autres essais ont été interrompus à l'apparition de l'effet tonneau.

La figure 3.22 compare le comportement mécanique des différents mélanges aux vitesses de déformation extrêmes. A  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , la formulation RP11.5 se caractérise par un adoucissement plastique marqué, mais on ne peut rien dire sur les déformations à rupture du fait d'une instabilité structurale. Par contre à  $10^{+1} \text{ s}^{-1}$ , les mélanges R et RP6 se caractérisent par une rupture semi-fragile car on se situe au-delà de la fréquence maximale de la relaxation  $\beta^{[78]}$  ( $f_{\text{max}}(\beta) \sim 1 \text{ Hz}$ , cf. section 3.3.3.2), la phase thermoplastique ne s'exprimant pas dans RP6. Quant aux mélanges RP11.5 et RPP, ils donnent lieu à un écoulement plastique mais rompent à des déformations plus faibles.

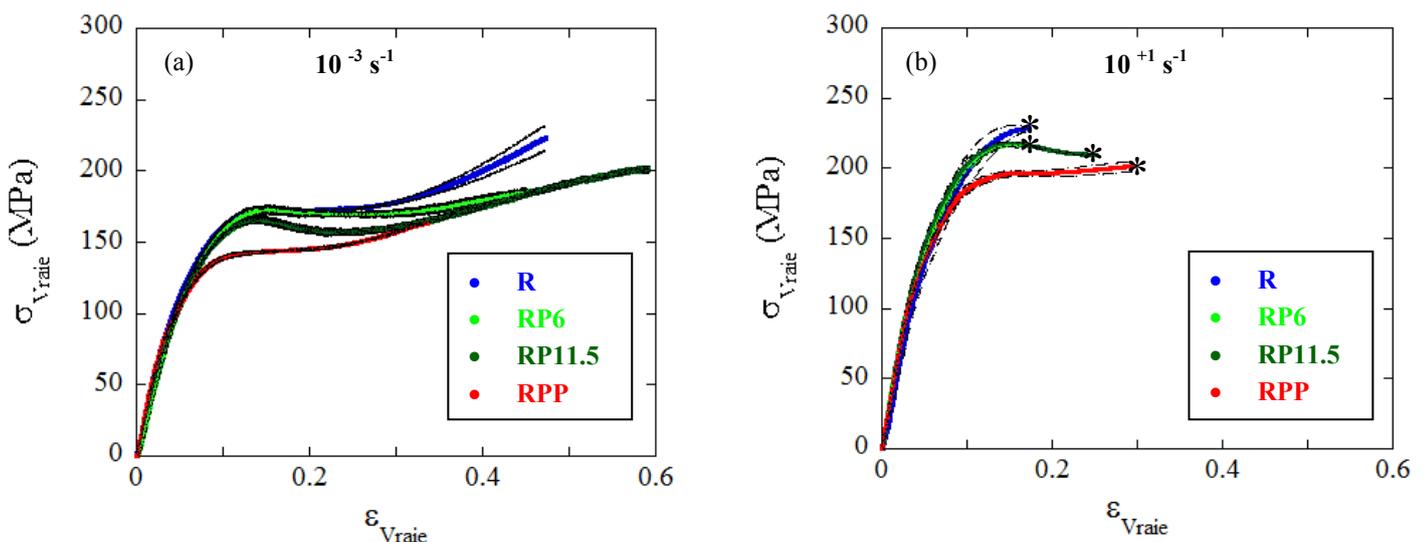


Figure 3.22. Effets de l'addition de thermoplastiques sur le comportement en compression uniaxiale des matrices époxy-amine aux vitesses de déformation extrêmes à  $(23 \pm 2) \text{ °C}$  : (a)  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et (b)  $\dot{\epsilon} = 10^{+1} \text{ s}^{-1}$ . Les astérisques indiquent les points de rupture, les autres essais ont été interrompus à l'apparition de l'effet tonneau.

Le tableau 3.8 regroupe les valeurs de modules élastiques déterminés à  $1 \text{ s}^{-1}$  pour l'ensemble des mélanges. Ces valeurs sont accordées aux modules d'Young déterminés à partir des isochrones de DMA à 1 Hz et à  $23^\circ\text{C}$ .

Matériaux	R	RP6	RP11.5	RPP
E (MPa)	$3452 \pm 211$	$3100 \pm 190$	$2925 \pm 179$	$3760 \pm 230$

Tableau 3.8. Valeurs moyennes de modules d'Young des différents mélanges thermodurcissable/thermoplastique à  $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$  à  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$

Les contraintes et les déformations au seuil de plasticité ont été obtenues à partir de la méthode des tangentes appliquée pour la résine DGEBA-IPD, l'ensemble de ces valeurs sont consignées dans les tableaux 3.9-10. On observe au tableau 3.10 qu'à une vitesse de déformation donnée, la contrainte au seuil de plasticité diminue avec l'ajout de PES, puis de PA6, ce qui souligne leur caractère plastifiant et cela est de plus cohérent avec une diminution de la densité de réticulation<sup>[76]</sup>. Toutefois, ces comparaisons reflètent principalement la différence à la température de transition vitreuse de ces systèmes. La plasticité des polymères étant reliée à la mobilité moléculaire, par comparaison des systèmes époxy-amine aliphatiques et aromatiques à un même écart à la Tg, soit à une même activation thermique, Rana et al.<sup>[79]</sup> ont montré pour chaque série que la contrainte au seuil de plasticité est d'autant plus élevée que la densité de réticulation est faible.

		$10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1 \text{ s}^{-1}$	$10^{+1} \text{ s}^{-1}$
$\epsilon_y$ (%)	R	6	7	7	8	8
	RP6	7	8	8	10	5
	RP11.5	6	7	7	8	9
	RPP	3	4	4	5	5

Tableau 3.9 Variations des déformations au seuil de plasticité  $\epsilon_y$  en fonction de la vitesse de déformation à  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$

		$10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1 \text{ s}^{-1}$	$10^{+1} \text{ s}^{-1}$
$\sigma_y$ (MPa)	R	$172 \pm 0,5$	$184 \pm 1$	$203 \pm 1$	$222 \pm 0,5$	$234 \pm 4$
	RP6	$172 \pm 3$	$179 \pm 1$	$194 \pm 1$	$208 \pm 5$	$220 \pm 1$
	RP11.5	$166 \pm 1$	$176 \pm 0,1$	$185 \pm 0,1$	$200 \pm 2$	$217 \pm 1$
	RPP	$146 \pm 2$	$153 \pm 1$	$163 \pm 0,1$	$176 \pm 1$	$193 \pm 2$

Tableau 3.10 Variations des contraintes au seuil de plasticité  $\sigma_y$  en fonction de la vitesse de déformation à  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$

### 3.3.6 Sensibilité à la vitesse de déformation

Le modèle de Ree-Eyring est couramment utilisé pour rendre compte de la dépendance du seuil de plasticité des polymères à la vitesse de déformation et à la température<sup>[80-85]</sup>. Dans ce modèle, la déformation plastique des polymères, assimilée à un mouvement de segments de chaîne de polymère d'un site à un autre, nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie  $\Delta G_a$  dépendant de la température et de la contrainte appliquée. L'application d'une contrainte  $\sigma$  dans le sens du mouvement Arrhénien des segments de chaîne amoindrit la barrière énergétique d'un facteur  $V_a\sigma$ , où  $V_a$  désigne le volume d'activation. L'expression analytique du modèle de Ree-Eyring est définie à l'équation 3.5

$$\frac{\sigma_y}{T} = \frac{2.3k_B}{V_a} \log \frac{\dot{\epsilon}}{C} + \frac{\Delta G_a}{V_a T} \quad (3.5)$$

avec,  $\sigma_y$  la contrainte au seuil de plasticité,  $T$  la température absolue,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $C$  une constante donnée. De la relation 3.5, on peut déduire que la contrainte au seuil de plasticité est d'autant plus sensible à la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  que le volume d'activation  $V_a$  est faible. La figure 3.23 représente l'application du modèle de Ree-Eyring à l'ensemble des matériaux de l'étude, à partir des données des tableaux 3.3 et 3.10. Les valeurs de volume d'activation  $V_a$  (nm<sup>3</sup>) déterminées sont consignées dans le tableau 3.11.

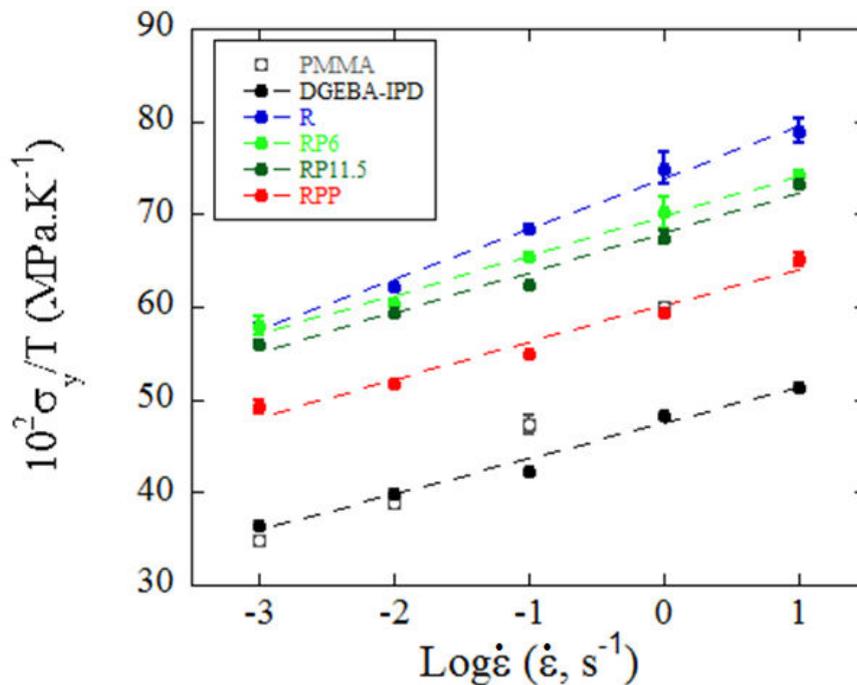


Figure 3.23. Variations de la contrainte au seuil de plasticité réduite ( $\sigma_y/T$ ) en fonction de la vitesse de déformation ( $\dot{\epsilon}$ ).  $T \approx 296,15$  K. La dépendance des résines époxy-amine se traduit par une seule droite dans la gamme de vitesse de déformation (s<sup>-1</sup>) considérée, alors que le PMMA présente une rupture de pente à  $10^{-2}$  s<sup>-1</sup>.

	PMMA	DGEBA-IPD	R	RP6	RP11.5	RPP
Va (nm <sup>3</sup> )	0,29	0,83	0,58	0,75	0,75	0,80

Tableau 3.11. Volumes d'activation Va (nm<sup>3</sup>) des matériaux de l'étude.

Lorsqu'on s'intéresse essentiellement aux résines époxy-amine, on constate qu'à température ambiante et dans la gamme de vitesse de déformation considérée, tous les points sont bien décrits par une seule droite, traduisant l'activation d'un seul type de mouvement moléculaire, en l'occurrence les relaxations de type  $\beta$  comme observé dans les études de DMA. Les volumes d'activation des résines étudiés sont d'autant plus importants que l'écart à la Tg diminue. Des observations similaires ont été faites par Berthoud et al.<sup>[11]</sup> à partir d'un paramètre de sensibilité  $m(\varepsilon, T)$ , défini par la pente de la variation log-log de la contrainte au seuil de plasticité avec la vitesse de déformation, qui augmente avec l'écart à la Tg. Ainsi, pour le cas des composites thermodurcissable/thermoplastique l'addition de PES puis du PA6, permet de diminuer la sensibilité du seuil de plasticité à la vitesse de déformation.

Pour le PMMA, la variation de la contrainte au seuil de plasticité réduite en fonction de la vitesse de déformation montre une rupture de pente à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  en allant vers les hautes vitesses de déformation, ce qui suggère une activation de mouvements moléculaires de type  $\beta$ <sup>[48]</sup>, le volume d'activation déterminé dans la partie haute vitesse de déformation est de l'ordre de  $0,29 \text{ nm}^3$  en bon accord avec la littérature<sup>[48]</sup>.

### 3.3.7 Essais de rupture *SENB* et fractographie *post mortem*

Les essais de rupture ont été réalisés en géométrie *Single Edge Notched Bending* (SENB), à  $(23 \pm 0,8) \text{ }^\circ\text{C}$ , et à une vitesse de sollicitation égale à  $0,5 \text{ mm/s}$ . L'étude a porté essentiellement sur les matériaux RP11.5 et RPP.

Les calculs de la ténacité à rupture  $K_{Ic}$  donnent respectivement  $(0,96 \pm 0,01) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour le mélange RP11.5 et  $(1,33 \pm 0,18) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour le mélange RPP, soit un renforcement d'environ 39% par une addition massique de 12% de PA6. Ces résultats sont représentés à la figure 3.24.

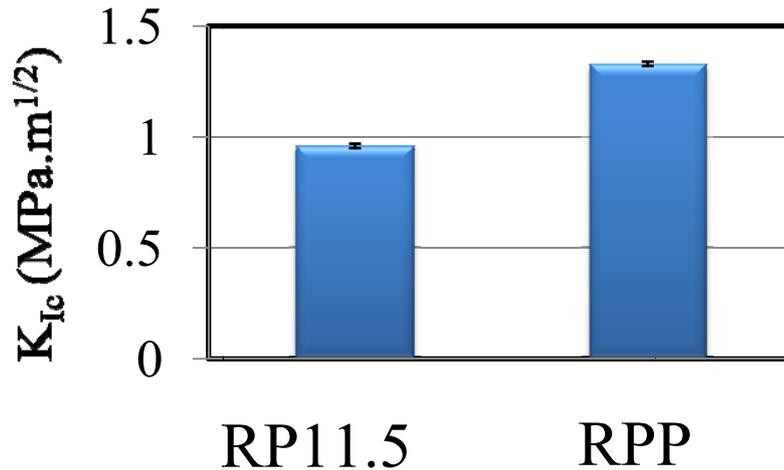


Figure 3.24. Ténacité à rupture des mélanges RP11.5 et RPP évalués en géométrie *SENB* à  $(23 \pm 0,8)$  °C et à une vitesse de sollicitation égale à 0,5 mm/s en accord avec la norme ISO 13596-2000.

Les analyses MEB des surfaces de rupture *post mortem* du mélange RP11.5 (figure 3.25) montrent une surface rugueuse sans caractéristiques particulières. Cependant, la fractographie du mélange RPP représenté à la figure 3.26 révèle un clivage des nodules de PA6 caractérisé par des micro-fibrilles orientés perpendiculairement à la direction de propagation de fissure, ce qui suggère un renforcement de type *crack-bridging*, avec déformation plastique en traction des granules de PA6. Un tel endommagement en traction est en effet compatible avec le PA6 en température ambiante, comme le montre la figure 3.24<sup>[86]</sup>. Ce mode d'endommagement offre un renfort supplémentaire à la matrice à morphologie complexe par un maintien ponctuel de la cohésion entre les lèvres de la fissure.

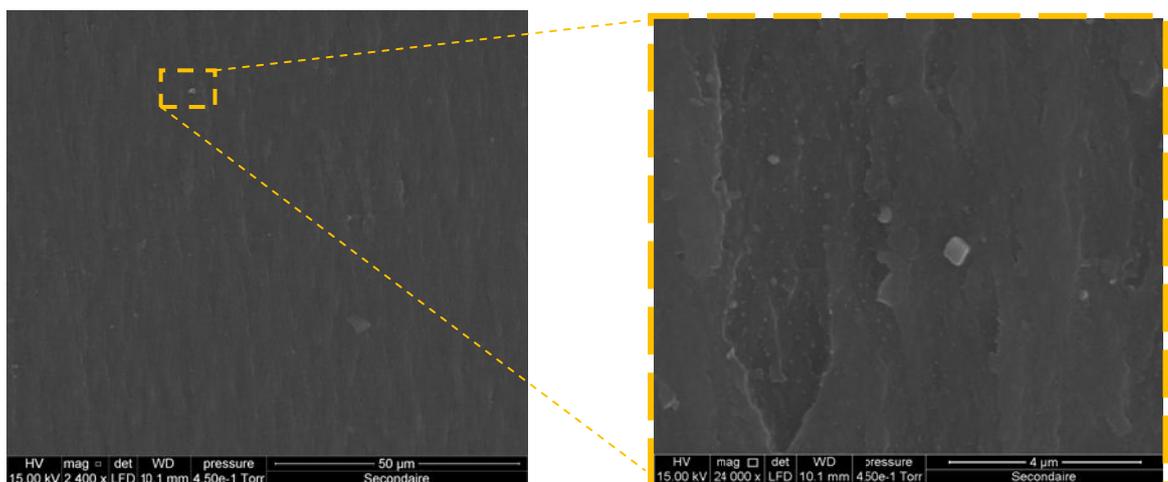


Figure 3.25. Observation MEB de la surface de rupture *post mortem* d'un échantillon RP11.5: mise en évidence de domaines rugueux

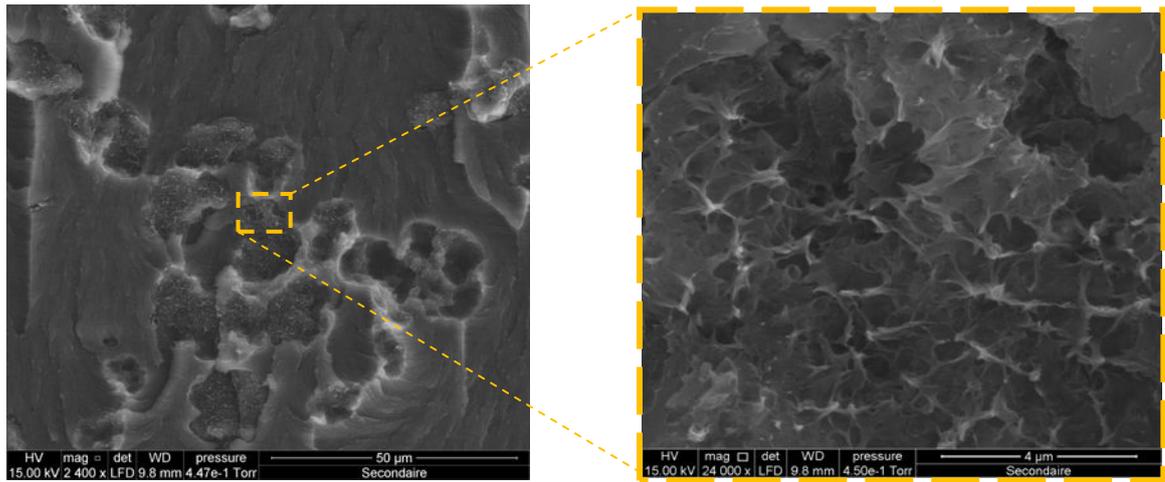


Figure 3.26. Observation MEB de la surface de rupture *post mortem* d'un échantillon RPP : mise en évidence d'une rupture ductile des nodules de PA6. Les fibrilles sont orientées perpendiculairement à la direction de propagation de la fissure.

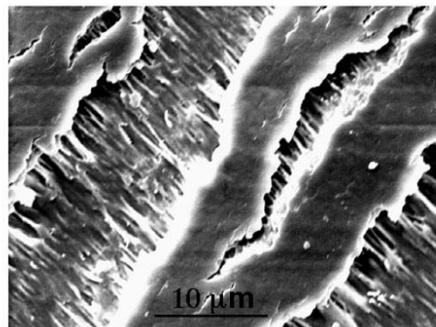


Figure 3.27: Observation MEB de l'endommagement d'un polyamide 6 (PA6) sollicité en traction à 25°C et à une vitesse de déformation égale à  $3.47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . L'axe de sollicitation est perpendiculaire à la direction des microfissures. D'après Ferreiro et al.<sup>[86]</sup>.

### 3.4 Conclusion

Les températures de transition vitreuse des matrices à morphologie complexe sont d'environ 50°C plus grandes que celle de la résine époxy-amine stœchiométrique DGEBA-IPD, cette dernière étant supérieure d'environ 50°C à celle du thermoplastique PMMA. Ces différences de températures de transition vitreuse par rapport à l'ambient implique des activations thermiques différentes et donc une différence relative de mobilité moléculaire.

Les matrices époxy-amine à morphologie complexe présentent une morphologie particulière traduite par une nano-séparation de phases de PES au sein d'une matrice riche en époxy-amine. Les particules de PA6 restent immiscibles dans la formulation complète avec sensiblement la même granulométrie qu'à l'état pur.

Les modules d'Young à température ambiante déterminés par analyse mécanique dynamique concordent relativement bien à ceux évalués en déformation plane en compression uniaxiale pour l'ensemble des matériaux. Ces valeurs sont utilisées dans le chapitre 4 pour la détermination du facteur d'intensité de contrainte sur des échantillons vitreux sollicités en géométrie *Double Cleavage Drilled Compression* (DCDC).

Les différences de rigidité des matrices à morphologie complexe se traduisent également par des contraintes au seuil de plasticité plus élevées. Pour l'ensemble des résines époxy-amine, la sensibilité du seuil de plasticité à la vitesse de déformation, déduite des valeurs de volumes d'activation, est d'autant plus accrue que l'écart à la température de transition vitreuse est important.

Les essais de rupture à température ambiante en géométrie *Single Edge Notched Bending* couplés à une fractographie *post mortem* des surfaces de rupture ont montré une augmentation d'environ 39% de la ténacité à rupture du mélange RPP vis-à-vis du mélange RP11.5, cela a été justifié par un renforcement de type *crack-bridging* avec déformation plastique des granules de PA6.

### 3.5 Bibliographie

- [1] R. Mezzenga and J. a. E. Månson, "Thermo-mechanical properties of hyperbranched polymer modified epoxies," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, pp. 4883–4891, 2001.
- [2] J. F. Gerard, J. Galy, J. P. Pascault, S. Cukierman, and J. L. Halary, "Viscoelastic response of model epoxy networks in the glass transition region," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, pp. 615–621, 1991.
- [3] X. Wang and W. Zhou, "Glass Transition of Microtome-Sliced Thin Films," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 6747–6750, 2002.
- [4] P. N. Patil, S. K. Rath, S. K. Sharma, K. Sudarshan, P. Maheshwari, M. Patri, S. Praveen, P. Khandelwal, and P. K. Pujari, "Free volumes and structural relaxations in diglycidyl ether of bisphenol-A based epoxy-polyether amine networks," *Soft Matter*, vol. 9, pp. 3589–3599, 2013.
- [5] H. G. H. van Melick, L. E. Govaert, and H. E. H. Meijer, "On the origin of strain hardening in glassy polymers," *Polymer*, vol. 44, pp. 2493–2502, 2003.
- [6] A. M. Donald and E. J. Kramer, "Effect of molecular entanglements on craze microstructure in glassy polymers," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 20, pp. 899–909, 1982.
- [7] E. J. Kramer and L. L. Berger, "Fundamental processes of craze growth and fracture," in *Crazing in Polymers Vol. 2*, H.-H. Kausch, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1990, pp. 1–68.

- [8] P. Tordjeman, J. L. Halary, L. Monnerie, and A. M. Donald, "On the role of entanglements in the embrittlement of poly(methyl methacrylate) based random copolymers," *Polymer*, vol. 36, pp. 1627–1633, 1995.
- [9] X. Ma, J. A. Sauer, and M. Hara, "Poly(methyl methacrylate) Based Ionomers. 1. Dynamic Mechanical Properties and Morphology," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 3953–3962, 1995.
- [10] L. Monnerie, J. L. Halary, and H.-H. Kausch, "Deformation, Yield and Fracture of Amorphous Polymers: Relation to the Secondary Transitions," in *Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers I*, H.-H. Kausch, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 2005, pp. 215–372.
- [11] P. Berthoud, C. G'Sell, and J.-M. Hiver, "Elastic-plastic indentation creep of glassy poly(methyl methacrylate) and polystyrene: characterization using uniaxial compression and indentation tests," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 32, p. 2923, 1999.
- [12] F. G. Garcia, B. G. Soares, V. J. R. R. Pita, R. Sánchez, and J. Rieumont, "Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, pp. 2047–2055, 2007.
- [13] E. S.-W. Kong, "Physical aging in epoxy matrices and composites," in *Epoxy Resins and Composites IV*, K. Dušek, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 125–171.
- [14] C. G.'Sell and G. B. McKenna, "Influence of physical ageing on the yield response of model DGEBA/poly(propylene oxide) epoxy glasses," *Polymer*, vol. 33, pp. 2103–2113, 1992.
- [15] E. M. Arruda, M. C. Boyce, and R. Jayachandran, "Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers," *Mech. Mater.*, vol. 19, pp. 193–212, 1995.
- [16] C. P. Buckley, P. J. Dooling, J. Harding, and C. Ruiz, "Deformation of thermosetting resins at impact rates of strain. Part 2: constitutive model with rejuvenation," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 52, pp. 2355–2377, 2004.
- [17] R. A. Gledhill and A. J. Kinloch, "Failure criterion for the fracture of structural adhesive joints," *Polymer*, vol. 17, pp. 727–731, 1976.
- [18] A. J. MacKinnon, S. D. Jenkins, P. T. McGrail, and R. A. Pethrick, "A dielectric, mechanical, rheological and electron microscopy study of cure and properties of a thermoplastic-modified epoxy resin," *Macromolecules*, vol. 25, pp. 3492–3499, 1992.
- [19] A. J. Mackinnon, S. D. Jenkins, P. T. Mcgrail, and R. A. Pethrick, "Cure and physical properties of thermoplastic modified epoxy resins based on polyethersulfone," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 58, pp. 2345–2355, 1995.
- [20] K. Mimura, H. Ito, and H. Fujioka, "Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins," *Polymer*, vol. 41, pp. 4451–4459, 2000.
- [21] C. B. Bucknall, C. M. Gomez, and I. Quintard, "Phase separation from solutions of poly(ether sulfone) in epoxy resins," *Polymer*, vol. 35, pp. 353–359, 1994.

- [22] T. H. Yoon, D. B. Priddy, G. D. Lyle, and J. E. McGrath, “Mechanical and morphological investigations of reactive polysulfone toughened epoxy networks,” *Macromol. Symp.*, vol. 98, pp. 673–686, 1995.
- [23] K.-H. Illers, “Polymorphie, kristallinität und schmelzwärme von poly( $\epsilon$ -caprolactam), 2. Kalorimetrische untersuchungen,” *Makromol. Chem.*, vol. 179, pp. 497–507, 1978.
- [24] C. Zhao, G. Hu, R. Justice, D. W. Schaefer, S. Zhang, M. Yang, and C. C. Han, “Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization,” *Polymer*, vol. 46, pp. 5125–5132, 2005.
- [25] M. Yuan and L.-S. Turng, “Microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded polyamide-6 nanocomposites,” *Polymer*, vol. 46, pp. 7273–7292, 2005.
- [26] K. Hedicke, H. Wittich, C. Mehler, F. Gruber, and V. Altstädt, “Crystallisation behaviour of Polyamide-6 and Polyamide-66 nanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, pp. 571–575, 2006.
- [27] T. D. Fornes and D. R. Paul, “Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites,” *Polymer*, vol. 44, pp. 3945–3961, 2003.
- [28] R. J. Varley, J. H. Hodgkin, D. G. Hawthorne, and G. P. Simon, “Toughening of a trifunctional epoxy system. II. Thermal characterization of epoxy/amine cure,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 60, pp. 2251–2263, 1996.
- [29] J. M. Hutchinson, F. Shiravand, Y. Calventus, and I. Fraga, “Isothermal and non-isothermal cure of a tri-functional epoxy resin (TGAP): A stochastic TMDSC study,” *Thermochim. Acta*, vol. 529, pp. 14–21, 2012.
- [30] S. Paz-Abuin, M. P. Pellin, M. Paz-Pazos, and A. Lopez-Quintela, “Influence of the reactivity of amine hydrogens and the evaporation of monomers on the cure kinetics of epoxy-amine: kinetic questions,” *Polymer*, vol. 38, pp. 3795–3804, 1997.
- [31] J. P. Eloundou, “Étude diélectrique de systèmes époxy-amine. 2. Cinétique chimique et conductivité,” *Eur. Polym. J.*, vol. 35, pp. 1481–1489, 1999.
- [32] L. Bonnaud, J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Q. Zhao, and D. M. Jia, “Effect of reinforcing glass fibers on morphology and properties of thermoplastic modified epoxy-aromatic diamine matrix,” *Polym. Compos.*, vol. 25, pp. 368–374, 2004.
- [33] D. Santiago, X. Fernández-Francos, X. Ramis, J. M. Salla, and M. Sangermano, “Comparative curing kinetics and thermal–mechanical properties of DGEBA thermosets cured with a hyperbranched poly(ethyleneimine) and an aliphatic triamine,” *Thermochim. Acta*, vol. 526, pp. 9–21, 2011.
- [34] H. Beneš, J. Dupuy, V. Lutz, F. Lortie, J. Duchet-Rumeau, and J.-F. Gérard, “Synergetic catalytic effect of carbon nanotubes and polyethersulfone on polymerization of glassy epoxy-based systems – isothermal kinetic modelling,” *Thermochim. Acta*, vol. 590, pp. 107–115, 2014.
- [35] M. Morell, X. Ramis, F. Ferrando, and À. Serra, “Effect of polymer topology on the curing process and mechanical characteristics of epoxy thermosets modified with linear or multiarm star poly( $\epsilon$ -caprolactone),” *Polymer*, vol. 52, pp. 4694–4702, 2011.

- [36] F. X. Perrin, T. M. H. Nguyen, and J. L. Vernet, "Chemico-diffusion kinetics and TTT cure diagrams of DGEBA–DGEBF/amine resins cured with phenol catalysts," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, pp. 5107–5120, 2007.
- [37] Y. G. Won, J. Galy, J. P. Pascault, and J. Verdu, "Volumetric properties of epoxy networks cured by cycloaliphatic mono- and diamines," *Polymer*, vol. 32, pp. 79–83, 1991.
- [38] M. Chrysanthos, J. Galy, and J.-P. Pascault, "Influence of the Bio-Based Epoxy Prepolymer Structure on Network Properties," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 298, pp. 1209–1219, 2013.
- [39] C. L. Sherman, R. C. Zeigler, N. E. Verghese, and M. J. Marks, "Structure–property relationships of controlled epoxy networks with quantified levels of excess epoxy etherification," *Polymer*, vol. 49, pp. 1164–1172, 2008.
- [40] B.-G. Min, Z. H. Stachurski, J. H. Hodgkin, and G. R. Heath, "Quantitative analysis of the cure reaction of DGEBA/DDS epoxy resins without and with thermoplastic polysulfone modifier using near infra-red spectroscopy," *Polymer*, vol. 34, pp. 3620–3627, 1993.
- [41] B. Fernández, M. A. Corcuera, C. Marieta, and I. Mondragon, "Rheokinetic variations during curing of a tetrafunctional epoxy resin modified with two thermoplastics," *Eur. Polym. J.*, vol. 37, pp. 1863–1869, 2001.
- [42] I. Martinez, M. D. Martin, A. Eceiza, P. Oyanguren, and I. Mondragon, "Phase separation in polysulfone-modified epoxy mixtures. Relationships between curing conditions, morphology and ultimate behavior," *Polymer*, vol. 41, pp. 1027–1035, 2000.
- [43] R. A. Pethrick, E. A. Hollins, I. McEwan, A. J. MacKinnon, D. Hayward, L. A. Cannon, S. D. Jenkins, and P. T. McGrail, "Dielectric, Mechanical and Structural, and Water Absorption Properties of a Thermoplastic-Modified Epoxy Resin: Poly(ether sulfone)–Amine Cured Epoxy Resin," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 5208–5214, 1996.
- [44] K. Mimura, H. Ito, and H. Fujioka, "Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins," *Polymer*, vol. 41, pp. 4451–4459, 2000.
- [45] B. Fernández, A. Arbelaiz, E. Diaz, and I. Mondragon, "Influence of polyethersulfone modification of a tetrafunctional epoxy matrix on the fracture behavior of composite laminates based on woven carbon fibers," *Polym. Compos.*, vol. 25, pp. 480–488, 2004.
- [46] L. Laiarinandrasana, Y. Fu, and J. L. Halary, "Toughness improvement of epoxy networks by nanophase-separating antiplasticizers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 123, pp. 3437–3447, 2012.
- [47] R. S. Raghava, "Role of matrix-particle interface adhesion on fracture toughness of dual phase epoxy-polyethersulfone blend," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 25, pp. 1017–1031, 1987.
- [48] J. L. Halary, F. Laupretre, and L. Monnerie, *Polymer Materials: Macroscopic Properties and Molecular Interpretations*. John Wiley & Sons, 2011.

- [49] A. C. Grillet, J. Galy, J.-F. Gérard, and J.-P. Pascault, "Mechanical and viscoelastic properties of epoxy networks cured with aromatic diamines," *Polymer*, vol. 32, pp. 1885–1891, 1991.
- [50] W. Jenninger, J. E. K. Schawe, and I. Alig, "Calorimetric studies of isothermal curing of phase separating epoxy networks," *Polymer*, vol. 41, pp. 1577–1588, 2000.
- [51] K. Mimura, H. Ito, and H. Fujioka, "Toughening of epoxy resin modified with in situ polymerized thermoplastic polymers," *Polymer*, vol. 42, pp. 9223–9233, 2001.
- [52] K. Mimura and H. Ito, "Characteristics of epoxy resin cured with in situ polymerized curing agent," *Polymer*, vol. 43, pp. 7559–7566, 2002.
- [53] I. Blanco, G. Cicala, C. Lo Faro, and A. Recca, "Improvement of thermomechanical properties of a DGEBS/DDS system blended with a novel thermoplastic copolymer by realization of a semi-IPN network," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 88, pp. 3021–3025, 2003.
- [54] N. Tanaka, T. Iijima, W. Fukuda, and M. Tomoi, "Synthesis and Properties of Interpenetrating Polymer Networks Composed of Epoxy Resins and Polysulphones with Cross-linkable Pendant Vinylbenzyl Groups," *Polym. Int.*, vol. 42, pp. 95–106, 1997.
- [55] T. P. Lodge and T. C. B. McLeish, "Self-Concentrations and Effective Glass Transition Temperatures in Polymer Blends," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 5278–5284, 2000.
- [56] K. L. Ngai and D. J. Plazek, "Breakdown of time-temperature superposition in miscible polymer blends and the coupling scheme," *Macromolecules*, vol. 23, pp. 4282–4287, 1990.
- [57] J. C. Haley and T. P. Lodge, "Failure of time-temperature superposition in dilute miscible polymer blends," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 282, pp. 793–801, 2004.
- [58] R. H. Colby, "Breakdown of time-temperature superposition in miscible polymer blends," *Polymer*, vol. 30, pp. 1275–1278, 1989.
- [59] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, "Mechanism and Kinetics of Epoxy–Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 1867–1873, 1996.
- [60] V. A. Tolkatchev, "The effect of local environment relaxation on elementary homolytic reaction kinetics in glass. Interpretation of the Kohlrausch-Williams-Watts relaxation function," *Chem. Phys.*, vol. 116, pp. 283–298, 1987.
- [61] S. Yoshioka, Y. Aso, and S. Kojima, "Usefulness of the Kohlrausch-Williams-Watts Stretched Exponential Function to Describe Protein Aggregation in Lyophilized Formulations and the Temperature Dependence Near the Glass Transition Temperature," *Pharm. Res.*, vol. 18, pp. 256–260, 2001.
- [62] C. M. Roland and K. L. Ngai, "Dynamical heterogeneity in a miscible polymer blend," *Macromolecules*, vol. 24, pp. 2261–2265, 1991.
- [63] Y. K. Kim and S. R. White, "Stress relaxation behavior of 3501-6 epoxy resin during cure," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 36, pp. 2852–2862, 1996.

- [64] M. Zarrelli, A. A. Skordos, and I. K. Partridge, "Toward a constitutive model for cure-dependent modulus of a high temperature epoxy during the cure," *Eur. Polym. J.*, vol. 46, pp. 1705–1712, 2010.
- [65] G.-W. Chang, A. M. Jamieson, Z. Yu, and J. D. McGervey, "Physical aging in the mechanical properties of miscible polymer blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 63, pp. 483–496, 1997.
- [66] S. Vleeshouwers, A. M. Jamieson, and R. Simha, "Effect of physical aging on tensile stress relaxation and tensile creep of cured EPON 828/epoxy adhesives in the linear viscoelastic region," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 29, pp. 662–670, 1989.
- [67] A. Lee and G. B. McKenna, "Effect of crosslink density on physical ageing of epoxy networks," *Polymer*, vol. 29, pp. 1812–1817, 1988.
- [68] G. Yang, S.-Y. Fu, and J.-P. Yang, "Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines," *Polymer*, vol. 48, pp. 302–310, 2007.
- [69] G. Possart, M. Presser, S. Passlack, P. L. Geiß, M. Kopnarski, A. Brodyanski, and P. Steinmann, "Micro–macro characterisation of DGEBA-based epoxies as a preliminary to polymer interphase modelling," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 29, pp. 478–487, 2009.
- [70] A. A. Roche, J. Bouchet, and S. Bentadjine, "Formation of epoxy-diamine/metal interphases," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 22, pp. 431–441, 2002.
- [71] B. Qi, Q. X. Zhang, M. Bannister, and Y.-W. Mai, "Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives," *Compos. Struct.*, vol. 75, pp. 514–519, 2006.
- [72] S. Bandyopadhyay, "Review of the microscopic and macroscopic aspects of fracture of unmodified and modified epoxy resins," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 125, pp. 157–184, 1990.
- [73] S. L. Kim, M. D. Skibo, J. A. Manson, R. W. Hertzberg, and J. Janiszewski, "Tensile, impact and fatigue behavior of an amine-cured epoxy resin," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 18, pp. 1093–1100, 1978.
- [74] S. Yamini and R. J. Young, "The mechanical properties of epoxy resins," *J. Mater. Sci.*, vol. 15, pp. 1823–1831, 1980.
- [75] S. D. Hallam and M. F. Ashby, "Compressive brittle fracture and the construction of multi-axial failure maps," in *Deformation Processes in Minerals, Ceramics and Rocks*, Springer Netherlands, 1990, pp. 84–108.
- [76] A. E. Mayr, W. D. Cook, and G. H. Edward, "Yielding behaviour in model epoxy thermosets — I. Effect of strain rate and composition," *Polymer*, vol. 39, pp. 3719–3724, 1998.
- [77] A. J. Kinloch, M. L. Yuen, and S. D. Jenkins, "Thermoplastic-toughened epoxy polymers," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, pp. 3781–3790, 1994.
- [78] T. S. Chow, "Stress–strain behavior of polymers in tension, compression, and shear," *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 36, pp. 1707–1717, 1992.

- [79] D. Rana, V. Sauvant, and J. L. Halary, “Molecular analysis of yielding in pure and antiplasticized epoxy-amine thermosets,” *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 5267–5274, 2002.
- [80] C. Bauwens-Crowet, “The compression yield behaviour of polymethyl methacrylate over a wide range of temperatures and strain-rates,” *J. Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 968–979, 1973.
- [81] Y. Nanzai, “Molecular kinetics of yield deformation and ductile fracture in polymer glasses,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 18, pp. 437–479, 1993.
- [82] J. Richeton, S. Ahzi, K. S. Vecchio, F. C. Jiang, and R. R. Adharapurapu, “Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 43, pp. 2318–2335, 2006.
- [83] A. D. Mulliken and M. C. Boyce, “Mechanics of the rate-dependent elastic–plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 43, pp. 1331–1356, 2006.
- [84] J. M. Lefebvre and B. Escaig, “Plastic deformation of glassy amorphous polymers: influence of strain rate,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, pp. 438–448, 1985.
- [85] J. Haussy, J. P. Cavrot, B. Escaig, and J. M. Lefebvre, “Thermodynamic analysis of the plastic deformation of glassy poly(methyl methacrylate),” *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 18, pp. 311–325, 1980.
- [86] V. Ferreiro, Y. Pennec, R. Séguéla, and G. Coulon, “Shear banding in polyamide 6 films as revealed by atomic force microscopy,” *Polymer*, vol. 41, pp. 1561–1569, 2000.

# Chapitre 4

## Etude *in situ* de la propagation lente de fissure dans les polymères vitreux.

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>115</b>
<b>4.2</b>	<b>Contrôle de propagation lente de fissure.....</b>	<b>115</b>
4.2.1	Cinétique de propagation de fissure .....	117
4.2.2	Ouverture des lèvres de fissure. ....	126
4.2.3	Détermination du facteur d'intensité des contraintes et diagramme $K_{I(V)}$ .....	133
<b>4.3</b>	<b>Etude <i>in situ</i> de la zone de process .....</b>	<b>134</b>
4.3.1	PMMA.....	135
4.3.2	Résine époxy-amine stœchiométrique DGEBA-IPD .....	144
<b>4.4</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>147</b>
<b>4.5</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>148</b>

---



## 4.1 Introduction

La propagation de fissure dans les polymères s'accompagne d'une déformation plastique localisée en pointe de fissure. La taille de cette zone plastique communément appelée *process zone*, rapportée à la taille globale du matériau, prédéfinit le comportement mécanique macroscopique du polymère, dans des conditions données de sollicitation.

Ainsi, alors qu'à l'état vitreux, et à l'échelle macroscopique, les thermoplastiques et les thermodurcissables ont des propriétés viscoélastiques comparables, il en est autre chose de leurs viscoplasticités, notamment des mécanismes d'endommagement qui se développent au voisinage d'une fissure en propagation et par ricochet des cinétiques de propagation de fissure. Les études des propriétés à rupture dans la littérature se focalisant essentiellement sur le comportement macroscopique.

Dans ce chapitre, sont réunis les résultats obtenus sur les mécanismes se développant à l'échelle nanométrique dans la zone de concentration de contrainte autour de la pointe de fissure, essentiellement grâce à une observation couplée *in situ* par optique et AFM au cours de la propagation lente dans les différents polymères vitreux étudiés.

La première partie de ce chapitre concernera l'étude de cinétique de propagation lente de fissure, puis celle des profils d'ouvertures pour l'établissement des diagrammes  $K_I(V)$ . La seconde partie sera dédiée à l'étude des champs de déformation développés dans le voisinage de la pointe de fissure.

## 4.2 Contrôle de propagation lente de fissure

L'étude *in situ* de la propagation lente de fissure dans un polymère vitreux repose sur l'obtention d'une propagation stable et contrôlée de la fissure de manière à pouvoir comprendre les mécanismes observés à petite échelle dans le cadre d'une propagation caractérisée en termes de champs de déformation/contrainte de l'échantillon et de cinétique de propagation. En ce sens, ce paragraphe est dédié à l'évolution temporelle de la longueur de fissure en relation avec le chargement imposé avec pour objectif la détermination du régime de propagation sous la forme d'un diagramme reliant le facteur d'intensité des contraintes à la vitesse de propagation.

Le montage expérimental décrit dans le chapitre 2 de ce mémoire permet l'observation *in situ* par microscopie optique et microscopie à force atomique de la propagation d'une fissure unique dans le polymère vitreux en géométrie *DCDC*. La sollicitation mécanique imposée par la cellule d'application des contraintes consiste en un déplacement symétrique à vitesse constante des mors appuyant sur les deux extrémités de l'échantillon *DCDC*. Une jauge de contrainte permet de mesurer la force exercée à chaque instant. Lors de la première mise en charge de l'échantillon, le déplacement des mors entraîne une augmentation linéaire de la force au cours du temps. A partir d'une force suffisante les pré-fissures réalisées au bord du

trou central se rejoignent et forme un front unique traversant toute l'épaisseur de l'échantillon qui se propage dans le plan médian vertical de part et d'autre du trou. Les deux matériaux modèles se différencient fortement par la vitesse de formation et de propagation initiale de ce front de fissure lors de la première mise en charge. Le PMMA a un comportement en fissuration qui se caractérise notamment par une cinétique de propagation lente de fissure qui augmente faiblement avec le facteur d'intensité des contraintes dans une large gamme de vitesse allant du nm/s au mm/s. La montée en charge progressive de l'échantillon permet alors d'atteindre à partir d'une force de compression suffisante, la mise en place d'un régime de propagation stable observable optiquement avec une cinétique de propagation de l'ordre du  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Lorsqu'un tel régime de propagation est atteint, le déplacement des mors est arrêté et l'avancement de la fissure peut être suivi par le biais de la caméra optique. Les résines époxy ne présentaient aucun régime connu de propagation lente de fissure sous le seuil de propagation dynamique qui correspond à des vitesses de propagation de l'ordre de  $100\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La mise en charge induit effectivement une propagation extrêmement rapide (à une vitesse qui dépasse largement la vitesse d'acquisition de notre caméra) lorsqu'une force critique est atteinte. La propagation critique de cette fissure engendre une diminution brutale de la force due à la brusque diminution de raideur de l'échantillon fissuré, de sorte que la fissure s'arrête après avoir parcouru rapidement quelques millimètres. Le déplacement des mors est alors stoppé, de sorte de pouvoir observer la pointe de fissure par AFM sous le seuil de propagation critique.

Il est bon de noter que la force atteinte pour assurer la première propagation de la fissure s'accompagne pour les deux matériaux du développement d'une plasticité macroscopique au voisinage du trou central de l'éprouvette ainsi qu'une déflexion forte des deux parties de l'éprouvette séparée par la fissure qui nécessite un traitement en grandes déformations. Une photographie d'une éprouvette de PMMA sous chargement DCDC est présentée à la figure 4.1. Si le dimensionnement des éprouvettes a pu être optimisé pour limiter les problèmes de flambage vertical, le développement d'une zone plastique au niveau du trou est inévitable à cause de la concentration locale des contraintes et des chargements viscoplastiques nécessairement appliquées pour générer la propagation de fissure. Ceci complique la détermination du champ de déformation/contrainte macroscopique qui s'établit dans l'échantillon DCDC et empêche l'utilisation des équations classiques permettant notamment de déterminer le facteur d'intensité de contrainte dans cette géométrie. Cette complication fera l'objet du paragraphe 4.2.2.

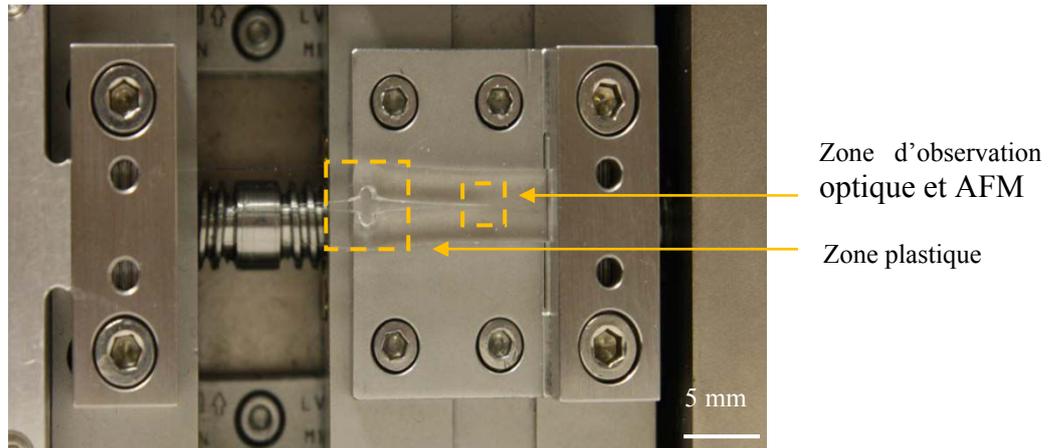


Figure 4.1. Photographie d'une éprouvette de PMMA en géométrie DCDC au cours de la propagation de fissure. L'éprouvette est encastrée entre les mors de la machine Deben.

Dans la suite du paragraphe, nous nous intéresserons, d'abord à la cinétique de propagation en regard du chargement imposé, puis à l'ouverture des lèvres de fissures qui est l'observable permettant l'évaluation du facteur d'intensité des contraintes, enfin le diagramme  $K_I(V)$  sera déterminé pour les différents matériaux étudiés.

## 4.2.1 Cinétique de propagation de fissure

### 4.2.1.1 PMMA

L'évolution de la longueur de fissure observée par le biais d'une caméra optique est présentée pour un échantillon de PMMA soumis à un cycle de chargement, comportant de longues étapes pendant lesquelles les mors sont maintenant immobiles, séparées par des étapes courtes de rapprochement des mors à vitesse imposée ( $v = 18 \mu\text{m}/\text{min}$ ).

La figure 4.2.a représente l'évolution de longueur en regard de l'évolution temporelle de la force au cours d'une étape pendant laquelle les mors sont fixes. La vitesse de propagation peut être obtenue par dérivation simple de la longueur au cours du temps, elle est représentée sur la figure 4.2.b. On peut observer qu'au cours d'une telle étape de chargement, la force diminue sous l'action conjuguée de la relaxation viscoélastique du module d'Young, du fluage des zones plastifiées de l'éprouvette et de la propagation de la fissure dans l'échantillon. En conséquence on observe un ralentissement progressif de la propagation avec une vitesse d'avancée du front de fissure qui passe progressivement de  $10 \text{ nm}/\text{s}$  à  $1 \text{ nm}/\text{s}$ . Cette diminution parallèle de la force et de la vitesse a été observée pour toutes les étapes de chargements réalisées à mors fixes sur les différentes éprouvettes testées et ce quelle que soit la longueur totale de la fissure.

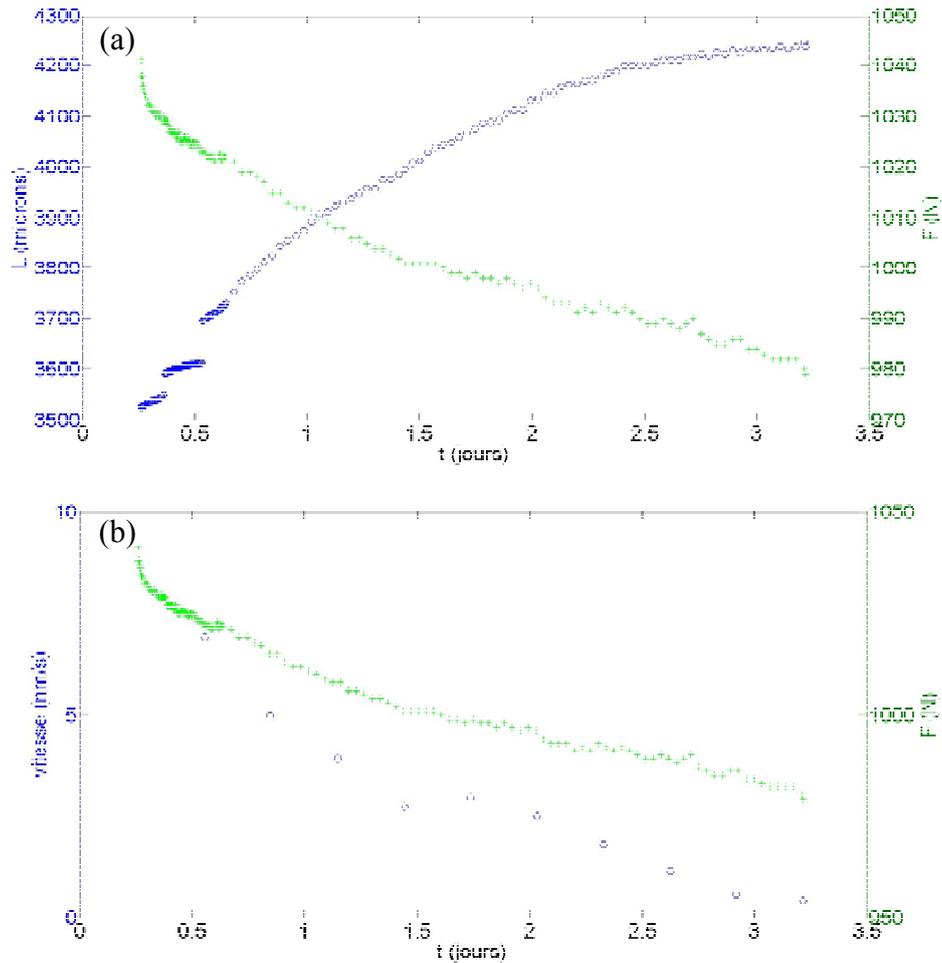


Figure 4.2 Relation entre la propagation et la force à déplacement imposé. (a) Evolution temporelle de la longueur de fissure et de la force (b) Evolution temporelle de la vitesse moyenne de propagation et de la force.

Pour mieux comprendre l'effet du chargement et pouvoir contrôler la cinétique de fissuration, des étapes d'augmentation de la compression ont été réalisées. La figure 4.3 illustre l'effet d'une remise en charge par déplacement des mors sur la force, la longueur de fissure et la vitesse de propagation. Un rapprochement des mors entraîne trivialement l'augmentation de la force et conduit à une accélération immédiate de la fissure.

Sur l'ensemble des éprouvettes testées, le contrôle de la cinétique de propagation passe par des chargements complexes, dans lesquels se superposent la contrainte globale de compression sur l'échantillon, la plastification de la zone au voisinage du trou, l'ouverture en grande déformation des deux poutres symétriques séparées par la fissure, la relaxation visco-élasto-plastique qui affecte les propriétés mécaniques du matériau. Les expériences montrent cependant qu'au premier ordre, la cinétique de propagation est essentiellement contrôlée par la force de compression exercée sur l'échantillon. La figure 4.4 montre que, pour différentes éprouvettes, on constate une relation quasi-linéaire entre le logarithme de la vitesse de propagation et la force avec une pente qui varie légèrement pour chaque éprouvette mais qui

reste de l'ordre de 100 N/décade de vitesse. Le niveau de la courbe de force en fonction de la vitesse est également légèrement dépendant de l'éprouvette, probablement à cause de petites différences géométriques lors de la mise en charge qui induisent une plastification différente au voisinage du trou.

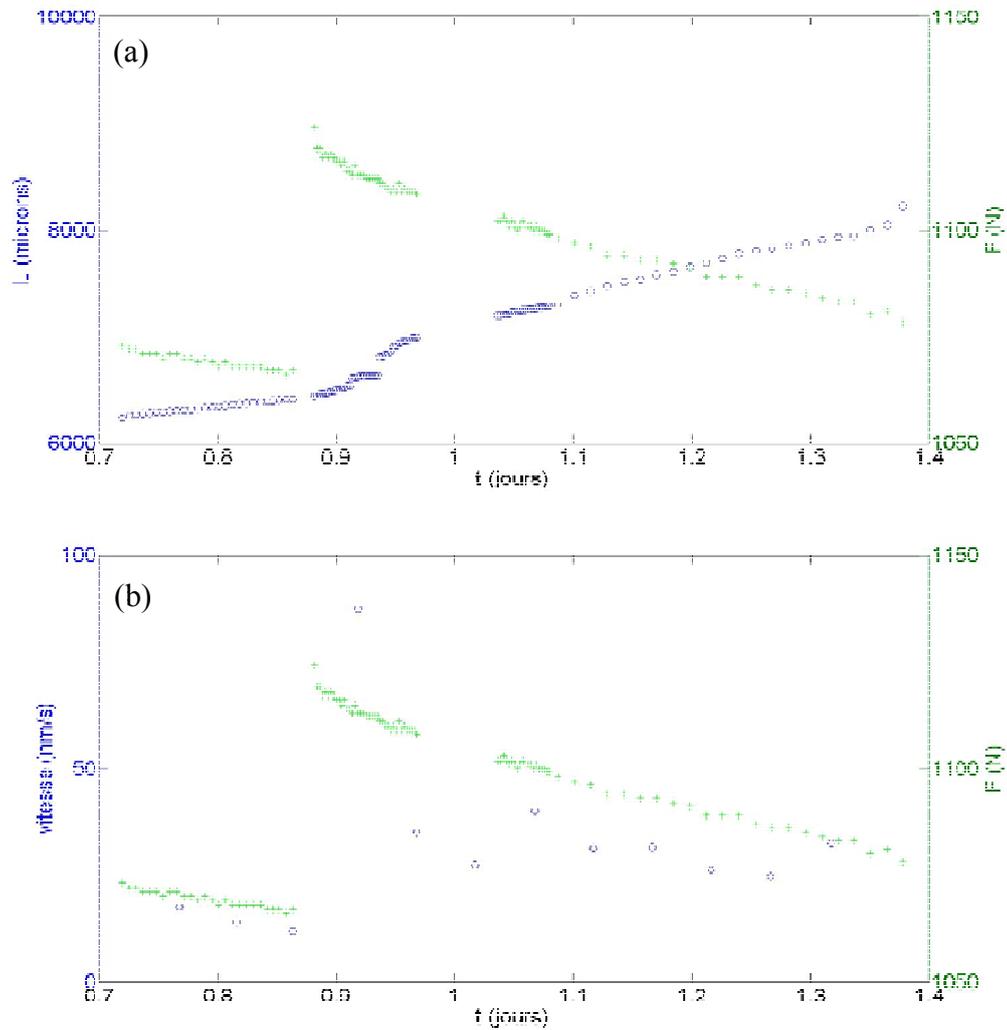


Figure 4.3 Effet d'un rapprochement des mors de compression sur la propagation (a) Evolution temporelle de la longueur de fissure et de la force. (b) Evolution temporelle de la vitesse moyenne de propagation et de la force.

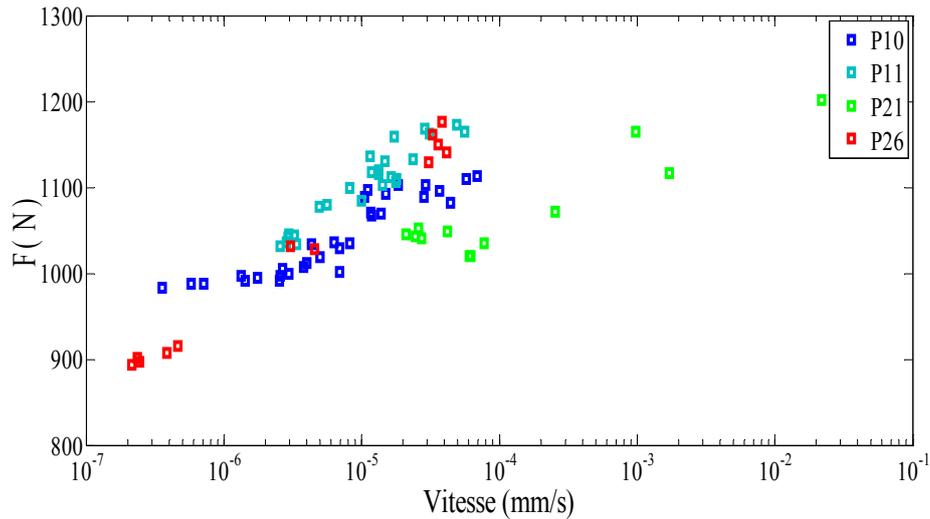


Figure 4.4 Variation de la force en fonction de la vitesse de propagation de fissure pour différentes éprouvettes de PMMA (P10, P11, P21, P26).

On peut noter que la diminution de force lorsque les mors sont immobiles entraîne une diminution de la vitesse de propagation aux alentours du nm/s, ce qui permet l'imagerie *in situ* par AFM de la pointe de fissure. La série d'images présentée sur la figure 4.5 illustre un exemple d'images ainsi réalisées. La vitesse de propagation mesurée par AFM est en bon accord avec celle qui peut être mesurée par la microscopie optique.

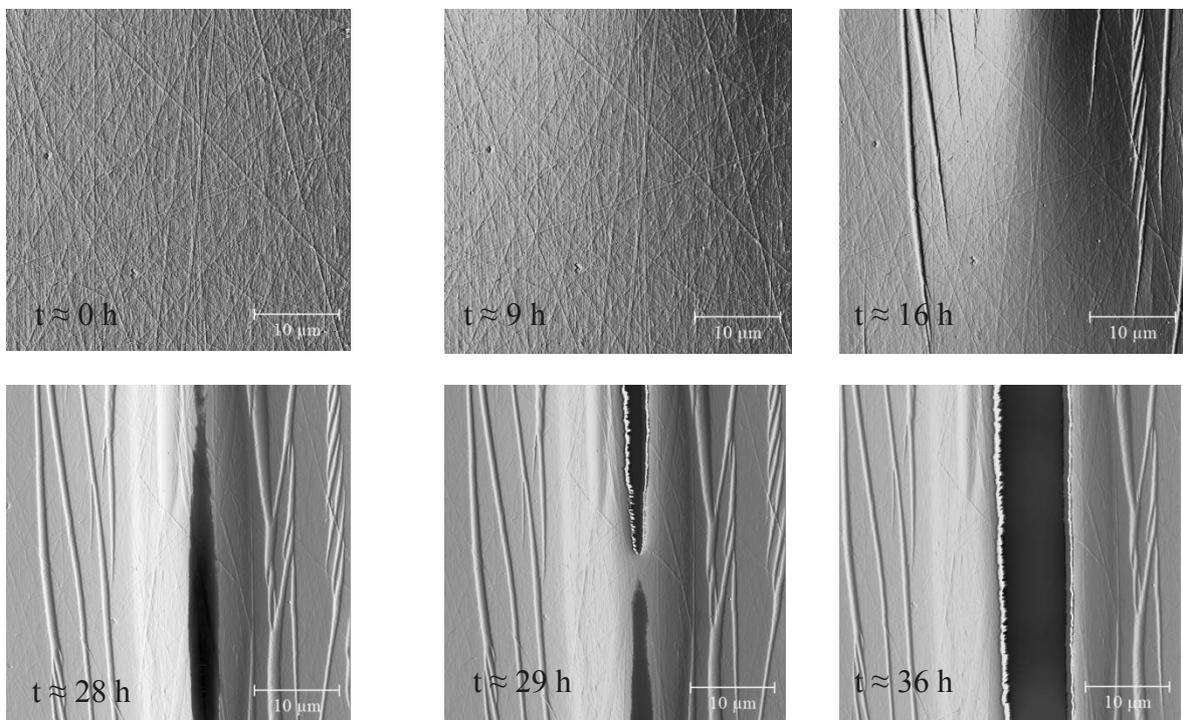


Figure 4.5 Observation *in situ* de la propagation lente de fissure (haut vers le bas) à partir du signal d'erreur AFM en mode contact (images de 40×40 μm et vitesse de scan de 0,3 Hz). La bande centrale noire précédant la fissure à t ≈ 28 h et 29 h est la conséquence d'une saturation de l'imagerie AFM du fait de la forte excursion verticale. La vitesse moyenne de propagation de fissure est ~1 nm/s.

#### 4.2.1.2 Résine époxy-amine stœchiométrique DGEBA/IPD

Dans le cas de la résine époxy DGEBA-IPD, la première mise en charge de l'échantillon conduit à une propagation dynamique de fissure lorsqu'une force critique est atteinte. La dimension des éprouvettes a été optimisée de manière à ce que la fissure atteigne en propagation dynamique une longueur de l'ordre de la dizaine de millimètres (soit un quart de la longueur totale de l'éprouvette). Un arrêt immédiat du déplacement des mors conduit à une situation qui observée optiquement semble à l'équilibre mécanique avec une fissure dont la longueur n'évolue pas de manière détectable sur des périodes de temps pouvant atteindre plusieurs semaines<sup>[1]</sup>.

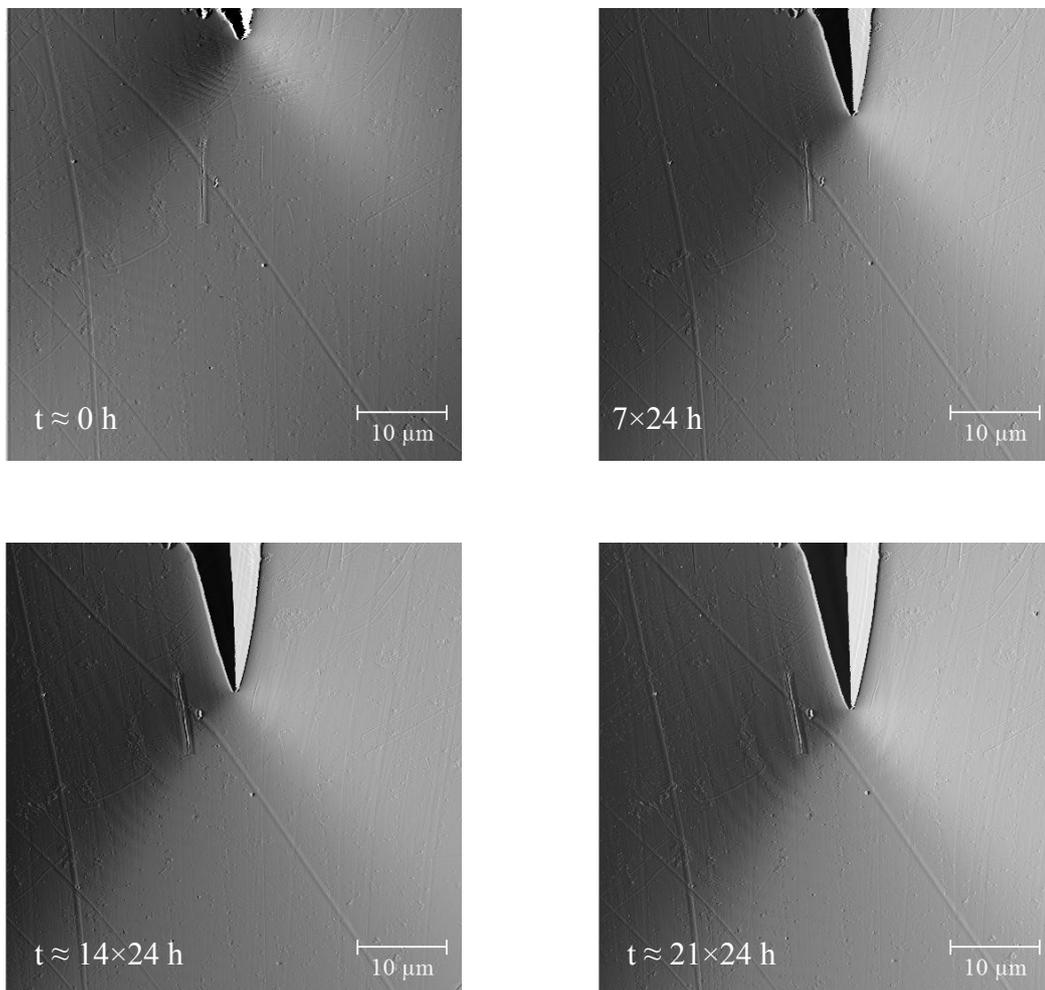


Figure 4.6 Mise en évidence par la technique *in situ* AFM/DCDC d'un régime de propagation lente de fissure dans les résines thermodurcissables : application à la résine époxy-amine stœchiométrique DGEBA-IPD. Ces analyses sont basées sur le signal d'erreur en mode contact (Images de 50×50 μm et vitesse de scan de 0,3 Hz).

L'observation continue *in situ* par microscopie à force atomique de la pointe de fissure montre cependant qu'un régime de propagation lente de la fissure est activé. La figure 4.6 illustre l'avancée micrométrique d'une pointe de fissure sur une période de 21 jours d'affilée et ce à déplacement fixe des mors, et elle constitue la toute première mise en évidence d'un régime de propagation stationnaire dans les therm durcissables. La vitesse moyenne correspondante à cette propagation est pour le cas échéant de l'ordre de 8 pm/s. De telles séries d'images réalisées à la pointe d'une fissure dans une résine DGEBA-IPD permettent de faire la même étude de la cinétique de propagation que dans le cas du PMMA.

La figure 4.7 montre l'évolution temporelle de la longueur de fissure (figure 4.7.a) et de la vitesse de propagation (figure 4.7.b) en regard de la diminution de force liée à la relaxation des contraintes. On constate comme dans le cas du PMMA, le ralentissement progressif de la vitesse de propagation lorsque la force exercée diminue mais avec toutefois des vitesses de propagation de trois décades plus faibles.

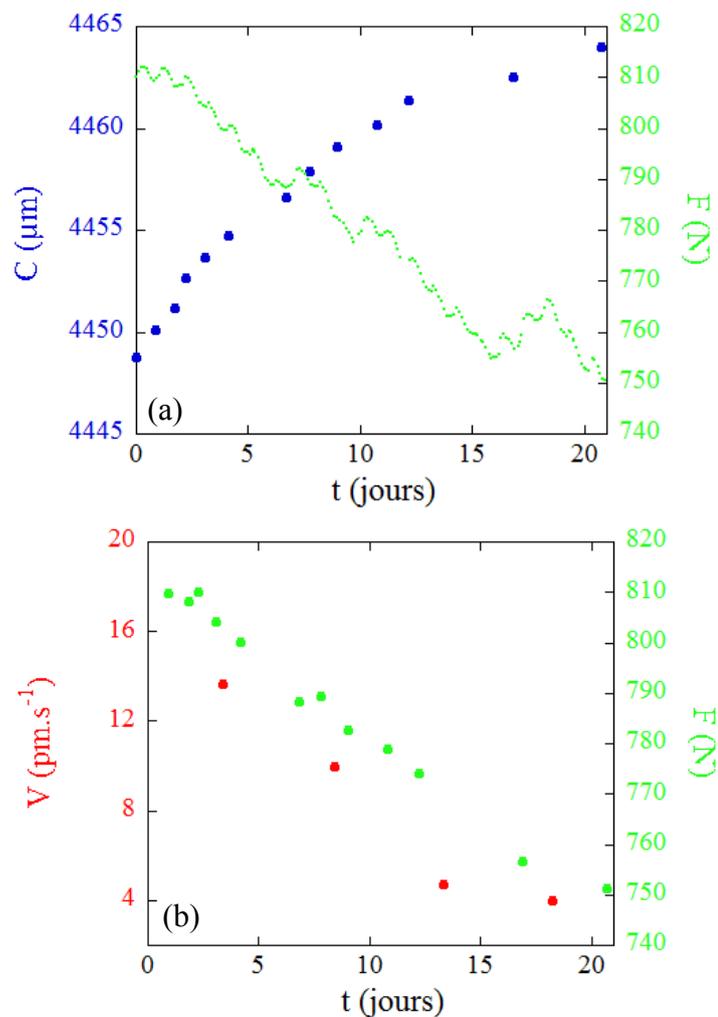


Figure 4.7. Relation entre propagation et force au cours d'un chargement à mors fixe dans une éprouvette de résine DGEBA-IPD observée sur 21 jours d'affilée : (a) Evolution temporelle de la force et de la longueur de fissure. (b) Evolution temporelle de la vitesse moyenne de propagation et de la force.

De manière similaire à ce qui a été observé dans le cas du PMMA, on peut également induire une accélération contrôlée de la propagation en imposant un rapprochement des mors. L'évolution de la longueur de fissure et de la vitesse de propagation est illustrée sur la figure 4.8 dans le cas d'étapes successives de chargement à mors fixes et à mors se rapprochant à vitesse constante.

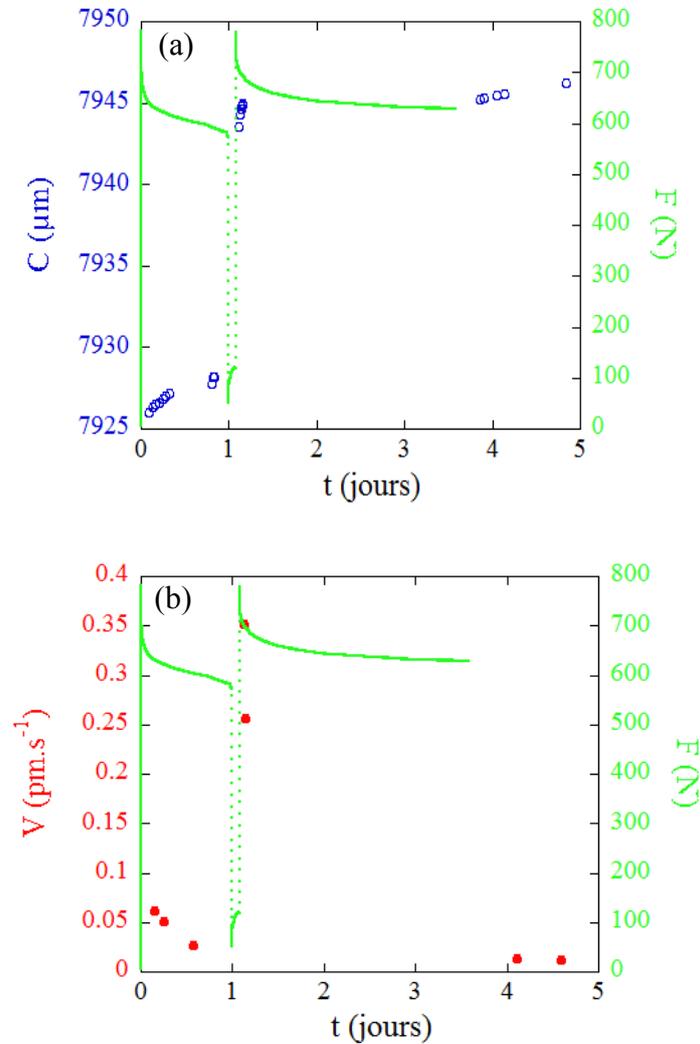


Figure 4.8 Effet du rapprochement des mors sur la propagation de fissure dans une éprouvette de résine DGEBA-IPD : (a) Evolution temporelle de la force et de la longueur de fissure. (b) Evolution temporelle de la force et de la vitesse de propagation.

La figure 4.9 montre que pour différentes éprouvettes de DGEBA-IPD, il y a une relation quasi-linéaire entre le logarithme de la vitesse de propagation et la force avec un niveau de courbe (fonction de l'histoire de chargement) qui varie pour chaque éprouvette mais avec une pente similaire de l'ordre de 50 N/décade de vitesse.

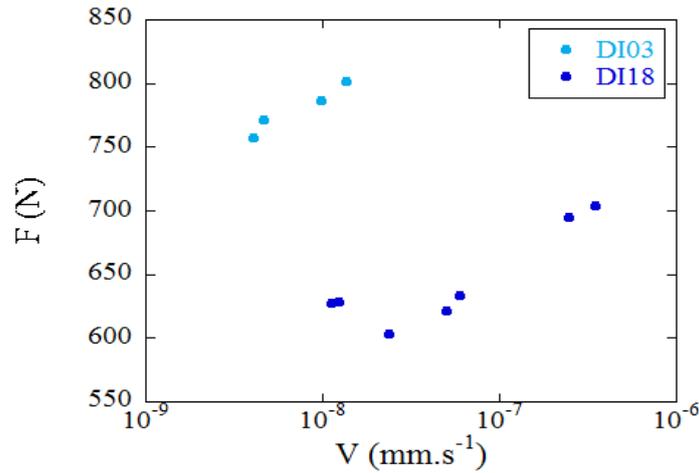


Figure 4.9 Variation de la force en fonction de la vitesse de propagation de fissure pour différentes éprouvettes de DGEBA/IPD. La courbe DI03 se réfère à l'échantillon de la figure 4.7 observé sur 21 jours d'affilée à déplacement imposé mais après une série de chargements. La courbe DI18 est quant à elle relative à l'échantillon de la figure 4.8 observé directement après la première phase de chargement.

En complément de cette étude de propagation lente de fissure dans la résine époxy-amine DGEBA-IPD comme archétype de thermodurcissable, on s'est intéressé à déterminer la vitesse critique  $V_c$  au seuil d'instabilité dynamique, marquant la transition entre le régime de propagation stationnaire et de propagation dynamique. Pour ce faire, on a réalisé sur une toute autre éprouvette de résine une série de chargements (figure 4.10) et mesuré dans l'immédiat à chaque étape (a-d), par AFM *in situ*, les vitesses de propagation résultantes. Cette expérience a été menée progressivement jusqu'à la rupture totale de l'échantillon DCDC (étape d). La vitesse maximale moyenne atteinte aux étapes a, b, c et d (figure 4.10) est de l'ordre 1 nm/s, cette dernière a été associée à la transition du régime stationnaire au régime dynamique, sous hypothèse d'une moindre diminution de vitesse entre le chargement et l'imagerie AFM subséquente.

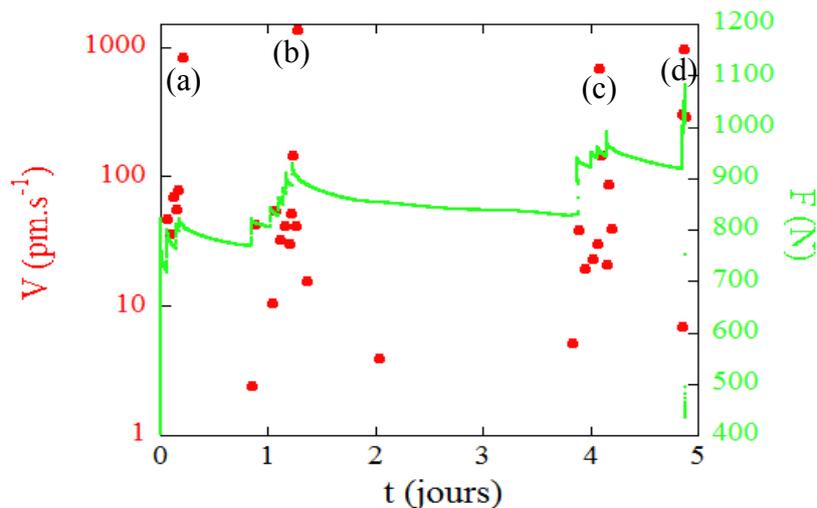


Figure 4.10. Evolution temporelle de la vitesse moyenne de propagation et de la force dans une série de chargement sur un échantillon de résine époxy-amine DGEBA-IPD : détermination de la vitesse critique  $V_c$  de transition du régime de propagation stationnaire au régime de propagation dynamique (a-d).

### 4.2.1.3 Matrices époxy/amine à morphologie complexe

Sur des résines R et RP11.5 (résine R contenant 11,5% massique de thermoplastique PES), la propagation de fissure a également pu être analysée avec la même méthodologie que précédemment, le déplacement a été fixé après initiation de la propagation à une vitesse de sollicitation de 0,4 mm/s. Le résultat des analyses est donné à la figure 4.11.

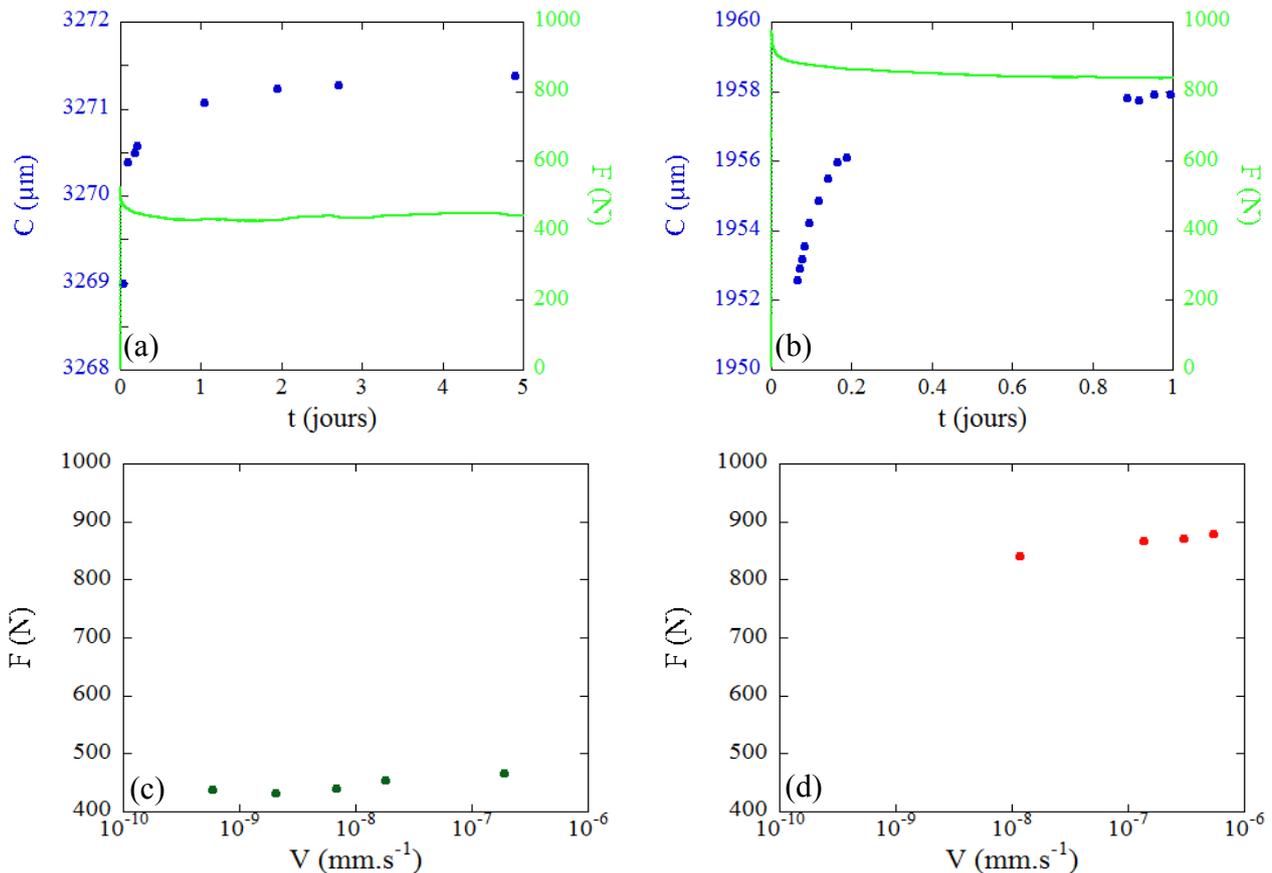


Figure 4.11 Relation entre la longueur de fissure, la vitesse de propagation et la force : application aux résines R (a, c) et RP11.5 (b, d).

On peut constater que comme précédemment une relation quasi linéaire entre le logarithme de la vitesse de propagation et la force. La pente est de 15 N/décade de vitesse pour la résine R pure et de l'ordre de 30 N/décade de vitesse pour la résine RP11.5. Dans ce deuxième cas, la force entraînant la propagation augmente sensiblement. La figure 4.12 ci-après est relative à une série d'images *in situ* AFM de la propagation lente de fissure dans la formulation RP11.5. Contrairement aux observations faites pour les résines époxy-amine pures (DGEBA-IPD et R), la propagation de fissure dans la formulation RP11.5 s'effectue avec des déviations par contournement de nodules nanométriques de thermoplastique PES (diamètre moyen  $\Phi_{\text{moyen}} \sim (277 \pm 20)$  nm, cf section 3.3.1). Ce mode de propagation offre un renfort supplémentaire au matériau par une augmentation de la surface de rupture.

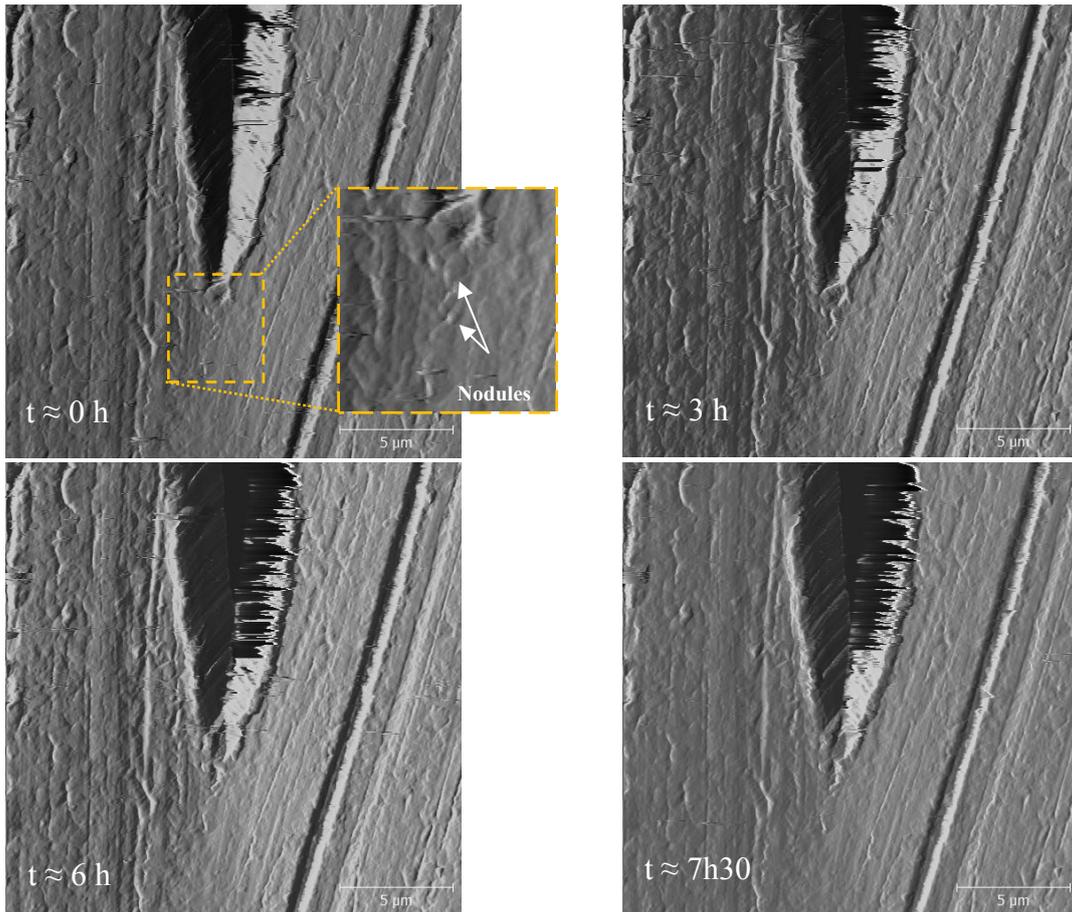


Figure 4.12. Observation *in situ* de la propagation lente de fissure à partir du signal d'erreur AFM en mode contact dans la formulation RP11.5. La fissure propage en contournant les nodules de PES de diamètre moyen  $\Phi_{\text{moyen}} \sim (277 \pm 20)$  nm. Images de  $20 \times 20 \mu\text{m}$  et vitesse de scan de 0,3 Hz.

#### 4.2.2 Ouverture des lèvres de fissure.

Dans les études antérieures réalisées sur des verres d'oxyde, la sollicitation mécanique en géométrie DCDC pouvait être traitée dans le cadre d'un champ de déformation/contrainte parfaitement élastique à l'exception d'une zone de petite dimension à la pointe de fissure. Ceci conduisait à l'expression non équivoque du facteur d'intensité des contraintes  $K_I$  en fonction de la force appliquée, de la longueur de fissure, des propriétés élastiques du matériau et de la géométrie de l'éprouvette. La situation est bien moins évidente pour les polymères vitreux sujets à une viscoélasticité non négligeable, à une plastification inévitable au voisinage du trou central et à la grande déformation des poutres séparées par la fissure (*cf.* figure 4.1). Des simulations complètes sont en cours de réalisation par calculs en éléments finis pour prendre en compte ces différents comportements macroscopiques. Cependant, quelques hypothèses simplificatrices issues de l'observation cinétique de la propagation et de considérations mécaniques du système permettent une première évaluation du facteur  $K_I$  dans le cadre de notre étude. On considère tout d'abord que la majeure partie de l'éprouvette - exception faite de la zone de process plastique en pointe de fissure et d'une zone plastifiée macroscopiquement au voisinage du trou central - a un comportement purement

viscoélastique, qu'on suppose entièrement décrit par le biais d'un module d'Young relaxé moyen et homogène  $E^*$ . Le profil d'ouverture des lèvres de la fissure  $2U_y(X)$  (où  $X$  est la distance à la pointe de fissure) peut alors être décrit sous la forme de l'expansion de Williams utilisée lors des études antérieures<sup>[2]</sup> :

$$2U_y = 2p_1 \cdot \sqrt{X} \cdot \left( 1 + 1.319 \left( \frac{X}{W} \right) + 0.515 \left( \frac{X}{W} \right)^2 \right) \quad p_1 = \frac{K_I}{E^*} \sqrt{\frac{8}{\pi}} \quad (4.1)$$

Avec  $W$  la demi-largeur de l'éprouvette,  $K_I$  le facteur d'intensité des contraintes en mode I qui s'exerce à l'extérieur de la zone de process et  $E^*$  est le module d'Young  $E$  en déformation plane égal à  $E/(1-\nu^2)$ , avec  $\nu$  le coefficient de Poisson.

Le paramètre d'ouverture  $p_1$  peut être obtenu par l'ajustement de profils d'ouverture mesurés expérimentalement. C'est l'objet de ce paragraphe.

#### 4.2.2.1 Profils d'ouverture dans le PMMA

Comme il sera discuté par la suite, la propagation de fissure dans le PMMA s'accompagne en surface d'un ensemble de déformations secondaires localisées et de la formation d'une vallée autour de la fissure qui complique l'observation optique de l'écartement des lèvres de fissure. La figure 4.13 illustre la détermination du profil d'ouverture à partir d'images optiques prise le long de l'axe de fissure. L'écartement des lèvres  $2U_y$  peut être mesuré à quelques pixels près, ce qui représente une précision de  $1 \mu\text{m}$  pour le plus fort zoom de notre caméra optique. L'abscisse  $X$  de cet écartement correspond à la distance à la pointe de fissure le long de l'axe de la fissure. Cette abscisse est déterminée pour toute la série d'images en se basant sur la position de défauts de surface présents sur 2 images successives. A cause de ce recollage, la précision est moindre sur l'abscisse, de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$ .

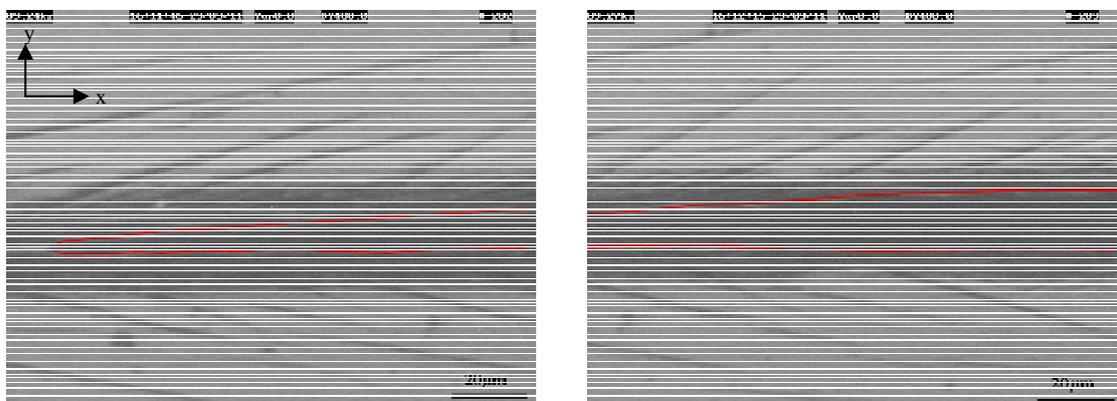


Figure 4.13 Illustration de la détermination du profil d'ouverture d'une fissure à partir d'images optiques de la surface libre de l'échantillon : application au PMMA.

Les images à plus forte résolution réalisées par AFM ont permis de montrer que l'écartement mesuré était en réalité surestimé. En effet, la ligne blanche qui semble délimiter la cavité de fissure correspond en réalité à la position du minimum vertical de la vallée au fond de laquelle se localise la fissure. La figure 4.14 illustre ce propos. Une image topographique (figure 4.14.a) et une section transverse (figure 4.14.b) de la fissure sont représentées qui montre d'une part la vallée de striction dans laquelle se propage la fissure et d'autre part, le relèvement des lèvres de fissure entraîné par le retour élastique après relâchement des contraintes. Sur l'image topographique, sont représentés en bleu le contour réel d'ouverture des lèvres et en rouge, le contour de position du minima de la vallée. Le même code couleur est utilisé sur la section transverse pour illustrer la différence de séparation entre ces deux contours qui est de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ . La figure 4.14.c confronte un profil optique au profil de séparation des 2 minima verticaux de la vallée mesuré par AFM pour la même fissure. L'accord entre les deux est excellent. La ligne brillante observée à l'optique ne correspond donc pas directement à l'ouverture des lèvres mais bien à la position des minima de la vallée, ce qui n'est pas surprenant car ce fond de vallée renvoie un maximum de lumière en réflexion normale de la surface libre. La confrontation des profils optiques à une mesure AFM n'a pas pu être réalisée systématiquement. Il a donc été décidé de corriger tous les profils optiques par une distance fixe de 3  $\mu\text{m}$ , correspondant à la mesure de la figure 4.14.

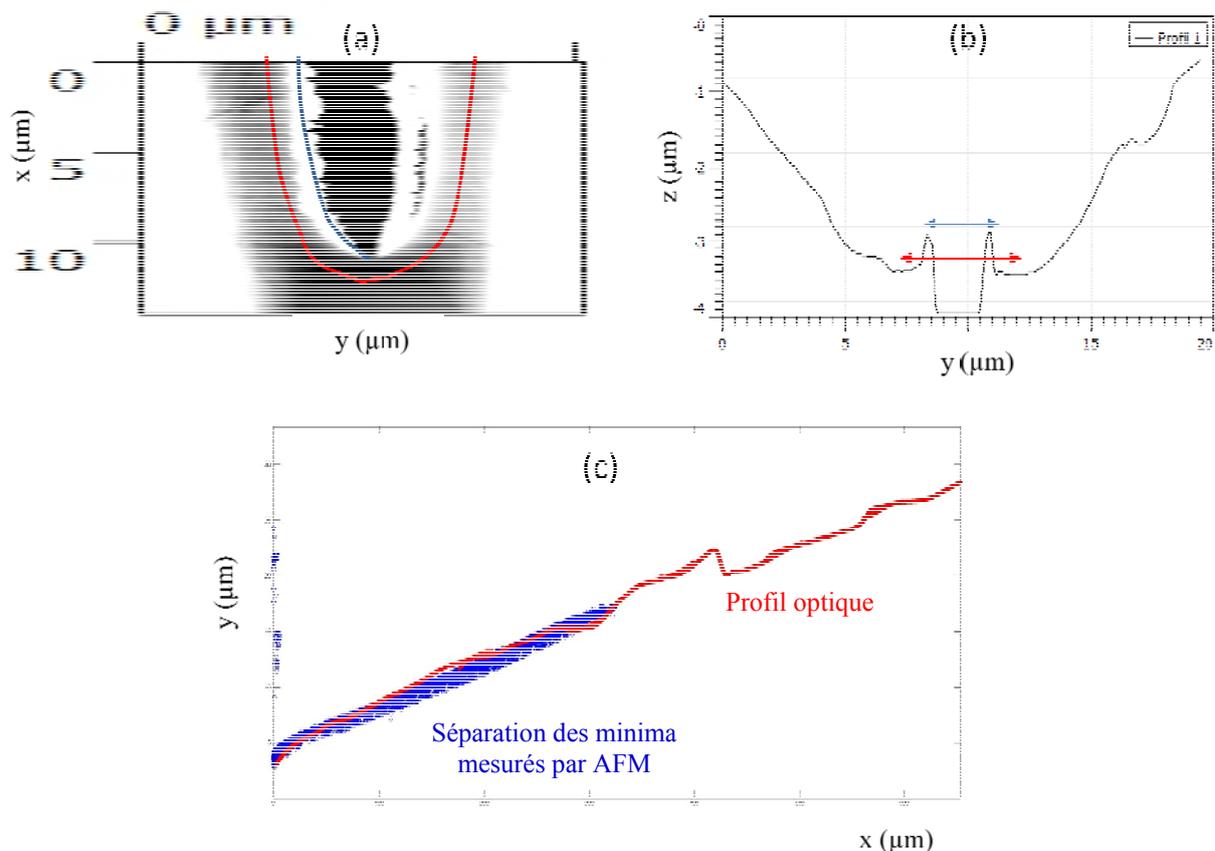


Figure 4.14. Comparaison des profils d'ouverture optique et AFM (a, b) d'un échantillon de PMMA. (a) Ouverture de la fissure en vue de dessus. (b) Section transverse de la fissure à partir de l'image AFM. (c) Extraction des profils d'ouverture optiques et AFM.

Une fois cette correction nécessaire réalisée, nous avons pu tester comment les profils mesurés étaient ajustés par l'expansion en série de Williams. Cet ajustement a été réalisé pour un intervalle d'abscisses le long du profil  $300 \mu\text{m} < x < 3000 \mu\text{m}$ . La borne inférieure de cet intervalle est imposée pour sortir du domaine affectée par la taille de la zone de process ; la borne supérieure correspond au domaine de validité établi pour une expansion au 3<sup>ème</sup> terme de Williams dans notre géométrie DCDC<sup>[2]</sup>. Sur la figure 4.15 qui présente deux exemples de profils mesurés, on peut voir que l'ajustement est plus ou moins satisfaisant selon les cas. Ce problème d'ajustement est à la fois lié à la validité de l'hypothèse de représentation de l'ouverture et à l'imprécision de la mesure de profil (recollage, correction, déviations provoquées par la présence de défaut à la surface de l'échantillon, etc.). L'encadrement proposé pour les deux cas de figure correspond cependant dans le pire des cas à une erreur de 10% sur l'unique paramètre d'ajustement  $p_1$  (équation 4.1). C'est en conséquence l'erreur qui est retenue pour l'ajustement de ce paramètre d'ouverture. Dans ce cadre, l'ensemble des mesures de profils qui ont été faites sur les différents échantillons de PMMA sous différentes conditions de chargement, peuvent être représentée par un paramètre d'ouverture  $p_1$  moyen :  $p_1 = (5 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ m}^{0.5}$ . Notre imprécision de mesure ne nous permet pas, dans le cas du PMMA, de capturer les variations d'ouverture dans la gamme de vitesses de propagation qui est explorée.

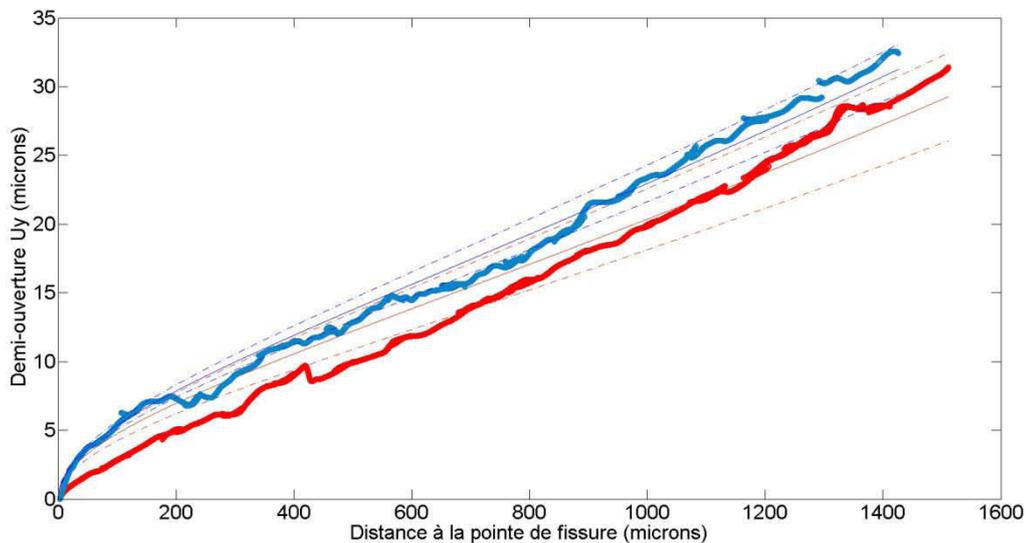


Figure 4.15. Profils d'ouverture corrigé (points) et ajusté (lignes) pour deux échantillons de PMMA sous différentes conditions de propagation. Dans chacun des cas (représenté respectivement en bleu et en rouge), la courbe pleine correspond à l'ajustement optimal et les courbes pointillées à un encadrement des points expérimentaux obtenu en modifiant le seul paramètre de l'ajustement (de 5% dans le cas représenté en bleu et de 10% dans le cas représenté en rouge)

#### 4.2.2.2 Profils d'ouverture de la résine époxy-amine DGEBA-IPD

Dans le cas de la résine époxy DGEBA-IPD, la mesure du profil par le biais de la caméra optique est beaucoup moins sujette à précaution. En effet, la propagation de fissure s'accompagne de beaucoup moins de déformation à la surface. En conséquence, les profils optiques ne nécessitent pas de correction (accord vérifié avec les mesures par AFM) et présentent également beaucoup moins d'irrégularités. L'ajustement proposé marche alors remarquablement bien (*cf.* figure 4.16) et il est possible d'étudier plus en détail l'évolution de l'ouverture de fissure en fonction du chargement imposé. La figure 4.16 est relative à l'échantillon soumis au long cycle de chargement décrit à la figure 4.8. Des profils d'ouverture ont été mesurés lors des deux phases du cycle du chargement correspondant chacune à une relaxation à mors fixes. Entre les deux phases, le déplacement imposé aux extrémités a été modifié en sorte que la deuxième phase se produise à une déformation de l'échantillon plus grande. Deux profils sont présentés pour chacune des phases de relaxation, l'une au début et l'autre à la fin de la phase quand l'échantillon a relaxé. La première étape de relaxation pour laquelle la force passe de 660 N à 593N s'est faite pour un déplacement imposé de 750  $\mu\text{m}$  pendant 18 h. La deuxième étape (où la force passe de 682 N à 627 N) s'est faite pour un déplacement imposé de 880  $\mu\text{m}$  pendant 63 h. Le paramètre d'ouverture  $p_1$  associé à chacun de ces profils est récapitulé dans le tableau 4.1.

Force F (N)	660	593	682	627
$p_1$ ( $\times 10^{-4} \text{ m}^{0.5}$ )	$5,3 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,2$	$8 \pm 0,2$

Tableau 4.1. Paramètres d'ouverture associés aux différents profils d'ouverture de la figure 4.12.

Cette analyse conduit a plusieurs conclusions :

- Au cours d'une étape de relaxation de la force, l'ouverture de la fissure augmente, ceci alors même que, comme on l'a vu précédemment, la vitesse de propagation diminue (et donc que  $K_I$  diminue).
- Un chargement à plus fort déplacement imposé entraîne une augmentation de l'ouverture (et comme vu précédemment une augmentation de la vitesse de propagation).
- L'ouverture de la fissure dans le temps au cours d'une relaxation dépend du déplacement imposé et/ou de l'histoire complète du chargement.

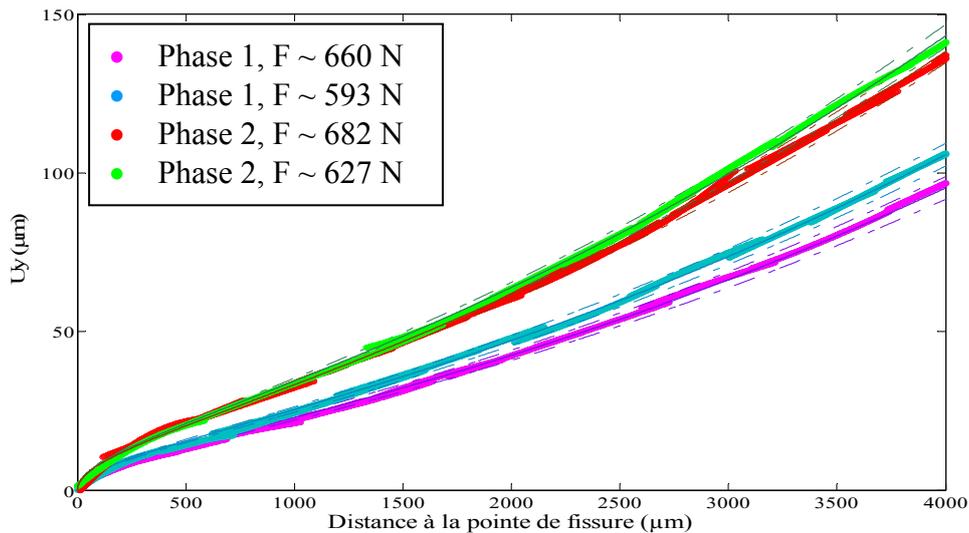


Figure 4.16. Profils d'ouverture mesurés pour un échantillon de résine au cours d'un chargement de plusieurs jours qui a comporté différentes conditions de mise en charge.

Si nos hypothèses d'analyse sont correctes, le paramètre d'ouverture  $p_1$  est proportionnel au rapport  $K_I/E^*$ . D'autre part,  $K_I$  semble au premier ordre proportionnel à la force (cf. paragraphe 4.2.3). Les observations faites ci-dessous impliquent alors qu'au cours d'une phase de relaxation, le module d'Young effectif de l'échantillon viscoélastique diminue plus fortement que la force externe de compression, ce qui suggère une relation non triviale entre la déflexion de la demi-éprouvette, la force et le module élastique relaxé au sein de l'échantillon, très certainement induite par la partie de l'éprouvette plastifiée au voisinage du trou. Les mesures réalisées montrent, dans le cadre de nos hypothèses que la relaxation conduit :

- pour la 1<sup>ère</sup> étape, à une diminution de la force de 10%, une augmentation de l'ouverture de 10% et donc une diminution du module de 20% en 18 heures.
- pour la 2<sup>ème</sup> étape, à une diminution de la force de 10%, une augmentation de l'ouverture de 4% et donc une diminution du module de 14% en 63 heures.

On constate donc que la relaxation est fortement dépendante du déplacement imposé et/ou de l'histoire du chargement. L'ordre de grandeur du temps caractéristique d'une telle relaxation varierait ainsi pour les deux étapes entre  $3 \cdot 10^5$  s et  $1.5 \cdot 10^6$  s.

#### 4.2.2.3 Profils d'ouverture des matrices époxy-amine à morphologie complexe

Les figures 4.17 et 4.18 représentent différents profils mesurés respectivement dans une résine de type R et la matrice RP11.5 contenant du PES. Dans ces deux matériaux pour lequel un régime lent de propagation a pu être observé, les fissures sont relativement courtes, ce qui

rend l'ajustement des profils délicat, mais permet néanmoins d'évaluer le paramètre d'ouverture  $p_1$  dans les deux matériaux comme étant de  $(2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ m}^{0.5}$  pour la résine pure R et de  $(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ m}^{0.5}$  pour le mélange RP11.5. L'ouverture deux fois moins grande pour la résine pure R pour des vitesses de propagation comparable est cohérente avec la différence de niveau de force occasionnant cette propagation et une baisse relative de rigidité dans le mélange RP11.5 due à l'ajout de 11,5% massique de PES dans la résine.

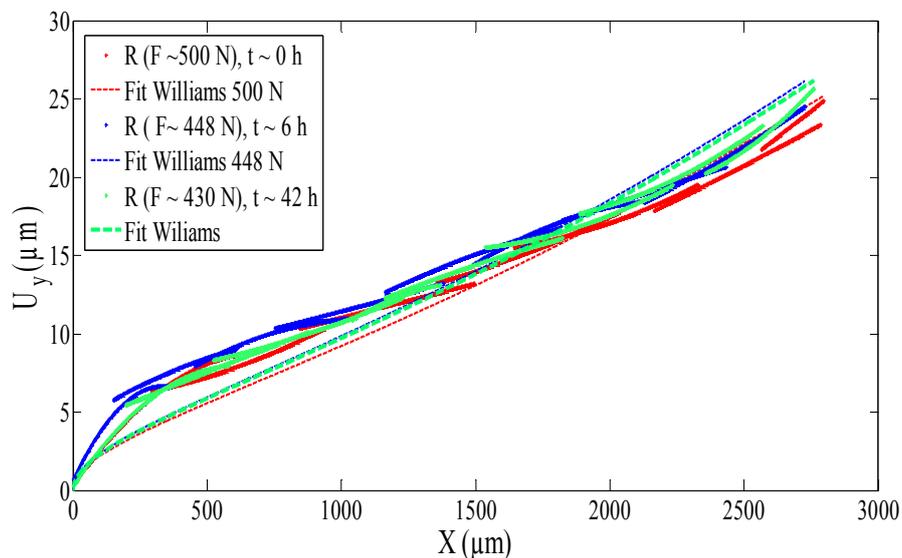


Figure 4.17. Profils d'ouverture mesurés pour un échantillon de résine R sur environ deux jours d'observation sous chargement à déplacement fixe.

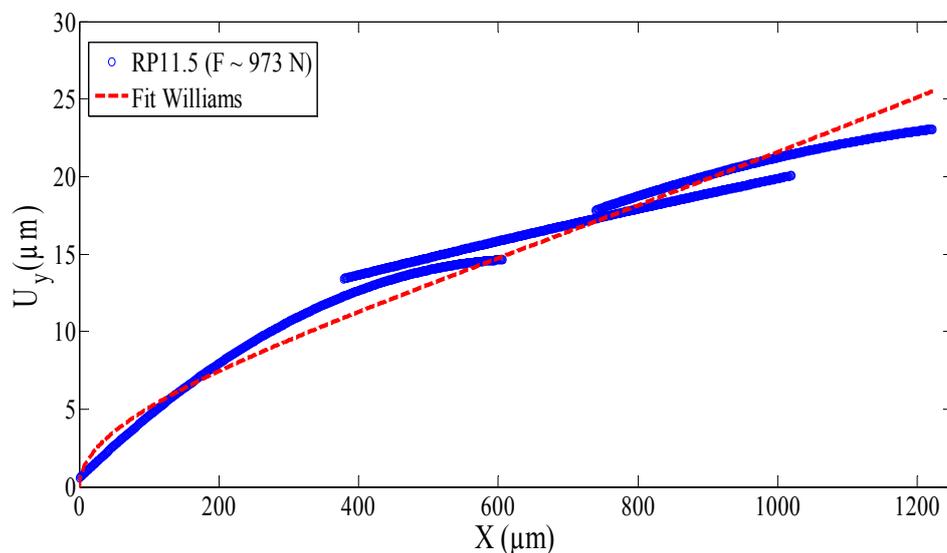


Figure 4.18. Profil d'ouverture mesuré pour un échantillon de résine RP11.5.

### 4.2.3 Détermination du facteur d'intensité des contraintes et diagramme $K_I(V)$

Pour déterminer  $K_I$  à partir de l'ouverture des fissures, il faut savoir quelle valeur prendre pour le module d'Young sujet à la viscoélasticité. Comme on l'a vu précédemment, la dépendance temporelle de ce module est loin d'être triviale. Pour contourner la difficulté, on peut considérer la dépendance linéaire observée entre le logarithme de la vitesse de propagation et la force de compression ressentie par l'échantillon. Cette dépendance suggère fortement au premier ordre une dépendance linéaire de  $K_I$  avec la force car pour un régime lent de propagation, il y a généralement une dépendance exponentielle de la vitesse de propagation avec le facteur d'intensité des contraintes<sup>[3]</sup>. Cette dépendance peut se justifier raisonnablement en supposant que l'énergie mécanique permettant la propagation est transmise par le biais d'un moment de flexion de la poutre en grande déformation.

Dans ce paragraphe nous proposons de donner une première visualisation du diagramme de vitesse en fonction de  $K_I$  en utilisant d'une part, le paramètre d'ouverture mesuré pour déterminer de manière raisonnable quel doit être le niveau du facteur d'intensité des contraintes et d'autre part, une dépendance linéaire de  $K_I$  avec la force, reflétée par la dépendance linéaire de la vitesse de propagation avec cette dernière. Pour fixer le niveau de  $K_I$ , le module d'Young utilisé est le module élastique mesuré en DMA linéaire à 1 Hz, sous une amplitude de déformation de 0,1% (cf. tableaux 3.1 et 3.5) et à 25°C, soit la température à laquelle sont conduits nos essais de propagation lente de fissure. Ce module est associé aux vitesses les plus élevées qui sont obtenus directement après déplacement rapide des mors avant relaxation.

La figure 4.19 représente le diagramme  $K_I(V)$  obtenu dans le cas du PMMA avec un module d'Young de 2,975 GPa. On peut constater que la tendance vérifiée par les données est en plutôt bon accord avec la courbe de tendance des données expérimentales réalisées par W. Döll<sup>[3]</sup>.

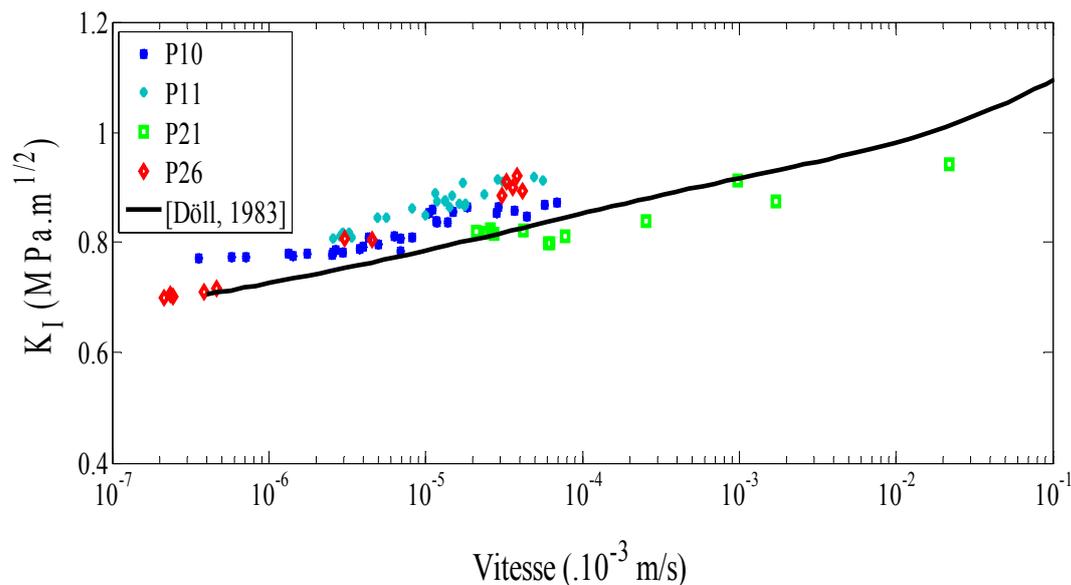


Figure 4.19. Diagramme  $K_I(V)$  obtenu pour différents échantillons de PMMA.

La figure 4.20 représente les diagrammes  $K_I(V)$  obtenus pour les différentes résines étudiées. Les vitesses de propagation se situent dans une gamme bien inférieure à celle observée pour le PMMA.

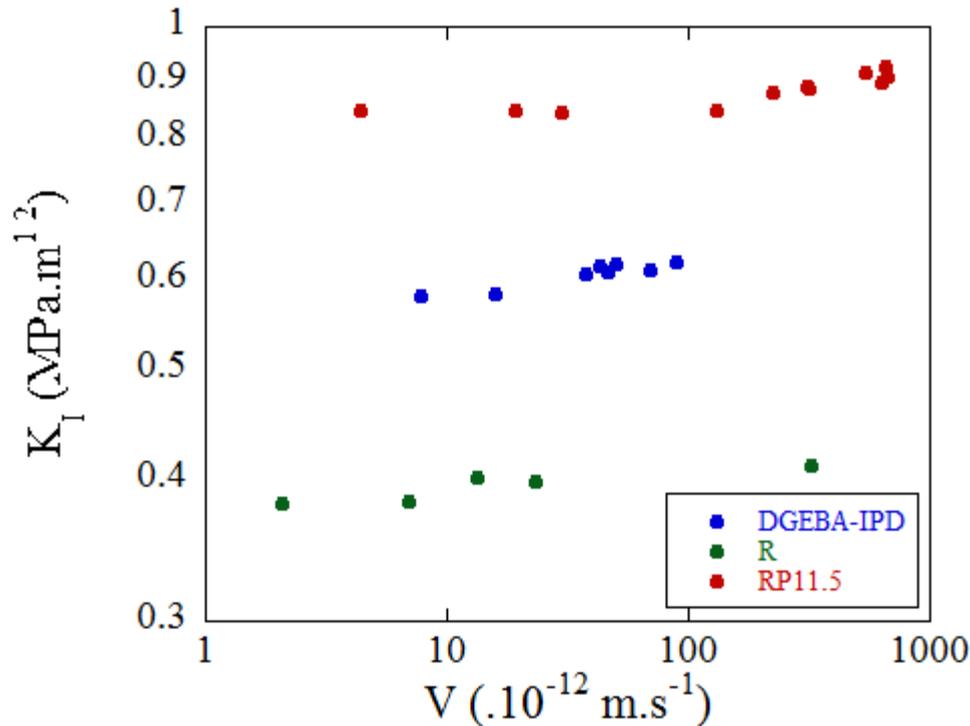


Figure 4.20. Diagramme  $K_I(V)$  obtenu pour les différentes résines époxy-amines étudiées.

### 4.3 Etude *in situ* de la zone de process

La figure 4.21 montre la différence entre l'observation optique et AFM de la pointe de fissure dans les deux matériaux modèles thermoplastique et thermodurcissable. La propagation de fissure dans le PMMA se caractérise en surface notamment par la formation d'une vallée de quelques microns de profondeur autour de la fissure. Sur les pentes de cette vallée se développent un ensemble de déformations plastiques localisées. En comparaison, la zone entourant la pointe de fissure dans une résine DGEBA-IPD est beaucoup moins accidentée, présentant peu d'endommagement manifeste. On peut noter qu'une cuvette centrée sur la pointe de fissure se forme, rappelant la cuvette observée lors de la propagation lente d'une fissure dans les verres d'oxyde<sup>[4]</sup>, qui était une manifestation purement élastique par effet de Poisson de l'extension verticale de l'échantillon dans un champ de contrainte globalement en compression perturbé par la concentration des contraintes en pointe de fissure.

L'observation *in situ* par AFM permet de mieux appréhender la zone de déformation plastique (zone de process) à la pointe de fissure, c'est l'objet de ce paragraphe. Les deux matériaux modèles seront étudiés successivement.

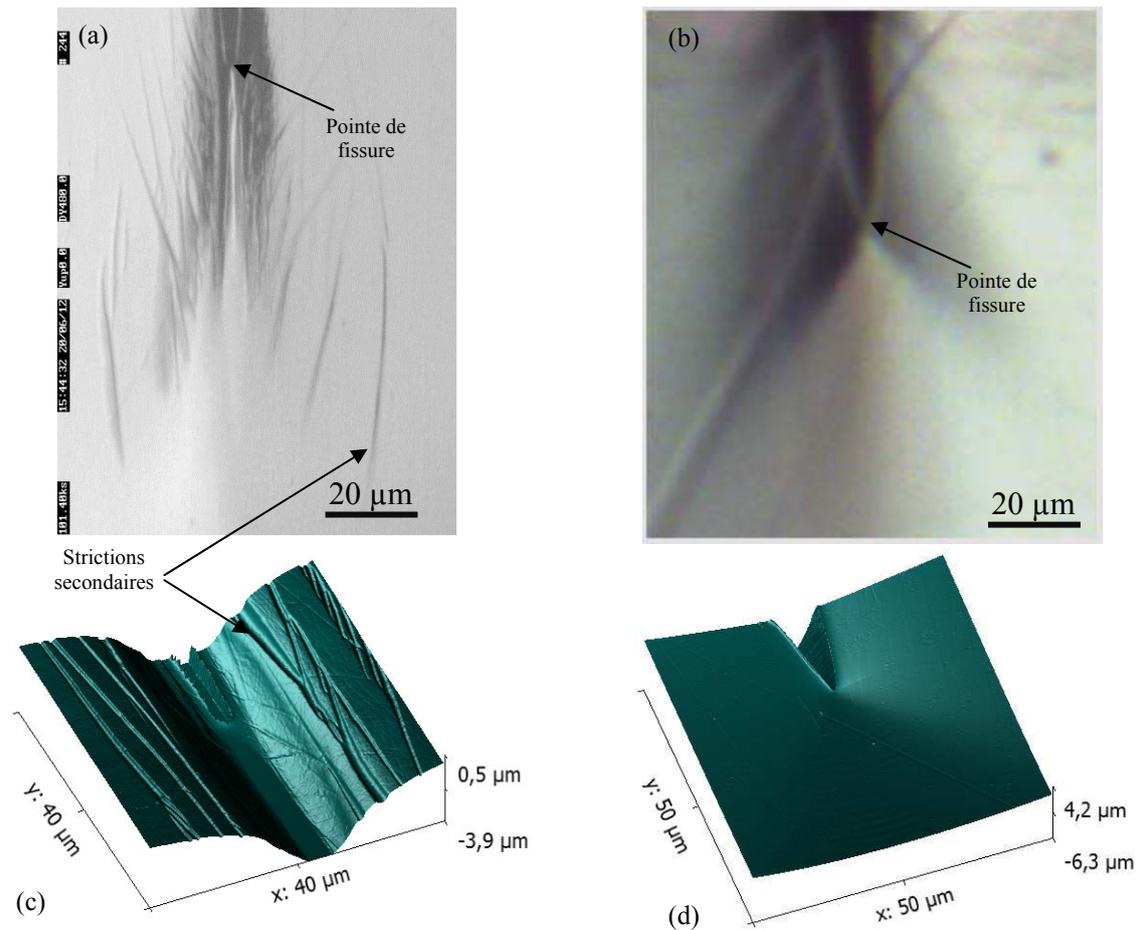


Figure 4.21 Observations optiques (en haut) et AFM (en bas) du voisinage de la pointe de fissures dans le PMMA (a, c), caractérisé par une cuvette plastique et des strictions secondaires, et dans la résine époxy-amine stœchiométrique DGEBA-IPD (b, d), sans endommagement manifeste. Les images AFM correspondent au signal de hauteur acquises à 0,3 Hz en mode contact.

### 4.3.1 PMMA

#### 4.3.1.1 Mise en évidence d'un champ de déformation/contrainte complexe et spécifique à l'intersection front de fissure/surface libre de l'échantillon

Comme nous l'avons vu en introduction de ce paragraphe, l'endommagement dans le voisinage de la pointe de fissure dans le PMMA est complexe. De plus, il se manifeste dans une zone de plusieurs centaines de microns. Pour obtenir des observations précises de cette zone des images AFM de 40x40  $\mu\text{m}$  ont été acquises en mode contact. La bonne reconstruction de la topographie de la surface libre sur une largeur suffisamment étendue autour de la pointe de surface a été assurée grâce à l'excellente stabilité de la propagation stationnaire d'une fissure à une vitesse moyenne mesurée en optique de l'ordre du nm/s. La tête de l'AFM a été positionnée dans l'axe de la fissure, à 300  $\mu\text{m}$  en avant de la pointe de fissure et des images ont été acquises toutes les 15 minutes sans aucun déplacement de la zone balayée, pendant une période d'environ 3 jours, période nécessaire pour laisser la pointe de

fissure arriver dans la zone imagée et la traverser. Un soin particulier a été dédié (notamment en termes de stabilité thermique) pour minimiser les dérives latérales de l'AFM. Une série de 150 images a ainsi pu être obtenue, montrant l'évolution de la topographie de cette zone au cours de la propagation stationnaire. La figure 4.22 présente six de ces images acquises à différents moments au cours de la propagation de fissure.

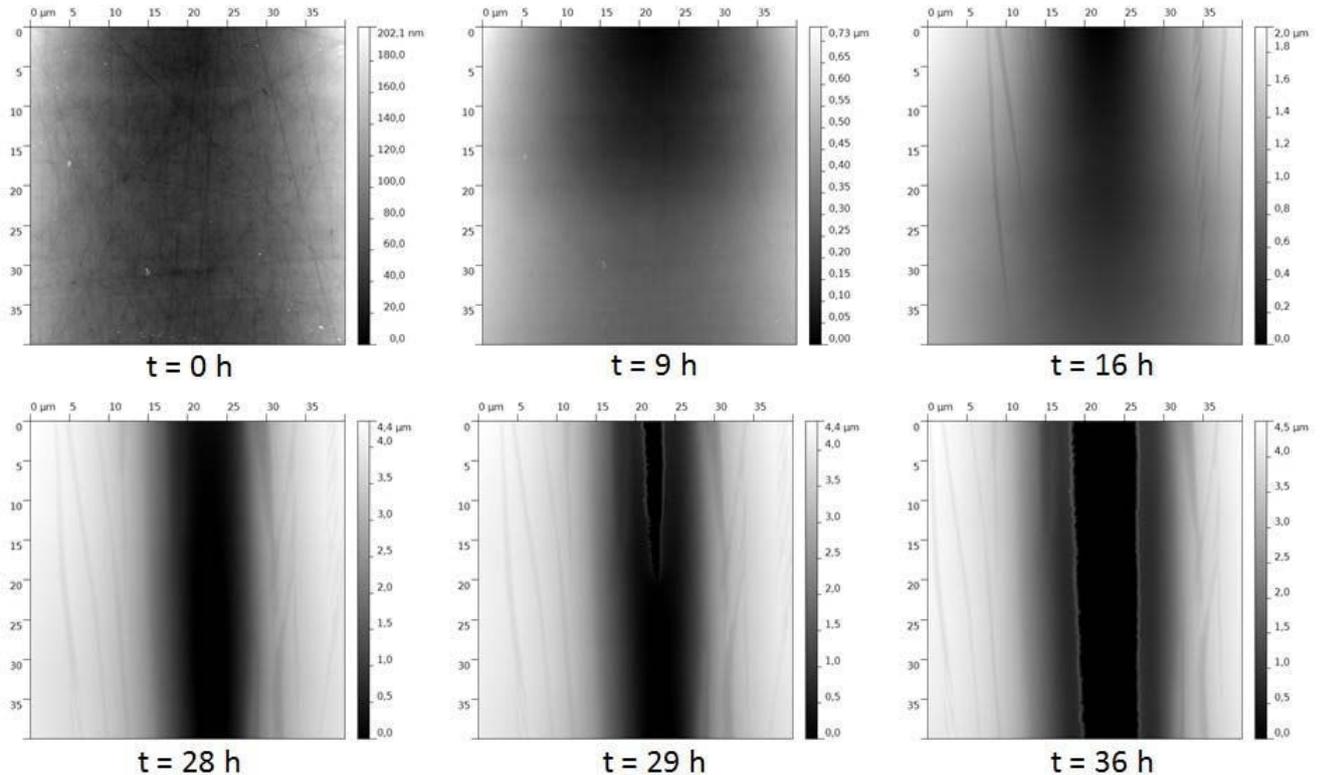


Figure 4.22 Sélection d'images topographiques AFM (correspondance respective à la figure 4.5) en mode contact acquises *in situ* durant la propagation stationnaire d'une fissure (haut vers le bas) dans le PMMA. Images de  $40 \times 40 \mu\text{m}$  et vitesse de scan de 0,3 Hz. La vitesse moyenne de propagation de fissure est  $\sim 1 \text{ nm/s}$ .

Au cours de la propagation, une vallée se développe progressivement en avant de la pointe de fissure. Plusieurs bandes parallèles à l'axe de la fissure grandissent, correspondant à des strictions locales secondaires qui semblent accommoder la courbure des pentes de la vallée principale. Ces bandes présentent une certaine symétrie par rapport à l'axe de la fissure et une périodicité spatiale relative avec une distance de séparation de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$  entre deux bandes. Cette périodicité n'est cependant pas parfaite et des bandes de striction transverses sont également observées. Il est bon de signaler que dans le fond de la vallée, directement à l'avant de la pointe de fissure, on n'observe pas de structures fibrillaires ni de discontinuités de déformation (autres que celles liées aux strictions secondaires) avant que la fissure ne traverse la zone. Ceci reste vrai même en réalisant des images de plus petite taille pour améliorer la résolution latérale et même à très faible distance de la pointe de fissure. Cette observation semble contre-indicative du développement d'une zone de craquelures en avant de la fissure.

La reconstruction totale des déplacements de la surface en fonction de la distance à la pointe de fissure a été obtenue en prenant en compte la vitesse de propagation de la fissure mesurée optiquement avant et après la série d'images AFM, et remesurée par AFM au cours de la traversée de la zone imagée par la fissure. Pour chaque ligne de scan AFM (perpendiculaire à la fissure), dont on connaît précisément le temps d'acquisition, on peut alors déterminer la distance à laquelle cette ligne se situe par rapport à la pointe de fissure. Le résultat de cette reconstruction est représenté sur la figure 4.23. Cette reconstruction qui assure la superposition propre des images AFM sur un axe de distance à la pointe de fissure permet de visualiser clairement la déformation globale de la surface à l'échelle locale dans le voisinage de la pointe de fissure. Les endommagements secondaires sont en revanche effacés par la superposition des images du fait d'un moyennage spatial conséquent. Une mesure réalisée par la suite directement sur l'échelle latérale adéquate au moyen d'un profilomètre optique a permis de valider la reconstruction ainsi réalisée. Il est intéressant de constater ici l'équivalence entre l'évolution temporelle du champ de déplacement hors plan de la surface dans une zone fixe qui va progressivement être traversée par la fissure en propagation stationnaire et le champs de déplacement hors plan mesuré spatialement autour de la pointe de fissure à un instant donné.

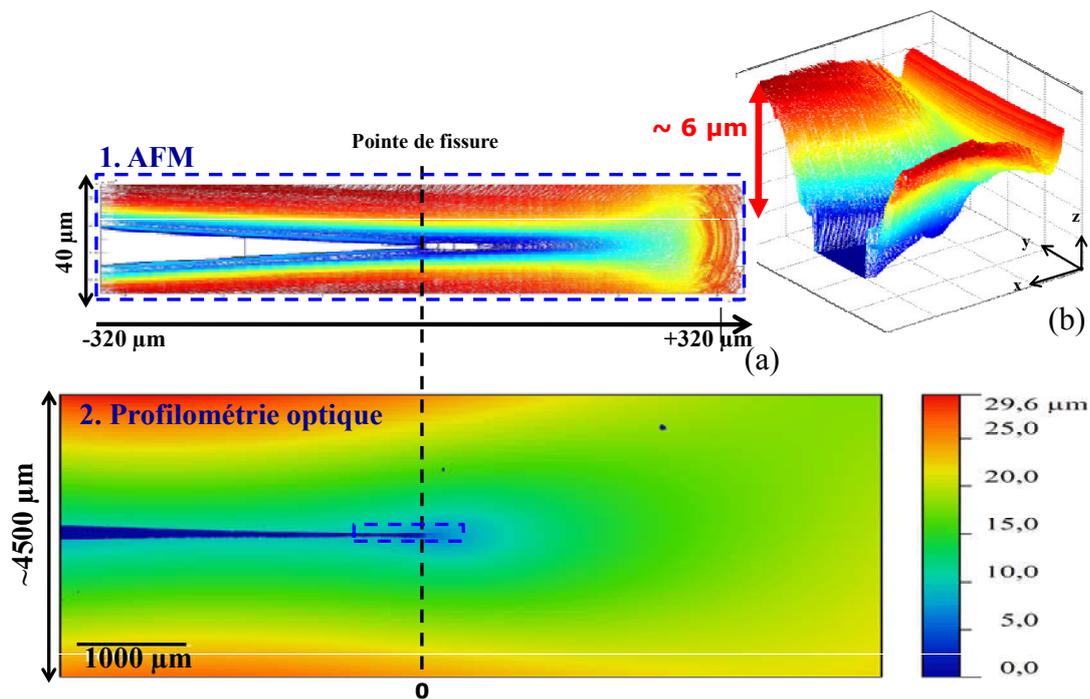


Figure 4.23 Reconstruction de la topographie de la région en pointe de fissure du PMMA par recombinaison d'une longue série d'images AFM de  $40 \times 40 \mu\text{m}$  progressivement traversées par la fissure en propagation. (a) représentation en rapport d'aspect unitaire. (b) représentation 3D compactée pour mieux apprécier la forme de la cuvette plastique. NB : les régions blanches dans la partie (a), ainsi que la partie aplatie à la base de la figure (b) sont conséquentes à une saturation de l'imagerie AFM du fait de la forte excursion verticale dans une si grande région et ne doivent pas être interprétées.

L'observation de ce champ de déplacement conduit à une meilleure caractérisation de la vallée de striction qui se forme suivant l'axe de propagation. En géométrie DCDC, un effet élastique de Poisson entraîne toujours la formation d'une cuvette centrée sur la pointe de fissure. La distribution angulaire d'une telle dépression élastique est homogène, ce qui place la pointe de fissure au centre d'un entonnoir régulier dans le cas où le matériau reste dans le domaine élastique. De manière frappante, la forme de la dépression observée dans le PMMA est fortement étendue suivant l'axe de propagation, se terminant environ 300  $\mu\text{m}$  en avant de la pointe de fissure. La largeur de la zone de dépression est d'environ 20  $\mu\text{m}$  tandis que sa profondeur est de l'ordre de 6  $\mu\text{m}$ . La persistance de la vallée ainsi observée le long des lèvres de la fissure ouverte (en arrière de la pointe de fissure) montre de plus que la plus grande partie de la déformation ici observée est de nature plastique.

Le champ de déformation/contrainte qui se développe à la surface autour de la pointe de fissure est visiblement complexe et dominé par une forte déformation plastique à des distances de la pointe de fissure de l'ordre de la centaine de microns, significativement plus grandes que les dimensions attendues pour la zone de craquelure connue pour se développer à la pointe de fissure dans le PMMA (*cf.* section 1.3.2.2). Qui plus est, la surface externe ne présente aucun signe clair de la formation de fibrilles perpendiculaires à la fissure alors que la résolution latérale de l'AFM devrait permettre leur observation (la distance caractéristique entre fibrilles reportée dans la littérature étant de l'ordre de 30 nm<sup>[5]</sup>). On a alors suspecté que l'état de déformation/contraintes très spécifique à la surface libre de l'échantillon (en particulier la différence de triaxialité entre l'état de contrainte en surface et dans le volume) pouvait induire un changement radical des mécanismes d'endommagement.

Pour vérifier cet état de fait, une analyse *post mortem* des surfaces de fracture au voisinage de la surface libre a été menée par microscopie électronique à balayage après déposition d'un film mince de platine pour éviter l'endommagement du polymère par le faisceau d'électrons. L'observation ainsi réalisée est représentée sur la figure 4.24. Ces observations révèlent que tout le long des surfaces de l'échantillon, une couche d'une profondeur de l'ordre de 7  $\mu\text{m}$ , présente un aspect de fractographie distinct de ce qui se passe dans le volume, avec une ligne de démarcation bien marquée entre les deux régions. Ces analyses *post mortem* supportent bien l'hypothèse d'un mécanisme de plastification à la surface de l'échantillon différent du mécanisme classique de formation de craquelure qui se produit en volume.

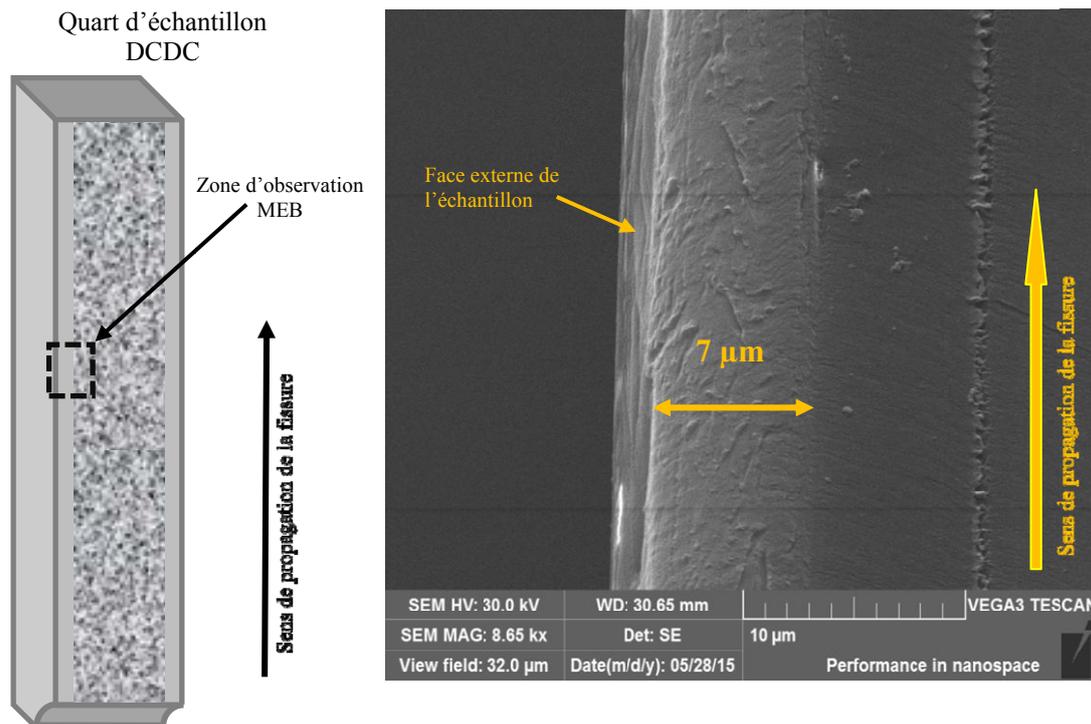


Figure 4.24 Imagerie MEB de la surface de rupture *post mortem* d'un échantillon DCDC de PMMA : mise en évidence d'une couche de surface (de profondeur  $\sim 7 \mu\text{m}$ ) dans laquelle les mécanismes de déformation plastique avant fissuration sont différents de ceux qui se produisent dans le volume du matériau.

L'analyse des déplacements dans le plan de la surface, présentés dans la partie suivante, permettent une étude approfondie de la déformation plastique développée dans cette couche de surface.

#### 4.3.1.2 Etude des déformations dans le plan par suivi du réseau des lignes de polissage et détermination de la taille de la zone de process.

L'ensemble des rayures de polissage (initialement bien droites et spatialement denses) constitue un excellent réseau naturel pour suivre les déformations dans le plan correspondant à la surface extérieure au cours de la propagation de la fissure (figure 4.25). Pour s'affranchir des importantes déformations hors plan reportées dans le paragraphe précédent, nous avons choisi de travailler sur les images d'erreur (voir section 2.4.9). La figure 4.25 permet d'apprécier la déformation intense que subit le matériau à l'échelle micrométrique à l'approche de la fissure. L'essentiel de la déformation dans le plan est constitué par une elongation forte dans la direction perpendiculaire à l'axe de fissure, localisée dans une zone centrée autour de l'axe de fissure dont la largeur initiale non déformée (d'environ  $10 \mu\text{m}$ ) double grossièrement sa taille lorsque la fissure la traverse. En dehors de cette zone (parties supérieure et inférieure des images), les rayures de polissage semblent n'être que

translatées et non déformées, sinon très localement lorsqu'elles sont traversées par une striction secondaire.

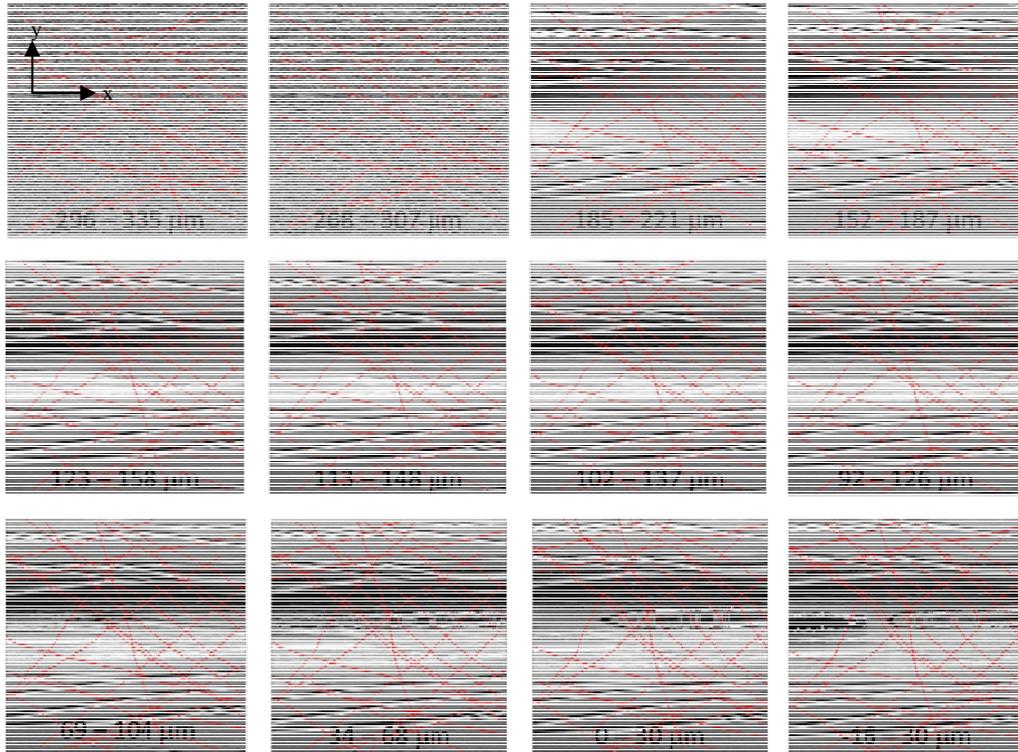


Figure 4.25 Déformations dans le plan de rayures à la surface d'un échantillon de PMMA en fonction de la distance à la pointe de fissure (indiquée pour chaque image pour le bord gauche et le bord droit de l'image) propageant de la gauche vers la droite suivant l'axe  $x$ . Les images utilisées sont des images ( $40 \times 40 \mu\text{m}$ ) du signal d'erreur AFM en mode contact. Pour les quatre dernières images, la zone centrale à droite de l'image est perturbée par un artefact lié à la limite de course verticale du tube piézométrique de l'AFM.

Pour quantifier le taux de déformation atteint, nous avons identifié parmi les points d'intersection des rayures de polissage, une série de triades de points formant des repères initialement orthogonaux et alignés aux directions principales  $x$  (parallèle à la fissure) et  $y$  (normale à la fissure). Le déplacement relatif de ces points permet d'estimer l'évolution de la déformation moyenne à une échelle d'environ  $1 \mu\text{m}$  au cours de la propagation, comme illustré en figure 4.26. Les déformations  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{xy}$ , et  $\varepsilon_{yy}$  ainsi estimées, représentent les déformations nominales (rapportées à la forme initiale des triades dans le repère non déformé), mais seront généralement représentées dans le repère déformé pour rendre appréciable leur positionnement sur les images AFM à chaque étape de la propagation. En estimant la précision de pointage des points d'intersections à environ  $30 \text{ nm}$ , l'erreur commise sur l'évaluation des déformations est d'environ 3%.

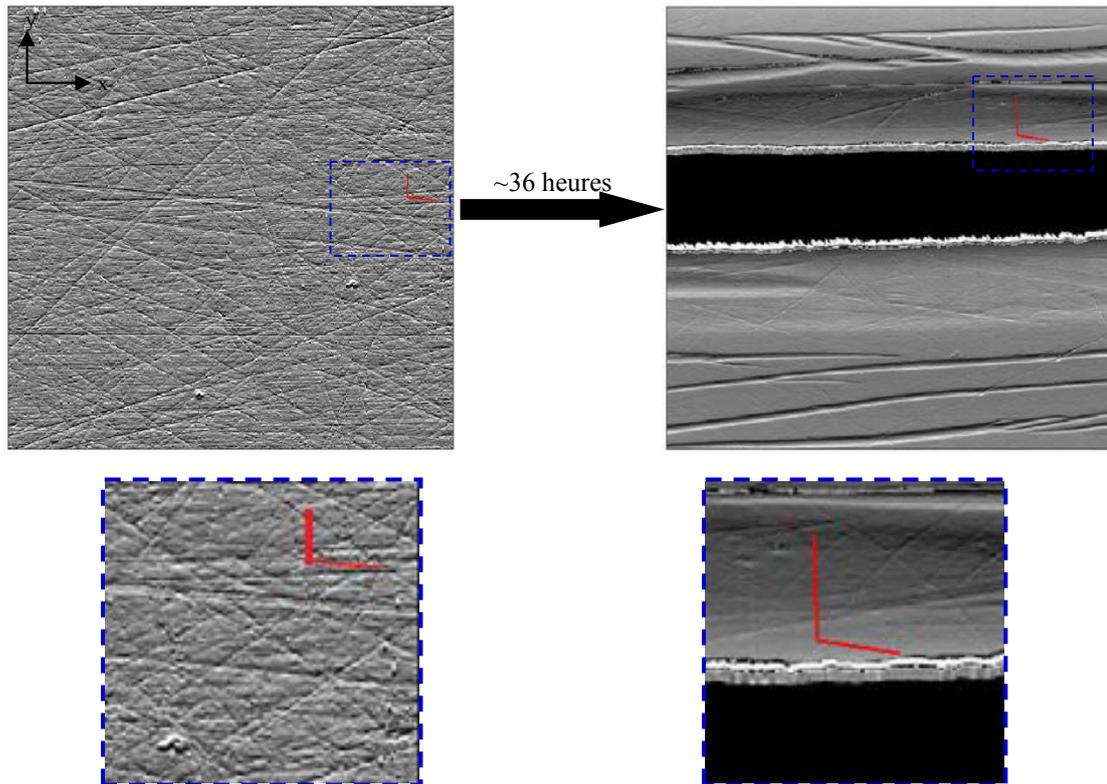


Figure 4.26 Illustration de la technique *surface defect tracking* par un suivi de la déformation d'une triade de points orthonormés par rapport à la direction de propagation de la fissure (axe x) dans le PMMA. Ces analyses sont basées sur des images  $40 \times 40 \mu\text{m}$  AFM du signal d'erreur. Les figures en dessous sont des agrandissements des zones autour de triade de points orthonormés.

La figure 4.27 présente les résultats obtenus pour deux triades différentes, initialement positionnées respectivement à proximité de l'axe de la fissure, et à une distance de  $7 \mu\text{m}$  d'écart par rapport à cet axe. Les déformations sont tracées en fonction de la distance à la pointe de fissure. On peut constater une augmentation significative du terme  $\epsilon_{yy}$  d'extension en direction normale à la fissure lorsque la distance à la pointe de fissure devient inférieure à  $150 \mu\text{m}$ , alors que la longueur de la zone de dépression décrite précédemment est de  $300 \mu\text{m}$ . La déformation  $\epsilon_{xx}$  n'est pas significativement affectée. On peut remarquer que pour les des deux triades la déformation  $\epsilon_{yy}$  commence à augmenter à la même distance de  $150 \mu\text{m}$  de la pointe et suit la même allure linéaire en s'approchant de la pointe de fissure. Mais, alors que la triade sur l'axe de fissure finit par saturer à une déformation d'environ 75% en correspondance de la pointe de fissure, la triade à  $7 \mu\text{m}$  de l'axe présente une saturation de déformation à une valeur plus faible et à une distance d'environ  $80 \mu\text{m}$  de la pointe. La saturation de déformation, qui persiste d'ailleurs même une fois la fissure passée, est un indice de la nature plastique dominante de ces déformations.

Ces observables permettent d'établir que la taille de la zone de process qui se développe à la surface de l'échantillon de PMMA est de  $150 \mu\text{m}$ , ce qui est 4-5 fois supérieur à la taille de la zone de craquelure mesurée par W. Döll<sup>[3]</sup>. Le comportement observé, avec notamment une augmentation progressive de la déformation dans la zone de process n'est, de plus, pas

compatible avec le développement d'une zone de craquelure, mais supportent l'hypothèse d'une couche de surface dans lesquels les mécanismes de plastification sont dominés par un cisaillement en volume (sans cavitation). On remarque que l'apparente augmentation de volume due à la forte extension  $\varepsilon_{yy}$  (avec  $\varepsilon_{xx}=0$ ) est en réalité compensée par la contraction en direction  $z$  normale à la surface décrite précédemment, si on assume que ce régime en cisaillement se limite à la couche de profondeur de  $7\ \mu\text{m}$  mise en évidence dans la figure 4.24.

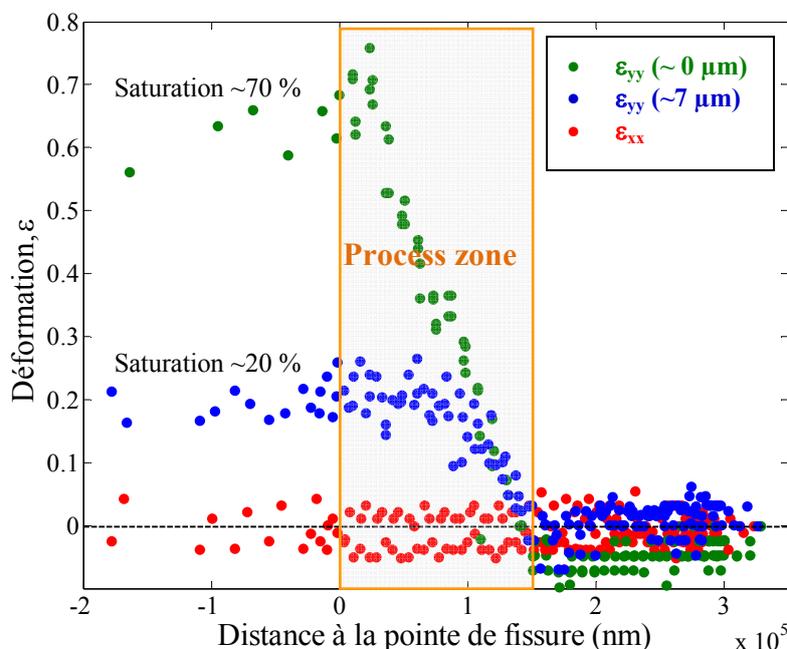


Figure 4.27 Détermination de la taille de la process zone en surface dans le PMMA à partir de la technique *surface defect tracking*. Les valeurs  $0\ \mu\text{m}$  et  $7\ \mu\text{m}$  définissent les distances de la triade de points par rapport à l'axe principal de propagation de la fissure.

Une analyse complémentaire du même type a été effectuée sur une triade traversée par une bande de déformation localisée secondaire. Suite à l'observation que les lignes de polissage traversent ces zones de localisation en subissant transitoirement un changement brusque d'angle, on peut leur attribuer une déformation très grande et homogène. On peut donc estimer directement la valeur de ce taux de déformation à partir du déplacement des points de la triade. Comme illustré en figure 4.28, la déformation dans ces localisations atteint très rapidement des valeurs de saturation très élevées (de l'ordre de 450%) et concerne uniquement la phase initiale de leur développement sur une distance d'environ  $30\ \mu\text{m}$  à partir de leur pointe, qui avance en concomitance avec l'extrémité de la grande dépression à  $300\ \mu\text{m}$  de la pointe de fissure. Ces régions peuvent être raisonnablement attribuées à des craquelures secondaires affectant la zone de surface pour accommoder la formation de la striction principale.

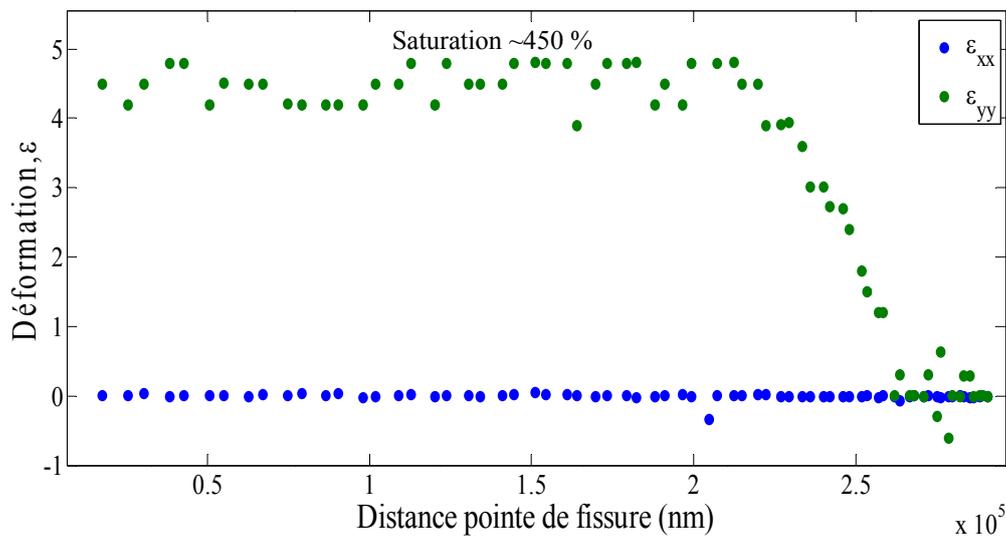
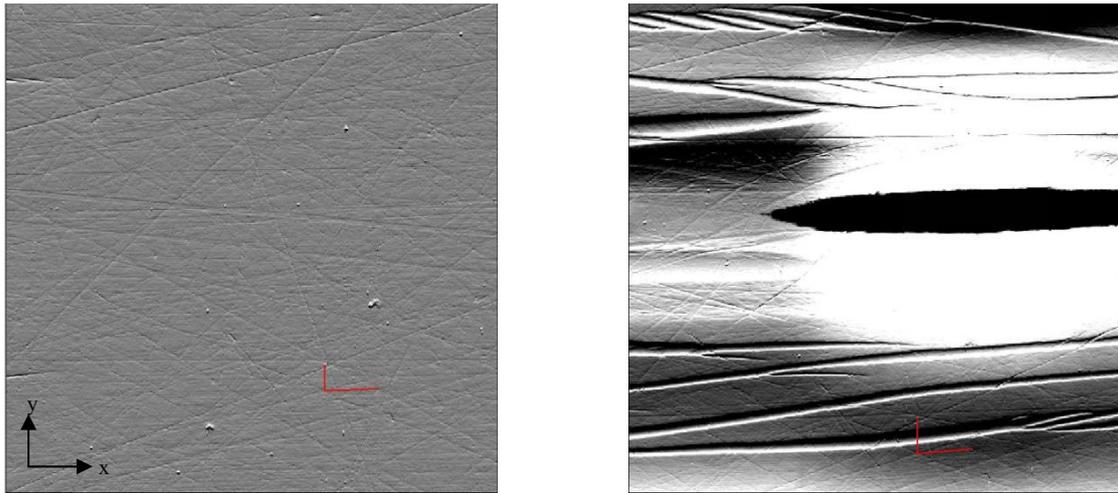


Figure 4.28 Illustration et résultat de la technique *surface defect tracking* appliquée à un couple de segments traversé par une déformation localisée secondaire.

La complexité du champ de déformations plastiques affectant la surface dans le cas du PMMA rend très difficile l'application des techniques de corrélation digitale d'images, notamment à cause de la forte modification de l'apparence des images en termes de niveaux de gris entraînée à la fois par l'intensité des dénivellements et par le développement progressif du réseau complexe de strictions secondaires. Malgré la réalisation de plusieurs études préliminaires, nous avons fait le choix de ne pas présenter ces analyses ici, parce qu'elles n'apportent actuellement aucune information supplémentaire aux analyses déjà présentés à partir du suivi du réseau des lignes de polissage, mis à part la confirmation du bon accord entre les deux techniques.

### 4.3.2 Résine époxy-amine stœchiométrique DGEBA-IPD

L'analyse du champ de déformation associé à la propagation de fissure dans la résine DGEBA-IPD est beaucoup plus simple que dans le cas du PMMA car le champ est beaucoup plus régulier et il affecte une région bien plus petite, de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ , qui peut être contenue dans une image AFM unique (*cf.* figure 4.6).

#### 4.3.2.1 Analyse des déformations dans le plan par le suivi du réseau de lignes de polissage

Un protocole d'analyse identique à celui établi pour l'étude des déformations dans le PMMA a été utilisé. On peut noter sur la figure 4.29 que l'ensemble de la propagation observée pendant plusieurs jours est contenue dans une même zone d'observation de  $50\ \mu\text{m}$ . Le résultat de l'analyse pour une triade se trouvant dans l'axe de propagation de la fissure est présenté sur la figure 4.30. D'une façon analogue à l'analyse du PMMA, on constate l'absence de déformation  $\varepsilon_{xx}$  en direction parallèle à la fissure, alors que la déformation  $\varepsilon_{yy}$  en direction normale présente une extension à partir d'une distance de  $7,5\ \mu\text{m}$  de la pointe de fissure et qui augmente d'une façon plutôt linéaire jusqu'à atteindre une déformation maximale d'environ 30% à la pointe de fissure. Mais on constate que ces valeurs sont considérablement inférieures à celles du PMMA.

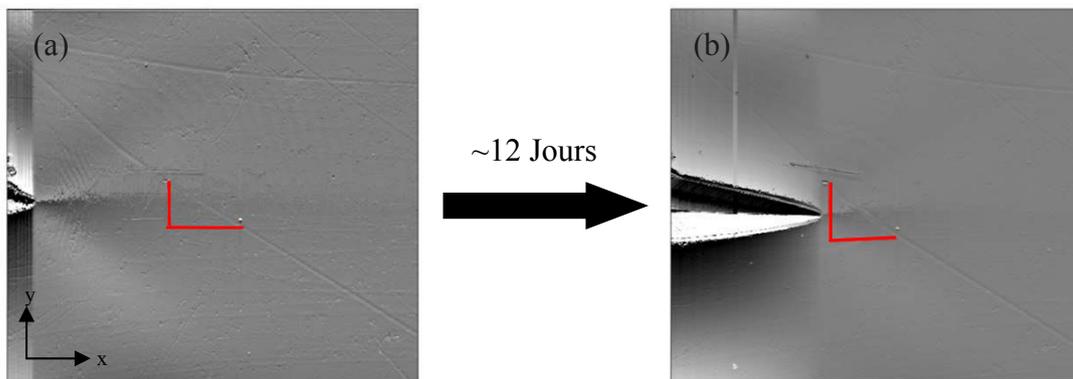


Figure 4.29 Représentation de la déformation d'une triade de défauts sur des images AFM  $50 \times 50\ \mu\text{m}$  du signal d'erreur lors de l'approche de la pointe de fissure suivant l'axe x (au bout de 12 jours). (a) Image de référence, (b) image finale déformée.

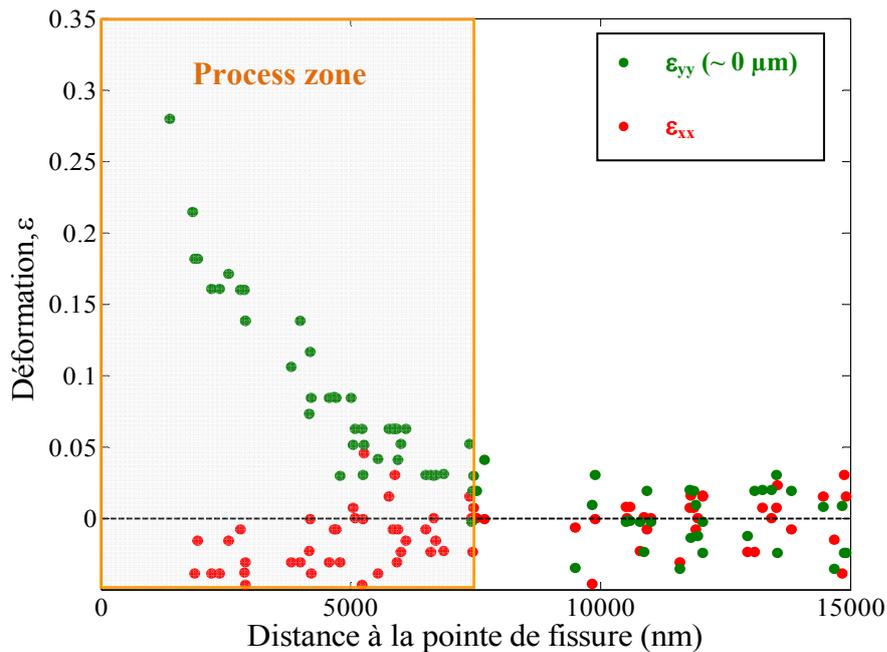


Figure 4.30 Détermination de la taille de la process zone en surface dans la résine époxy-amine DGEBA-IPD à partir de la technique *surface defect tracking*. La triade est prise dans l'axe de la fissure, soit un écart  $\sim 0 \mu\text{m}$ .

#### 4.3.2.2 Analyse des déformations dans le plan par corrélation digitale d'images (DIC)

L'application du code de DIC à la série de mesures *in situ* sur la DGEBA-IPD permet de se faire une image plus complète du champ de déformation dans la process zone pendant la propagation stationnaire lente de la fissure. Comme discuté en section 4.2.3, les vitesses de propagation dans les résines époxy sont bien inférieures à celles observables pour le PMMA. Notamment la présence d'une instabilité de propagation à une vitesse maximale  $V_C$  de l'ordre du nm/s, ainsi que l'occurrence d'une relaxation viscoplastique lente de la charge en compression appliquée à l'échantillon, nous limitent à atteindre des régimes stationnaires convenables pour l'observation AFM *in situ* uniquement pour des vitesses de l'ordre de 10 pm/s. La figure 4.31 montre le champ de déformation entre deux images où la fissure a avancé de façon stationnaire sur une distance d'environ 1  $\mu\text{m}$ , faible par rapport à la région de déformation plastique de 7  $\mu\text{m}$  identifiée dans la section précédente. Cette image donne donc un aperçu des zones d'activité plastique pendant la propagation stationnaire, qui peut être interprétée comme une dérivée (gradient) du champ stationnaire par rapport à la direction de propagation de la fissure.

Malgré l'apparente symétrie radiale de la cuvette observée dans les images de topographie AFM (figure 4.21) on remarque que l'activité plastique se concentre sur deux directions formant un angle d'environ  $38^\circ$  par rapport à l'axe de propagation. L'apparence de ces régions de concentration est plutôt différente de ce qu'on pourrait imaginer comme contour de la zone plastique à partir des solutions de la mécanique de la fracture linéaire élastique. Cet effet est dû à l'asymétrie du comportement plastique lors des phases de chargement et

déchargement associés à la propagation stationnaire. Plus précisément les deux lignes de concentration (indiquées en bleu sur la figure 4.31) séparent une zone en avant de la fissure où le matériau est en train d'être chargé et étiré plastiquement, d'une zone de déchargement dans laquelle les déformations plastiques restent figées dans le matériau. Le résultat observé est très similaire à l'illustration faite en figure 4.32 qui dérive d'une simulation par éléments finis de la propagation stationnaire d'une fissure dans un matériau élasto-plastique<sup>[6]</sup>. La forme très ouverte des profils de fissure à l'échelle micrométrique témoigne des grandes déformations plastiques subies par le matériau dans la zone de process.

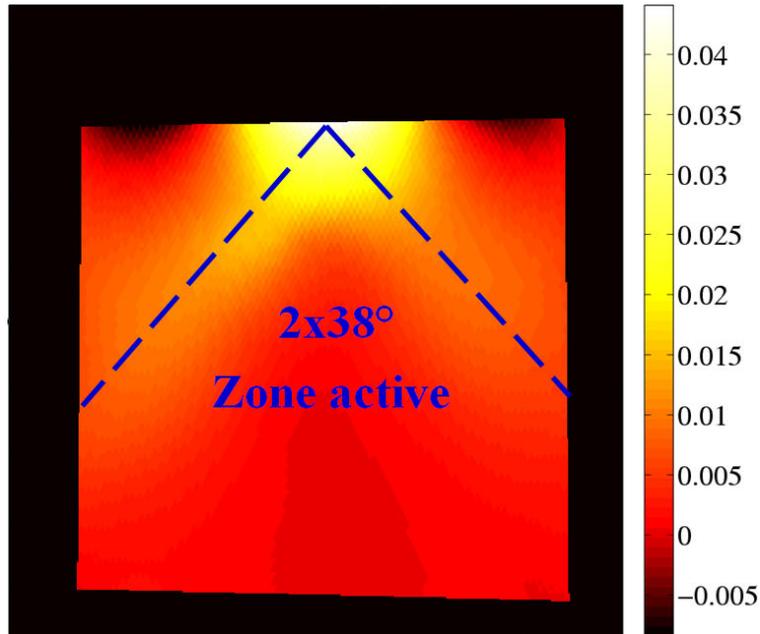


Figure 4.31 Champ de déformation différentielle  $\epsilon_{yy}$  dans la direction horizontale entre deux images à deux étapes de la propagation rapprochées par rapport à la taille de la process zone.

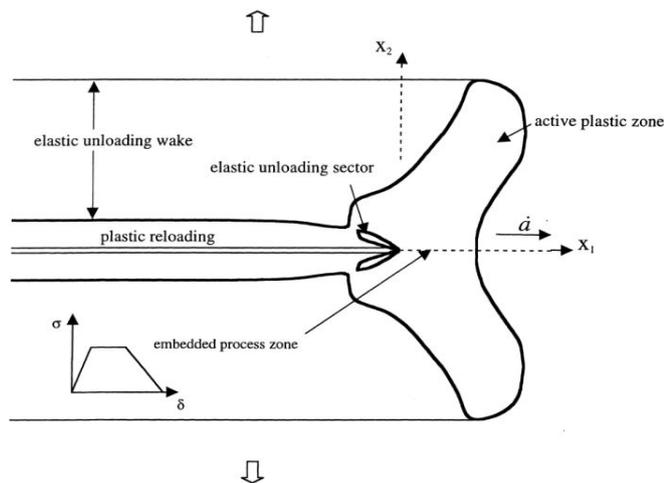


Figure 4.32. Modélisation élasto-plastique de la zone plastique autour d'une fissure en propagation quasi-statique dans un polymère, sous hypothèse de plasticité confinée et de chargement en mode I. D'après Landis et al.<sup>[6]</sup>.

## 4.4 Conclusions

Dans les deux types de polymères vitreux étudiés, un régime de propagation de fissure lent et stationnaire a pu être analysé. Pour le PMMA, la dépendance  $K_I(V)$  mesurée est en bon accord avec les mesures réalisées précédemment<sup>[3]</sup> en d'autres géométries de sollicitation. Dans le cas des résines époxy-amine, ce régime est mis en évidence pour la toute première fois. Alors que la forme de la dépendance  $K_I(V)$  mesurée pour l'ensemble des résines étudiées est assez proche de celle du PMMA (augmentation linéaire du facteur d'intensité des contraintes avec le logarithme de la vitesse), les vitesses de propagation maximales mesurées pour les résines dans ce régime sont très inférieures, et notamment de l'ordre du  $\text{nm.s}^{-1}$ , à comparer avec des vitesses qui atteignent le  $\text{cm.s}^{-1}$  pour le thermoplastique.

L'observation *in situ* par AFM a également permis de suivre à la surface de l'échantillon les mécanismes d'endommagement à l'échelle de la zone de process et d'illustrer la différence de nature des déformations plastiques entre les deux types de matériaux. Pour le PMMA, qui présente traditionnellement une propagation de fissure lente accompagnée par la formation d'une craquelure à la pointe, les observations ont révélé qu'en surface ce mécanisme t'était altéré en faveur de l'étirement sans craquelure d'une couche superficielle de matériau (de profondeur d'une dizaine de  $\mu\text{m}$ ) qui présente donc une striction plastique localisée avant que la fissure ne se propage en son sein (figure 4.33 à gauche). Ce changement de mécanisme (d'une fissuration avec craquelure à une fissuration avec striction en cisaillement local) peut être justifié par la réduction en surface de la composante de traction hydrostatique. Dans la résine DGEBA-IPD la formation de craquelures est empêchée par le fort degré de réticulation du matériau, si bien que le mécanisme de déformation plastique observé en surface peut être supposé de même nature que celui présent en volume, avec peut être une légère augmentation de taille de la process zone en conséquence du changement de triaxialité des contraintes induit par la proximité à la surface (figure 4.33 à droite).

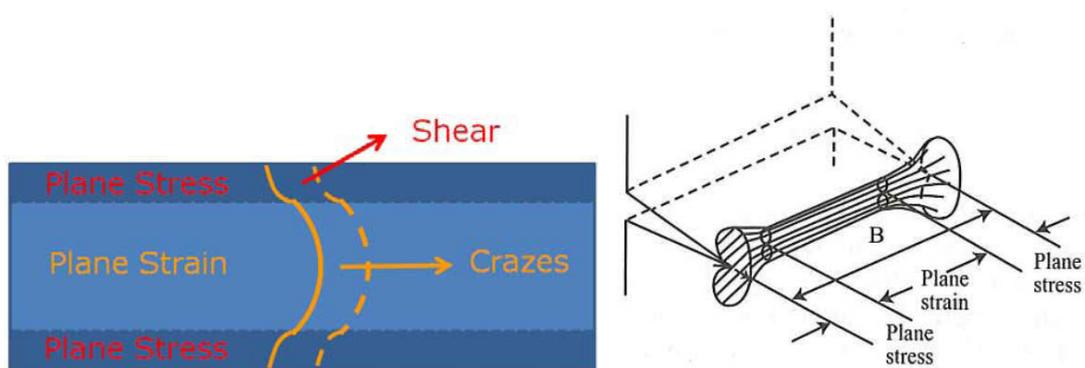


Figure 4.33. Schéma représentant l'effet de la surface sur les mécanismes de déformation plastique dans la process zone du PMMA (gauche) et des résines époxy (droite, modèle *Dog Bone*)<sup>[7]</sup>.

Bien que le déchirement ultime du matériau par le passage de la fissure dans la process zone se fasse en surface par des mécanismes apparemment similaires, l'organisation de la

déformation plastique dans le PMMA est visiblement perturbée par le fait que le mécanisme dominant sur la plus grande partie de l'épaisseur de l'échantillon est de nature différente, ce qui conduit au développement de la zone de striction sur plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  ainsi qu'à sa complexification par la formation d'un réseau de craquelures secondaires en surface.

On remarque que l'extension maximale mesurée en pointe de fissure dans le PMMA et la résine, respectivement de 75% et 30% sont assez proches des extensibilités limites attendues pour ces deux matériaux sur la base des longueurs de chaînes entre points de réticulation ou d'enchevêtrements, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une plastification isochore (et donc essentiellement par cisaillement) dans les deux matériaux en surface. Au contraire les déformations de 450% estimés pour les zones de striction secondaire en surface du PMMA sont plutôt cohérentes avec les valeurs typiques liées à la formation d'une craquelure.

#### 4.5 Bibliographie

- [1] D. C. Phillips, J. M. Scott, and M. Jones, "Crack propagation in an amine-cured epoxide resin," *J. Mater. Sci.*, vol. 13, pp. 311–322, 1978.
- [2] G. Pallares, L. Ponson, A. Grimaldi, M. George, G. Prevot, and M. Ciccotti, "Crack opening profile in DCDC specimen," *Int. J. Fract.*, vol. 156, pp. 11–20, 2009.
- [3] W. Döll, "Optical interference measurements and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones," in *Crazing in Polymers*, H. H. Kausch, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1983, pp. 105–168.
- [4] A. Grimaldi, M. George, G. Pallares, C. Marlière, and M. Ciccotti, "The Crack Tip: A Nanolab for Studying Confined Liquids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 165505, 2008.
- [5] E. J. Kramer, "Microscopic and molecular fundamentals of crazing," in *Crazing in Polymers*, H. H. Kausch, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1983, pp. 1–56.
- [6] C. M. Landis, T. Pardoën, and J. W. Hutchinson, "Crack velocity dependent toughness in rate dependent materials," *Mech. Mater.*, vol. 32, pp. 663–678, 2000.
- [7] J. L. Halary, F. Laupretre, and L. Monnerie, *Polymer Materials: Macroscopic Properties and Molecular Interpretations*. John Wiley & Sons, 2011, pp. 201.

# Chapitre 5

## Modélisation de l'énergie de rupture : de la propagation quasi-statique au *stick-slip*

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>151</b>
<b>5.2</b>	<b>Modélisation de l'énergie de fracture .....</b>	<b>153</b>
5.2.1	Considérations générales.....	153
5.2.2	Cas de la propagation stationnaire.....	154
5.2.3	Propagation en <i>stick-slip</i> .....	157
<b>5.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>160</b>
<b>5.4</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>161</b>

---



## 5.1 Introduction

Dans la littérature scientifique relative à la propagation de fissures dans les polymères vitreux, les propriétés des polymères thermoplastiques (tel que le PMMA) et des thermodurcissables (telles que les résines époxy) sont décrites d'une façon assez différente.

Pour les thermoplastiques la propagation à l'échelle macroscopique est décrite par une courbe  $K(V)$  reliant le facteur d'intensité de contrainte à la vitesse de propagation de la fissure, comme en figure 5.1.a. Cette courbe présente en général deux régions à pente positive (propagation stable), séparées par une région hypothétique à pente négative (instable) où la propagation stationnaire de la fissure ne peut pas être mesurée. La première région à basse vitesse correspond à une propagation quasi-statique, où les valeurs de la courbe  $K(V)$  sont déterminées essentiellement par la dissipation viscoplastique dans la process zone en pointe de fissure. La deuxième région à haute vitesse correspond à un régime de propagation dynamique dominé par les effets inertiels.

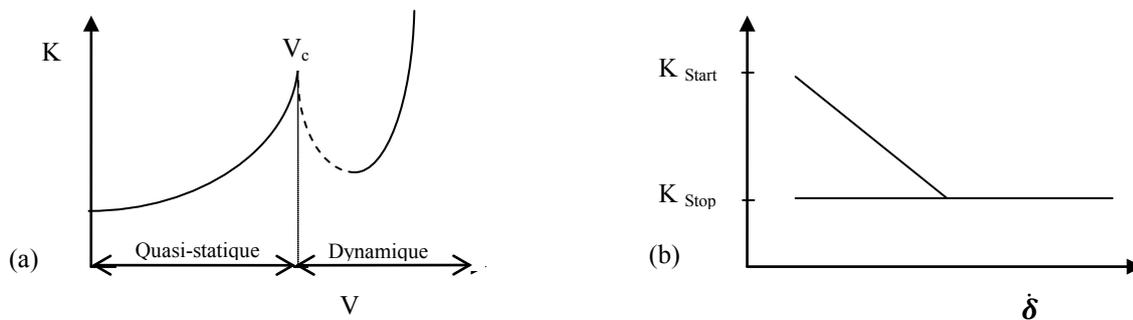


Figure 5.1 (a) Diagrammes  $K(V)$  pour la propagation stationnaire dans les thermoplastiques, le domaine en pointillé après la vitesse critique  $V_c$  correspond à une région instable. (b) Diagramme  $K(\delta)$  pour les thermodurcissables indiquant les valeurs de  $K_{Start}$  et  $K_{Stop}$  pour le démarrage et l'arrêt de la fissuration rapide en fonction de la vitesse de chargement  $\delta$  de l'échantillon de test.

Pour les thermodurcissables la propagation à l'échelle macroscopique est décrite comme une propagation instable (ou *stick-slip*) dans laquelle la propagation de fissure se caractérise par une alternance de phases de propagation rapide (*slip*) et d'arrêt (*stick*). Ce régime est caractérisé pour un diagramme (figure 5.1.b) indiquant les valeurs de  $K_{Start}$  et  $K_{Stop}$  pour le démarrage et l'arrêt de la fissuration rapide en fonction de la vitesse de chargement  $\delta$  imposée à l'échantillon de test.

Nos essais de suivi *in situ* de propagation de fissure par microscopie à force atomique, résolus à l'échelle nanométrique, ont permis de révéler pour les thermodurcissables fragiles tels les résines epoxy, un comportement de propagation stationnaire totalement analogue à celui des thermoplastiques, et d'en caractériser la courbe  $K(V)$  dans le régime quasi-statique. Ce régime n'était pas observé auparavant parce que la vitesse maximale  $V_C$  atteignable en régime stationnaire s'est révélée être très faible, de l'ordre du nm/s, ce qui n'est pas détectable par des techniques de microscopie optique, alors que les techniques AFM *in situ* permettent de suivre la propagation lente jusqu'à des vitesses aussi faibles que des picomètres par

seconde. D'une façon complémentaire les travaux de Takahashi et Arakawa<sup>[1]</sup> ont permis de caractériser la phase de propagation rapide (*slip*) comme une branche rapide de la courbe  $K(V)$  pour des résines époxy, avec des vitesses minimales très élevées de l'ordre de 100 m/s, difficilement mesurables sur des échantillons de taille centimétrique, même avec une caméra rapide. D'autre part les travaux récents de Hattali et al.<sup>[2]</sup> ont montré qu'on peut obtenir une dynamique de propagation de type *stick-slip* dans le PMMA si on applique des taux de chargement suffisamment rapides aux échantillons de test.

L'ensemble de ces observations suggère que le courbe  $K(V)$  de propagation stationnaire et la courbe de *stick-slip*  $K_{Start}/K_{Stop}(\delta)$  soient deux facettes complémentaires d'une même physique pour la propagation des fissures dans tous les types de polymères vitreux, de façon analogue à ce qui est observé dans la dynamique de pelage des rubans adhésifs<sup>[3]</sup>.

Ceci dit, il n'est pas évident de faire un lien entre la courbe  $K(V)$  et la courbe  $K_{Start}/K_{Stop}(\delta)$ . L'approche classiquement utilisé pour relier la courbe  $K(V)$  au régime de *stick-slip* est d'identifier  $K_{Start}$  avec la valeur maximale  $K_{Max}$  dans la branche quasi-statique de la courbe  $K(V)$  et  $K_{Stop}$  avec la valeur minimale  $K_{Min}$  de la branche dynamique de la courbe  $K(V)$ . Le *stick-slip* peut alors être vu comme le cycle représenté en rouge dans la figure 5.2. Mais une telle représentation ne rend pas compte de la diminution de  $K_{Start}$  avec notamment la vitesse de chargement  $\delta$  constatée dans les observations sur les époxy comme en figure 5.1(b).

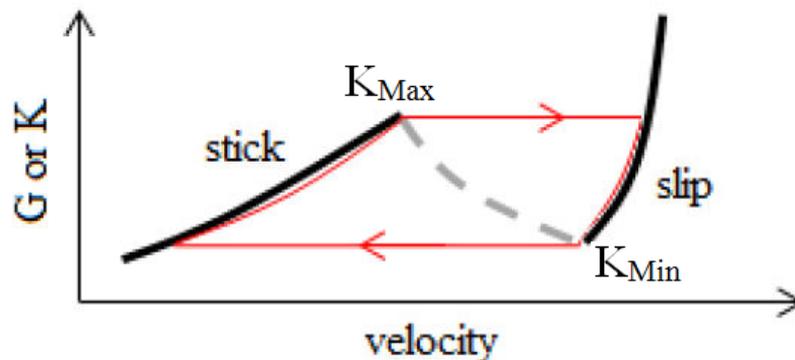


Figure 5.2 Représentation classique de la dynamique de *stick-slip* dans les diagrammes  $K(V)$ .

Dans les prochaines sections on propose un scénario unificateur qui a l'ambition de dériver indépendamment les caractéristiques de la courbe  $K(V)$  et de la courbe  $K_{Start}/K_{Stop}(\delta)$  à partir des études du comportement viscoplastique de polymères vitreux modèles, mesurés dans des tests de compression uniaxiale en fonction du taux de déformation  $\dot{\epsilon}$  (voir sections 3.2.2 et 3.3.5), ainsi que des mesures AFM *in-situ* des déformations plastiques associées à la propagation (voir section 4.3).

## 5.2 Modélisation de l'énergie de fracture

### 5.2.1 Considérations générales

En accord avec le modèle de Dugdale<sup>[4]</sup>, la taille caractéristique  $R_{PZ}$  de la process zone pour un matériau élasto-plastique parfait est donnée par :

$$R_{PZ} \sim \frac{K_C^2}{\sigma_y^2} \sim \frac{E\Gamma}{\sigma_y^2} \quad (5.1)$$

ce qui dans les polymères vitreux prend des valeurs typiques des quelques microns (résines époxy) ou dizaine de microns (thermoplastiques)<sup>[5]</sup>. L'émoussement plastique de la pointe de fissure conduit en outre à l'établissement d'une ouverture caractéristique constante en bord de la process zone (*crack tip opening displacement, CTOD*)<sup>[5]</sup> :

$$\delta_{COD} \sim \frac{\Gamma}{\sigma_y} \sim \frac{K_C^2}{E\sigma_y} \quad (5.2)$$

Ce qui dans les polymères vitreux prend des valeurs typiques environ dix fois inférieurs à  $R_{PZ}$ . La gamme d'observation de l'AFM de quelques dizaines de microns est donc optimale pour une description plus fine du champ de déformation dans la process zone dans les polymères vitreux. Une comparaison directe de deux images AFM typiques pour le suivi *in situ* de la process zone dans un verre de silice ( $R_{PZ} \sim 5 \text{ nm}$ <sup>[6]</sup>) et d'un polymère thermoplastique ( $R_{PZ} \sim 30 \text{ }\mu\text{m}$ ) rend compte très visuellement de la plus grande déformation de la forme de la fissure à l'échelle micrométrique pour les polymères vitreux.

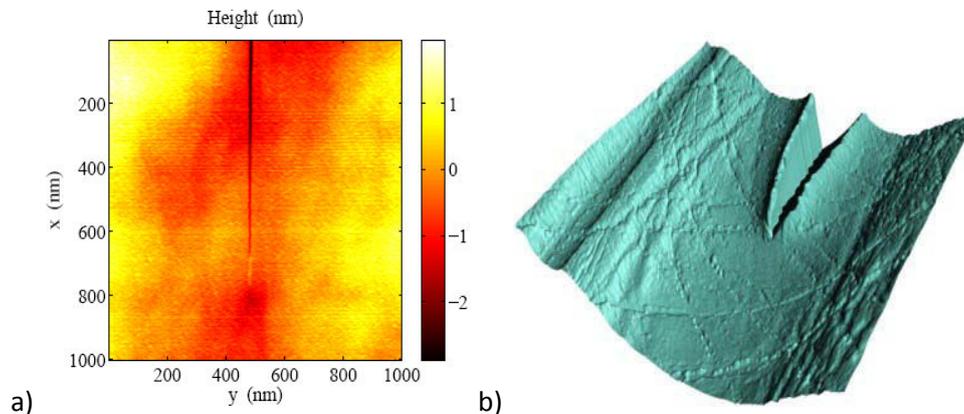


Figure 5.3 Image AFM *in-situ* d'une fissure se propageant a) dans un verre de silice (Image de  $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}$  d'après Han et al. <sup>[6]</sup> et b) dans du PMMA (Image de  $40 \times 40 \text{ }\mu\text{m}$ , étude présente). Les deux images représentent le topographie de la surface extérieure intersectée normalement par le plan de fissure.

En conséquence de la nature élasto-visco-plastique écrouissante des polymères vitreux, bien que le modèle de Dugdale fournisse des bons ordres de grandeur de la taille de la process zone, le champ de déformation dans la process zone devient plus complexe et dépend de la vitesse de propagation de la fissure, qui affecte à la fois le seuil de plastification et les propriétés d'écrouissage (*cf.* sections 3.2.2 et 3.3.5).

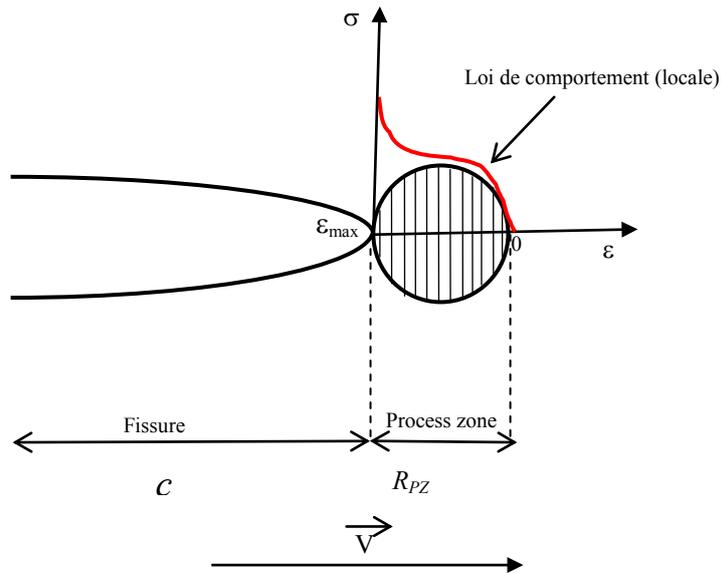


Figure 5.4 Schéma du profil d'ouverture de la fissure à l'échelle de la process zone, ainsi que du champ de contraintes de la fissure et de la process zone en propagation quasi-statique en accord avec le modèle de Dugdale

Une représentation de champs de contrainte résultant dans la process zone est donnée en figure 5.4, où la courbe de chargement du matériau à la valeur de  $\dot{\epsilon}$  pertinente est représentée en rouge, en assumant que la déformation dans la process zone évolue linéairement d'une valeur négligeable à une valeur maximale  $\epsilon_{max}$  qui dépend aussi critiqueusement de  $\dot{\epsilon}$ . Cette représentation, certes grossière, permet une meilleure visualisation du rôle du champ de déformation plastique dans la zone de process.

Il faut en outre faire une distinction entre le développement de la process zone pendant le chargement monotone d'une fissure fine présentant peu de plasticité initiale (pre-crack dynamique) et la process zone qui se développe d'une façon incrémentale pendant la propagation stationnaire de la fissure. Dans le premier cas le taux de déformation dans la zone de process est déterminé par la vitesse de chargement  $\dot{K}$ , alors que dans le deuxième cas le taux de déformation dans la zone de process est déterminé par la vitesse de propagation  $V$  de la fissure.

### 5.2.2 Cas de la propagation stationnaire

Dans le régime de propagation stationnaire, la propagation d'une fissure à vitesse constante  $V$  dans les polymères vitreux s'accompagne de la propagation d'une process zone viscoplastique ayant aussi des caractéristiques constantes dans le temps.

On a donc l'émergence d'un temps caractéristique  $t_{PZ}$  nécessaire à la fissure pour parcourir à la vitesse  $V$  une distance égale à la taille  $R_{PZ}$  de la process zone<sup>[7]</sup> :

$$t_{PZ} \sim \frac{R_{PZ}}{V} \quad (5.3)$$

En considérant le défilement à vitesse  $V$  de la process zone comme représenté en figure 5.4, un point de matière en amont de la fissure sera soumis pendant la traversée de la process zone à un étirement d'une déformation initiale  $\varepsilon_{\min}$  (qu'on va supposer petite) à la déformation maximale  $\varepsilon_{\max}$  que le matériau peut supporter avant rupture. Le taux de déformation caractéristique associée au passage de la zone de process est donc :

$$\dot{\varepsilon}_F \sim \frac{\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}}{t_{ZP}} \sim \frac{\varepsilon_{\max} \cdot V}{R_{PZ}} \quad (5.4)$$

L'indice F dans  $\dot{\varepsilon}_F$  se réfère au fait que dans la situation stationnaire, ce taux de déformation est piloté par la propagation de la fissure à la vitesse  $V$ . L'hypothèse d'un gradient de déformation presque linéaire dans la process zone est appuyée par nos observations AFM *in situ* (voir section 4.3.1.2). L'effet de la vitesse de propagation sur le comportement du matériau est donc relié à l'effet du taux de déformation  $\dot{\varepsilon}_F$  sur la réponse du matériau aux grandes déformations vécues par la process zone, comme indiqué schématiquement dans la figure 5.5.

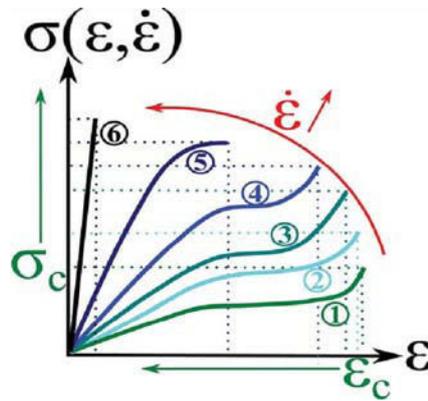


Figure 5.5 Représentation schématique de la dépendance de la loi de comportement d'un polymère par rapport aux variations de vitesse de déformation  $\dot{\varepsilon}$  ; d'une façon générale, l'augmentation de  $\dot{\varepsilon}$  conduit à une rigidification de la réponse linéaire, une augmentation du seuil d'écoulement et une diminution de la déformation maximale  $\varepsilon_c$  supportable avant la rupture. Extrait de Villey et al.<sup>[8]</sup>.

A partir de la connaissance des lois de comportement  $\sigma(\dot{\varepsilon}, \varepsilon)$  dans une large gamme de vitesse de déformation on peut estimer la densité volumique d'énergie  $W(\dot{\varepsilon})$  dépensée pour étirer un élément de matériau jusqu'à rupture :

$$W(\dot{\varepsilon}) = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) d\varepsilon \quad (5.5)$$

En faisant référence à la figure 5.4, pendant la propagation de la fissure d'une unité typique de longueur égale à la taille  $R_{PZ}$  de la process zone, l'énergie totale dépensée correspond à la multiplication de  $W(\dot{\varepsilon})$  sur le volume typique  $(R_{PZ})^2 h$  ( $h$  étant l'épaisseur de l'échantillon), alors que la surface de fracture créée vaut  $R_{PZ} \cdot h$ . On peut donc estimer l'énergie de fracture  $\Gamma(V)$  (en termes d'énergie dépensée dans la process zone) comme :

$$\Gamma(V) \sim \frac{R_{PZ}^2 h}{R_{PZ} h} W(\dot{\varepsilon}) \sim R_{PZ} W(\dot{\varepsilon}) \sim R_{PZ} \int_0^{\varepsilon_{\max}} \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) d\varepsilon \quad (5.6)$$

où le lien entre la vitesse de propagation  $V$  et le taux de déformation pertinent  $\dot{\epsilon}_F$  est donné par l'équation 5.4.

Si on considère une approximation de la loi de comportement par un modèle de plasticité parfaite avec une contrainte de plastification  $\sigma_y(\dot{\epsilon})$  et une extension limite  $\epsilon_{max}(\dot{\epsilon})$ , la contrainte dans la process zone devient uniforme et égale à  $\sigma_y$ , et on obtient une estimation grossière de l'énergie de fracture :

$$\Gamma(V) \sim R_{PZ} \int_0^{\epsilon_{max}} \sigma(\epsilon, \dot{\epsilon}) d\epsilon \sim R_{PZ}(\dot{\epsilon}) \sigma_y(\dot{\epsilon}) \epsilon_{max}(\dot{\epsilon}) \quad (5.7)$$

On remarque la forte analogie entre ce résultat approché et le modèle de Dugdale<sup>[4]</sup> décrit plus haut, mais avec l'enrichissement d'une prédiction de la valeur de l'ouverture critique  $\delta_{COD}(\dot{\epsilon})$  en bord de la process zone :

$$\delta_{COD}(\dot{\epsilon}) = R_{PZ}(\dot{\epsilon}) \epsilon_{max}(\dot{\epsilon}) \quad (5.8)$$

qui devrait sinon être identifiée indirectement par des mesures de ténacité du matériau.

La possibilité de relier efficacement les différentes grandeurs intrinsèques du matériau au taux de déformation pertinent fournit donc une piste vers la prédiction des énergies de fracture  $\Gamma(V)$  aux propriétés de comportement du matériau. Ceci dit, à l'étape actuelle de l'étude nous devons nous limiter à mesurer les grandeurs  $\epsilon_{max}$  et  $R_{PZ}$  par nos campagnes de mesure AFM *in situ*, de les combiner avec nos mesures de loi de comportement au taux de déformation pertinent, et de vérifier la consistance entre les prédictions de notre modélisation (équation 5.6).

A titre d'exemple, dans le cadre des résines époxy, en vue des valeurs typiques mesurés  $\epsilon_{max} \sim 0.3$ ,  $R_{PZ} \sim 7 \mu m$  et de la gamme de vitesse observée entre la limite expérimentale du pm/s et la vitesse critique  $V_C \sim 1 \text{ nm/s}$  estimée pour le seuil d'instabilité, les observations de propagation stationnaires qu'on a présenté correspondent à une gamme de taux de déformations  $\dot{\epsilon}_F$  entre  $10^{-8}$  et  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , qui se trouve être dans une gamme plus faible que celle accessible par les tests de compression uniaxiale qui va environ de  $10^{-3}$  à  $10^1 \text{ s}^{-1}$ . Mais en conséquence de la faible dépendance constatée des lois de comportement en  $\dot{\epsilon}$ , on peut quand même estimer des ordres de grandeurs pour l'énergie de rupture en proximité de la vitesse critique  $V_C \sim 1 \text{ nm/s}$ , qui se trouve à l'intersection entre les deux ensembles de données :

$$\begin{aligned} \Gamma(V \sim 1 \text{ nm/s}) &\sim R_{PZ}(V \sim 1 \text{ nm/s}) \sigma_y(\dot{\epsilon} \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}) \epsilon_{max}(V \sim 1 \text{ nm/s}) \\ \Gamma(V \sim 1 \text{ nm/s}) &\sim 7 \mu m \cdot 100 \text{ MPa} \cdot 0.3 \sim 200 \text{ J/m}^2 \end{aligned} \quad (5.9)$$

On remarque que cette modélisation est très proche du formalisme de la zone cohésive, dans lequel la réponse locale de la process zone est représentée par une loi cohésive de type  $\sigma(\delta, \dot{\delta})$ , représentant l'évolution de la contrainte cohésive en fonction de l'éloignement  $\delta$  entre les deux surfaces de fracture. Mais alors que dans le formalisme des zones cohésives le comportement plastique reste confiné à une surface de fracture bidimensionnelle, ici la modélisation est plutôt faite en volume, et fait émerger plus naturellement l'effet des

variations de volume de la process zone dans le mécanisme de développement de l'énergie de fracture du matériau. Notre modélisation pourrait donc être utile à prédire les ingrédients à mettre dans les modèles de zone cohésive, qui sont autrement souvent identifiés *a posteriori*.

On remarque que d'après le modèle de Schapery<sup>[9]</sup> relatif à la mécanique de la rupture viscoélastique, tout polymère avec une fissure en propagation peut être décomposé en deux régions : une process zone en pointe de fissure où le matériau présente de fortes déformations non-linéaires et une région extérieure, caractérisée par des déformations essentiellement viscoélastiques linéaires. Alors que beaucoup d'approches de la littérature se sont focalisées sur la modélisation de la composante viscoélastique linéaire, notre modélisation se focalise plutôt sur la modélisation de la composante intrinsèque relative à la dissipation dans la process zone. En conséquence du comportement visco-plastique écrouissant des polymères vitreux, nous estimons que cette composante intrinsèque est le facteur dominant conduisant à la fois à déterminer l'ordre de grandeur de l'énergie de rupture et sa dépendance principale à la vitesse de propagation de fissure  $V$ . Des extensions futures de la modélisation pourraient introduire des corrections d'ordre deux pour prendre en compte l'effet de la relaxation viscoélastique à plus grande échelle.

### 5.2.3 Propagation en *stick-slip*

La propagation en *stick-slip* dans les résines époxy est classiquement vue comme une alternance de phases d'arrêt et de propagation. Les phases de propagation (*slip*) commencent pour une valeur de chargement correspondant à  $K_{Start}$  (qui diminue avec la vitesse de chargement  $\dot{\delta}$ ) et s'arrêtent à une valeur  $K_{Stop}$  assez constante pour un polymère donné. La longueur de fissure parcourue est d'autant plus courte que la courbe  $K(c)$  de l'échantillon diminue vite avec la longueur de fissure  $c$ . On voit de fait un cycle complet de *stick-slip* uniquement si l'arrêt se fait sur des distances centimétriques plus courtes que la longueur de l'échantillon. La durée des phases de *slip* est très courte, comme le temps pour parcourir des distances centimétriques à des vitesses dynamiques  $V > 100$  m/s et de l'ordre de 10 ms.

La durée de la phase d'arrêt (*stick*) est bien plus longue, et elle diminue avec la vitesse de chargement  $\dot{\delta}$ . Plus précisément, dans le cadre de la mécanique de la rupture linéaire élastique (*LEFM* selon l'acronyme anglais) on peut représenter la fonction caractéristique de l'échantillon de test par :

$$K = B(c) \cdot \delta \quad (5.10)$$

En négligeant initialement les variations de longueur de fissure  $c$  causée par une éventuelle propagation lente pendant le chargement, la durée de la phase de *stick* peut s'exprimer comme :

$$t_{Stick} \sim \frac{K_{Start} - K_{Stop}}{\dot{K}} \sim \frac{K_{Start} - K_{Stop}}{B(c) \cdot \dot{\delta}} \quad (5.11)$$

Une fois qu'on a mis en évidence la présence d'un comportement de type  $K(V)$  pour les résines, on pourrait être tenté de décrire les cycles de *stick-slip* comme dans la figure 5.2 pour

le PMMA, c'est-à-dire de prendre en compte la propagation lente de la fissure pendant la phase de *stick*, ce qui nous conduirait à relier la valeur de  $K_{Start}$  à la valeur de  $K_{Max}$  expérimentée en propagation stationnaire, et qui est connue pour causer une instabilité de propagation vers le régime dynamique. Ceci dit, cette tentative d'identification n'est pas satisfaisante parce qu'il est bien connu que la valeur de  $K_{Start}$  pour les résines époxy diminue avec la vitesse de chargement  $\dot{\delta}$ , alors que  $K_{max}$  représente une propriété intrinsèque du régime de propagation stationnaire du matériau<sup>[10]</sup> et ne peut pas être reliée à  $\dot{\delta}$  en vertu des fondements de séparabilité de la LEFM.

Cet apparent paradoxe peut être rationalisé en considérant que pour que la propagation lente puisse être décrite par la courbe de régime stationnaire  $K(V)$ , il faut que pour chaque étape du chargement, autrement dit pour chaque valeur de  $K$ , la fissure ait pu se propager à la vitesse  $V(K)$  sur une distance au moins équivalente à la taille de la process zone, ce qui correspond au temps caractéristique de propagation stationnaire  $t_{PZ} \sim R_{PZ}/V$  évoqué dans l'équation 5.3. Au vue des vitesses très lentes de la branche quasi-statique de la courbe  $K(V)$  pour les résines époxy, cette condition ne sera en général pas vérifiée pendant le chargement et la propagation dans cette phase ne pourra donc pas être décrite par la courbe  $K(V)$ . Mais comme  $K$  augmente pendant le chargement, et  $V(K)$  aussi, il se peut quand même que la condition de propagation stationnaire soit atteinte avant la fin du chargement, auquel cas l'instabilité de propagation devrait arriver pour une valeur  $K_{Start} = K_{max}$ , indépendamment de  $\dot{\delta}$ . La valeur maximale  $\dot{\delta}_{max}$  du taux de chargement qui permet d'atteindre une propagation stationnaire avant l'instabilité est donc donnée par :

$$t_{Stick} \sim \frac{K_{Start} - K_{Stop}}{B(c) \cdot \dot{\delta}} > t_{PZ}(K_{Max}) \sim \frac{R_{PZ}}{V_C}$$

$$\dot{\delta} < \dot{\delta}_{max} \sim \frac{K_{Start} - K_{Stop}}{B(c)} \frac{V_C}{R_{PZ}} \quad (5.12)$$

On remarque qu'il ne s'agit pas simplement d'une valeur caractéristique du matériau parce que la formule 5.12 fait intervenir la fonction caractéristique de l'échantillon (équation 5.10).

Pour  $\dot{\delta} \gg \dot{\delta}_{max}$  on peut considérer que la fissure n'aura parcouru qu'une infime fraction de la process zone pendant la durée du chargement entre  $K_{Stop}$  et  $K_{Start}$ . On peut donc négliger la propagation de la fissure et considérer le chargement d'une fissure jusqu'à initiation de la propagation.

En négligeant dans un premier temps le champ de déformation plastique induit par la propagation rapide avant l'arrêt dans le cycle précédent, on peut supposer que le chargement de  $K_{Stop}$  à  $K_{Start}$  conduirait donc (en faisant référence à la figure 5.4) à un taux de déformation dominé par  $\dot{\delta}$  et donné par (utilisant 5.12):

$$\dot{\epsilon}_C \sim \frac{\epsilon_{Start} - \epsilon_{Stop}}{t_{Stick}} \sim \frac{\epsilon_{Start}}{K_{Start} - K_{Stop}} B(c) \cdot \dot{\delta} \quad (5.13)$$

L'indice  $C$  dans  $\dot{\epsilon}_C$  fait référence au fait que dans cette situation de fissure non propageante, le taux de déformation pertinent est dominé par le taux de chargement  $\dot{\delta}$ .  $\epsilon_{Start}$  représente la

déformation maximale atteinte à la pointe de fissure sous hypothèse d'un chargement du matériau au taux  $\dot{\epsilon}_C$ . Encore une fois, ce modèle n'aura pas de caractère prédictif tant qu'on n'aura pas bien expliqué ou mesuré proprement les relations entre toutes les variables. Toutefois, la déformation maximale dans les époxy change peu avec  $\dot{\epsilon}$  dans la gamme sollicitée par la propagation de fissures lente. Par contre, l'hypothèse de négliger la déformation plastique induite par la propagation rapide avant l'arrêt dans le cycle précédent, est basée sur la constatation que, pendant la propagation dynamique, la vitesse est de plusieurs décades supérieure à la vitesse maximale du régime quasi-statique. Même si on supposait que  $R_{PZ}$  et  $\epsilon_{max}$  ne changent pas, on aurait pour une vitesse de propagation  $V$  supérieures à 100 m/s des taux de déformations supérieurs à  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , et donc certainement une process zone moins développée, et l'estimation de  $\dot{\epsilon}$  ne peut qu'augmenter si on considère la réduction de la process zone.

On peut représenter l'histoire de déformation de la process zone pendant le *stick-slip* comme en figure 5.6. A l'étape d'arrêt (ou stop), la déformation à la pointe de fissure est égale à  $\epsilon_{stop}$ . Pendant le chargement la process zone va grandir entraînant un émoussement plastique de la pointe de fissure. Le matériau écroui devient de plus en plus étiré et fragile en correspondance de la pointe de fissure, jusqu'au moment de l'initiation d'une nouvelle fissure fine et fragile dans la zone de process (à une déformation locale  $\epsilon_{start}$  proche de  $\epsilon_{max}(\dot{\epsilon}_C)$ ), qui donne lieu à une nouvelle phase de *slip*. La nature de l'instabilité entre cette phase de croissance de la zone plastique et la phase dynamique reste encore à expliquer, mais la raison de la diminution de  $K_{Start}$  avec  $\dot{\delta}$  peut maintenant être rationalisée.

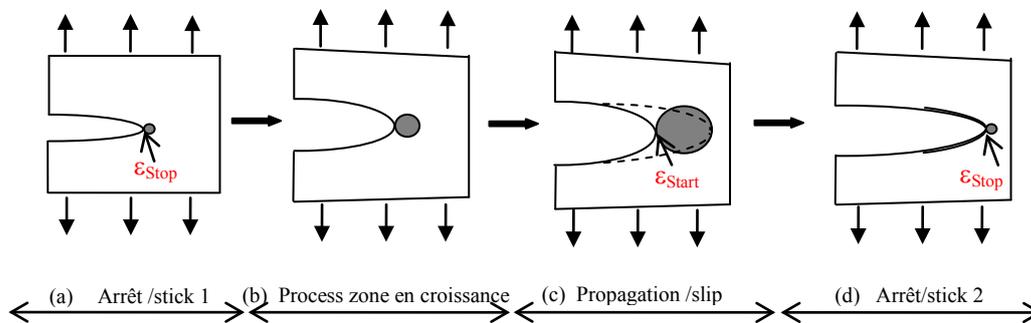


Figure 5.6 Représentation schématique des étapes successives de *stick-slip*.

Nous avons vu que l'existence d'un maximum dans la courbe  $K(V)$  (qui donne lieu à l'instabilité de propagation vers le régime dynamique) peut être associée au passage de  $W(\dot{\epsilon})$  (voir équation 5.5), autrement dit, l'intégrale des courbes de comportement, par un maximum pour une valeur critique de  $\dot{\epsilon}$ . Si on transpose cet argument au cas du chargement d'une fissure non propageante, on peut supposer que le passage de l'intégral par un maximum à des valeurs de  $\dot{\epsilon}$  critiques soit à l'origine d'une instabilité vers la propagation dynamique.

Compte tenu du fait que dans les tests normés de mesures de la ténacité des résines, tels que la *Compact Tension*, le taux de déplacement  $\dot{\delta}$  implique des temps de chargement de l'ordre de la centaine de secondes ( $t_{Start} \sim 100 \text{ s}$ ) et pour les résines époxy la vitesse maximale en régime

quasi-statique est de l'ordre du nm/s, le temps minimal pour permettre une propagation stationnaire sur une taille de process zone est de  $t_{PZ} \sim R_{PZ}/V \sim 7\mu\text{m}/(1\text{nm/s}) \sim 7000\text{s} \sim 2\text{h} !!$  Donc l'initiation de la propagation instable sera inévitablement du type non propageant, et une valeur de  $K_{Start}$  qui diminue avec  $\delta$ . Si on considère le cas du PMMA, qui présente une vitesse maximale en régime stationnaire quasi-statique de l'ordre du cm/s, le temps de propagation stationnaire sur la process zone au seuil est d'ordre  $t_{PZ} \sim R_{PZ}/V \sim 30\mu\text{m}/(1\text{cm/s}) \sim 3\text{ms} !!$  Donc si on applique un temps de chargement de l'ordre de la minute, la fissure propagera lentement, mais sûrement jusqu'à la fin de l'échantillon sans instabilité dynamique. Si on charge de plus en plus vite, on peut arriver à attendre le régime de *stick-slip* qui suit la courbe  $K(V)$  jusqu'à  $K_{Start}=K_{Max}$  comme montré par Hattali et al.<sup>[2]</sup>. Mais si on voulait arriver à voir le régime dans lequel  $K_{Start}$  diminue avec  $\delta$ , il faudrait pour cela que le chargement dure moins que 3 ms !! Ce qui est difficilement atteignable, sauf avec des chargements dynamiques tels des impacts.

En guise de dernier commentaire, si on considère que pendant une situation de chargement  $\dot{\delta}$  concomitant avec de la propagation de fissure à vitesse  $V$  le taux de déformation dans la process zone résulte approximativement de la somme des deux contributions  $\dot{\epsilon}_c$  et  $\dot{\epsilon}_F$  :

$$\dot{\epsilon} \sim \dot{\epsilon}_F + \dot{\epsilon}_c \sim \frac{\epsilon_{max} \cdot V}{R_{PZ}} + \frac{\epsilon_{Start}}{K_{Start} - K_{Stop}} B(c) \cdot \dot{\delta} \quad (5.14)$$

On peut voir que la transition de dominance de deux effets sur le taux de déformation de la process zone se fait pour :

$$\dot{\epsilon}_F \gg \dot{\epsilon}_c, \quad \frac{\epsilon_{Max} \cdot V}{R_{PZ}} \gg \frac{\epsilon_{Start}}{K_{Start} - K_{Stop}} B(c) \cdot \dot{\delta} \quad (5.15)$$

Et en considérant que  $\epsilon_{Max}$  et  $\epsilon_{Start}$  sont forcément très proches on retrouve :

$$\dot{\delta} < \frac{K_{Start} - K_{Stop}}{B(c)} \frac{V}{R_{PZ}} \quad (5.16)$$

Ce qui est consistant avec l'équation 5.12 qui donne la valeur de  $\dot{\delta}_{max}$  en relation à la vitesse maximale de propagation  $V_C$  de la branche lente de la courbe  $K(V)$ .

### 5.3 Conclusion

Nous avons proposé dans ce chapitre un tout nouveau modèle qui décrit de façon singulière la propagation stationnaire et la propagation en *stick-slip* à partir des considérations viscoplastiques et des conditions de sollicitation.

## 5.4 Bibliographie

- [1] K. Takahashi and K. Arakawa, “Dependence of crack acceleration on the dynamic stress-intensity factor in polymers,” *Exp. Mech.*, vol. 27, pp. 195–199, 1987.
- [2] M. L. Hattali, J. Barés, L. Ponson, and D. Bonamy, “Low Velocity Surface Fracture Patterns in Brittle Material: A Newly Evidenced Mechanical Instability,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 706–709, pp. 920–924, 2012.
- [3] D. Maugis and M. Barquins, “Stick-Slip and Peeling of Adhesive Tapes,” in *Adhesion 12*, K. W. Allen, Ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988, pp. 205–222.
- [4] D. S. Dugdale, “Yielding of steel sheets containing slits,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 8, pp. 100–104, 1960.
- [5] W. Döll, “Optical interference measurements and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones,” in *Crazing in Polymers*, vol. 52–53, H. H. Kausch, Ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1983, pp. 105–168.
- [6] K. Han, M. Ciccotti, and S. Roux, “Measuring nanoscale stress intensity factors with an atomic force microscope,” *EPL Eur. Lett.*, vol. 89, p. 66003, 2010.
- [7] R. A. Gledhill, A. J. Kinloch, S. Yamini, and R. J. Young, “Relationship between mechanical properties of and crack propagation in epoxy resin adhesives,” *Polymer*, vol. 19, pp. 574–582, 1978.
- [8] R. Villey, C. Creton, P.-P. Cortet, M.-J. Dalbe, T. Jet, B. Saintyves, S. Santucci, L. Vanel, D. J. Yarusso, and M. Ciccotti, “Rate-dependent elastic hysteresis during the peeling of pressure sensitive adhesives,” *Soft Matter*, vol. 11, pp. 3480–3491, 2015.
- [9] W. Bradley, W. J. Cantwell, and H. H. Kausch, “Viscoelastic Creep Crack Growth: A Review of Fracture Mechanical Analyses,” *Mech. Time-Depend. Mater.*, vol. 1, pp. 241–268, 1997.
- [10] J. D. LeMay and F. N. Kelley, “Structure and ultimate properties of epoxy resins,” in *Epoxy Resins and Composites III*, vol. 78, K. Dušek, Ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1986, pp. 115–148.



\* \* \*

## **Conclusion générale et perspectives**

\* \* \*



## Conclusion générale et perspectives

---

La remarquable robustesse du dispositif d'étude mise en œuvre dans cette thèse permet de suivre la propagation très lente de fissure dans des situations contrôlées sur des durées allant jusqu'à plusieurs semaines d'affilée. Ceci réside en bonne partie dans le choix d'une géométrie de sollicitation de type DCDC rendue très stable par le chargement en compression.

L'application des techniques de suivi *in situ* par AFM de la propagation lente de fissures aux polymères vitreux a permis de mettre en évidence la généralité du régime de propagation stationnaire lent et de le caractériser par une courbe  $K(V)$ . Ce qui est un résultat jamais observé auparavant dans le cadre des résines époxy et ouvre un champ nouveau pour ce type de matériau.

L'application des techniques de corrélation digitale d'images (DIC) aux images AFM *in situ* a permis d'identifier le champ de déformation accompagnant la propagation des fissures en surface, de préciser ainsi le contour de la process zone, l'entité des déformations maximales et d'estimer les taux de déformation visco-plastique pertinents en fonction de la vitesse de propagation.

La constatation de la généralité des comportements de propagation stationnaire de type  $K(V)$  et de propagation instable de type *stick-slip* avec une amplitude dépendante des conditions de chargement, nous a conduit vers le développement d'un modèle unificateur, selon lequel ces deux types de comportement sont deux facettes d'un même mécanisme microscopique à l'échelle de la process zone et peuvent donc être reliées à l'entrejeu entre le comportement viscoplastique des matériaux et les conditions spécifiques de chargement.

Les perspectives ouvertes par notre étude sont multiples. On peut lister les principales de la façon suivante :

- Recours à des nouveaux systèmes modèles, dans lesquels des paramètres clés tant structuraux (degré de réticulation) que mécaniques (extensibilité à rupture accrue) pourraient être modifiés d'une manière appréciable.
- Meilleure prise en compte de la nature élasto-visco-plastique des polymères vitreux dans le calcul du facteur d'intensité des contraintes en géométrie DCDC pour en augmenter la précision de mesure et permettre ainsi la discrimination de plus petites différences entre polymères.

- Optimisation de la caractérisation des lois de comportement, en particulier par une extension de la gamme de vitesses de déformations ainsi qu'un meilleur contrôle de la phase en grande déformation précédant la rupture. Identification d'une modélisation pertinente pouvant rendre compte de l'effet de la triaxialité de contrainte.
- Simulations moléculaires dynamiques du réseau époxy-amine pour avoir des distances critiques plus spécifiques à l'architecture macromoléculaire.
- Validation de la concordance du comportement des matrices industrielles de formulation complexe et celui des systèmes modèles largement étudiés dans ce travail.
- Etude de l'influence du confinement de la matrice dans le composite à plis unidirectionnels de fibres longues de carbone, comme illustré sur la figure 1 ci-dessous. Ces composites souffrent en effet de faibles performances aux tests de compression après impact. Notre montage expérimental de par sa nature innovatrice offrirait une analyse *in situ* des mécanismes d'endommagement responsables de cette défaillance, ce qui permettrait de mieux orienter les formulations au regard des conditions de mise en forme.

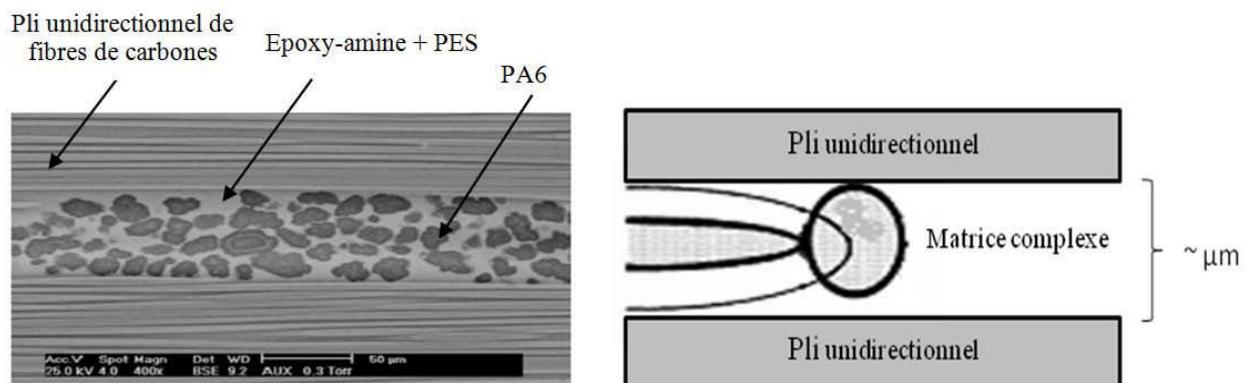


Figure 1. Structure du composite constitué d'une matrice époxy-amine à morphologie complexe. (a) Observation en microscopie électronique à balayage de la matrice à morphologie complexe confinée entre plis unidirectionnels de fibre de carbone. D'après C. Paris, "Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable," Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011. (b) Schéma illustratif de l'effet du confinement avec une fissure de taille de process zone de l'ordre de grandeur de la matrice à l'interpli.

\* \* \*

## **ANNEXE**

\* \* \*



## Annexe A : Contrainte en pointe d'une fissure elliptique

D'après la solution d'Inglis<sup>I</sup>, la contrainte à la pointe d'une cavité elliptique est :

$$(a-b)^2 \left( \frac{\sigma_y}{\sigma_0} \right)_{y=0} = +b^2 + \frac{a|x|}{(x^2 - a^2 + b^2)^{1/2}} \left[ a - 2b + \frac{b^2(a-b)}{x^2 - a^2 + b^2} \right] \quad (1)$$

A partir d'un repère local à la pointe de rayon de courbure  $\rho = b^2/a \ll a$ , et à une distance  $r$  à la pointe de fissure :  $x = a + r \Rightarrow x + a = r + 2a$

$$a^2 \left( \frac{\sigma_y}{\sigma_0} \right)_{y=0} = \frac{a(a+r)}{\sqrt{2ar}\sqrt{1+\frac{\rho}{2r}}} \left[ a + \frac{\rho a^2}{2ar(1+\frac{\rho}{2r})} \right] \quad (2)$$

$$\left( \frac{\sigma_y}{\sigma_0} \right)_{y=0} = \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{2r}\sqrt{1+\frac{\rho}{2r}}} \left[ 1 + \frac{\rho}{2r(1+\frac{\rho}{2r})} \right] \quad (3)$$

$$= \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{2r}\sqrt{1+\frac{\rho}{2r}}} \left[ \frac{2r+\rho+\rho}{2r(1+\frac{\rho}{2r})} \right] \quad (4)$$

$$= \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{2r}} \frac{(1+\frac{\rho}{r})}{(1+\frac{\rho}{2r})^{3/2}} \quad (5)$$

$$= \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{2r}} \frac{(1+\frac{\rho}{r})}{(1+\frac{\rho}{2r})^{3/2}} \quad (6)$$

Pour  $r=0$ , ce développement tend vers le facteur de concentration de contrainte,

$$\sigma_y \simeq_{r \ll a} \frac{\sigma_0 \sqrt{a}}{\sqrt{2r}} \frac{1+\rho/r}{(1+\rho/2r)^{3/2}} =_{r \rightarrow 0} 2\sqrt{\frac{a}{\rho}} \quad (7)$$

Pour  $r$  grand par rapport à  $\rho$ , on retrouve l'expression d'Iwrin,

$$\sigma_y \simeq_{r \ll a} \frac{\sigma_0 \sqrt{a}}{\sqrt{2r}} \frac{1+\rho/r}{(1+\rho/2r)^{3/2}} \simeq_{\rho \ll r \ll a} \frac{\sigma_0 \sqrt{a}}{\sqrt{2r}} \sim \frac{K_I}{\sqrt{r}} \quad (8)$$

La formule de Kinloch<sup>II</sup> (équation 6) relative au champ de contrainte aux abords d'une fissure émoussée est bien un développement limité pour  $r \ll a$  et  $b \ll a$ .

<sup>I</sup> D. Maugis, *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids*, Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, vol. 130. P. 121, 2010.

<sup>II</sup> A. J. Kinloch, "Mechanics and mechanisms of fracture of thermosetting epoxy polymers," in *Epoxy Resins and Composites I*, vol. 72, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985, pp. 45–67.

## Annexe B : Montages plans

---

### B.1 : Dimensions des moules de cuisson

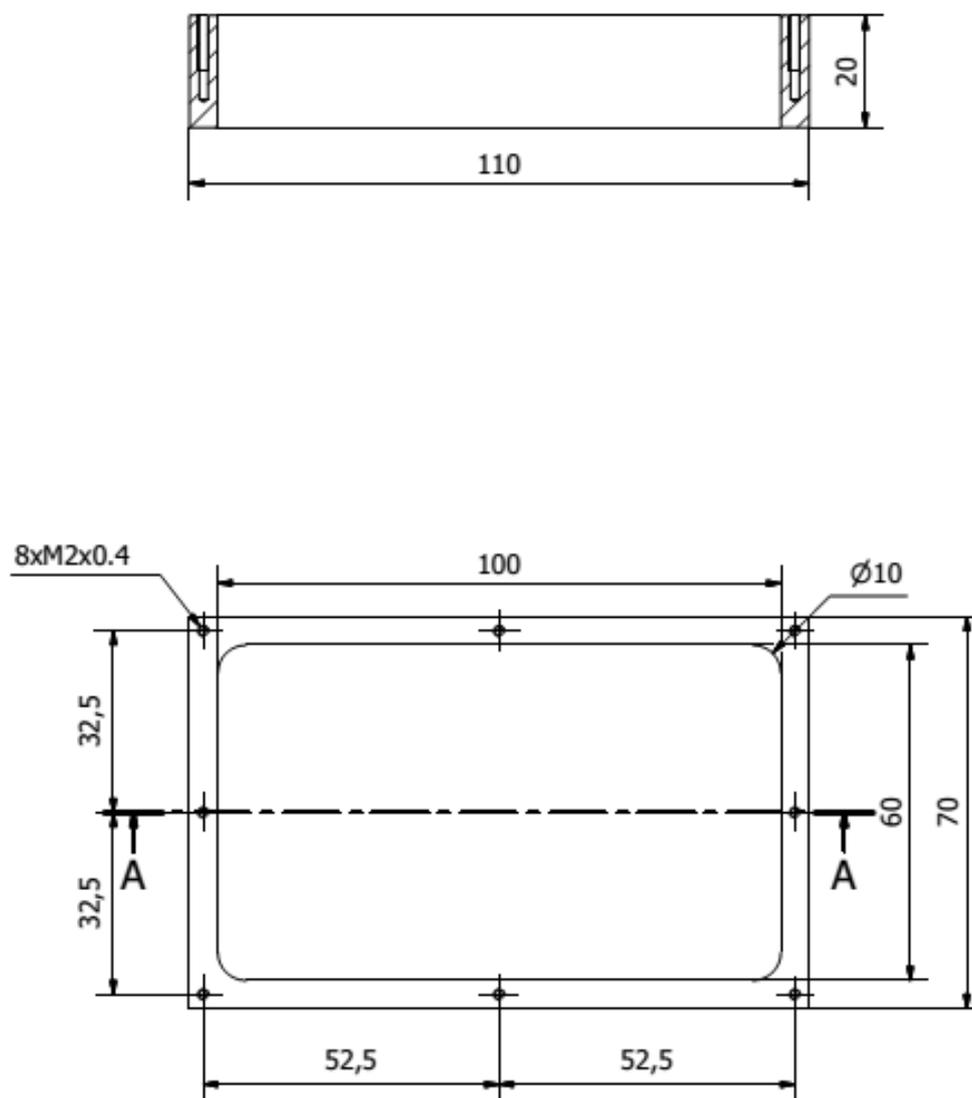


Figure 1. Dimensions des moules dédiés à la cuisson des résines époxy-amine à morphologie complexe

## B.2 : Dispositif d'entaille

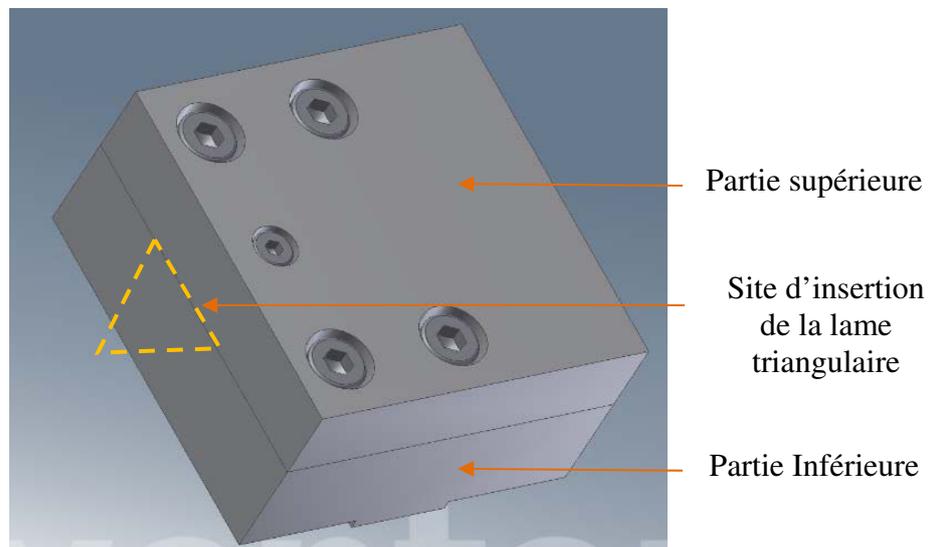


Figure 2. Dispositif d'entaille : Visualisation 3D du dispositif d'entaille

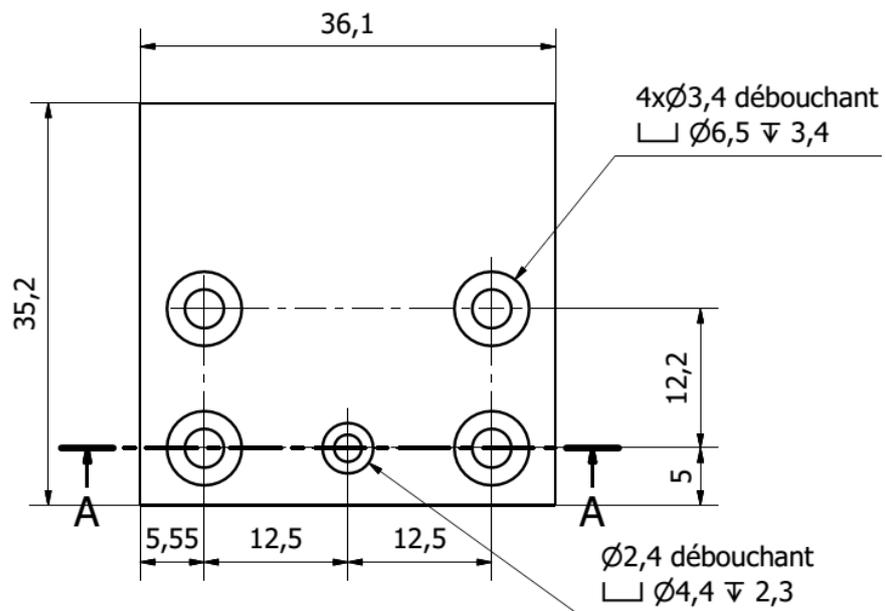


Figure 3. Dispositif d'entaille : Partie supérieure de l'entaille



Figure 4. Dispositif d'entaille : Partie inférieure de l'entaille

### B.3. Dispositif de couplage mécanique AFM/Deben®

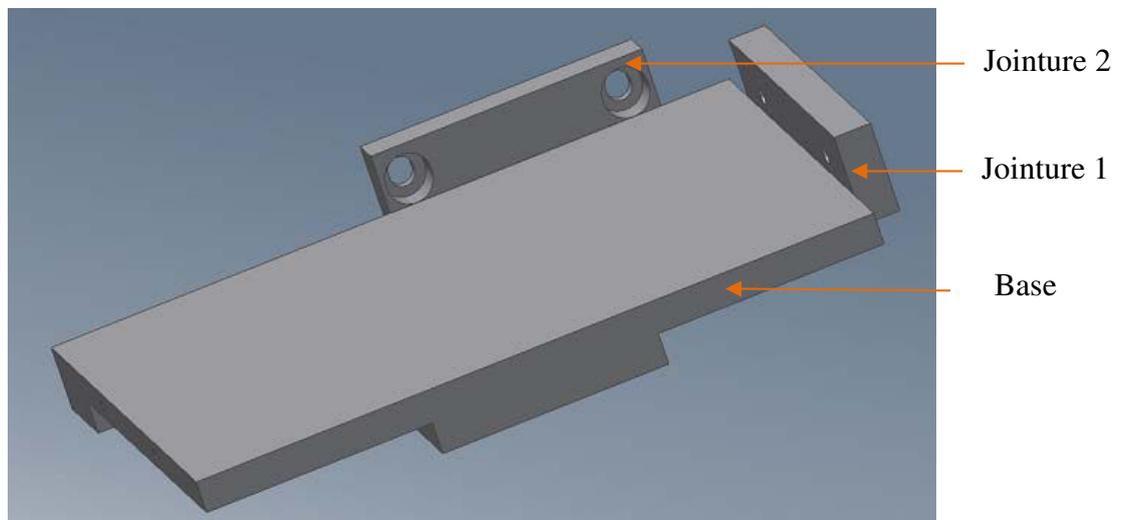


Figure 5. Socle AFM/Deben® : Visualisation 3D.

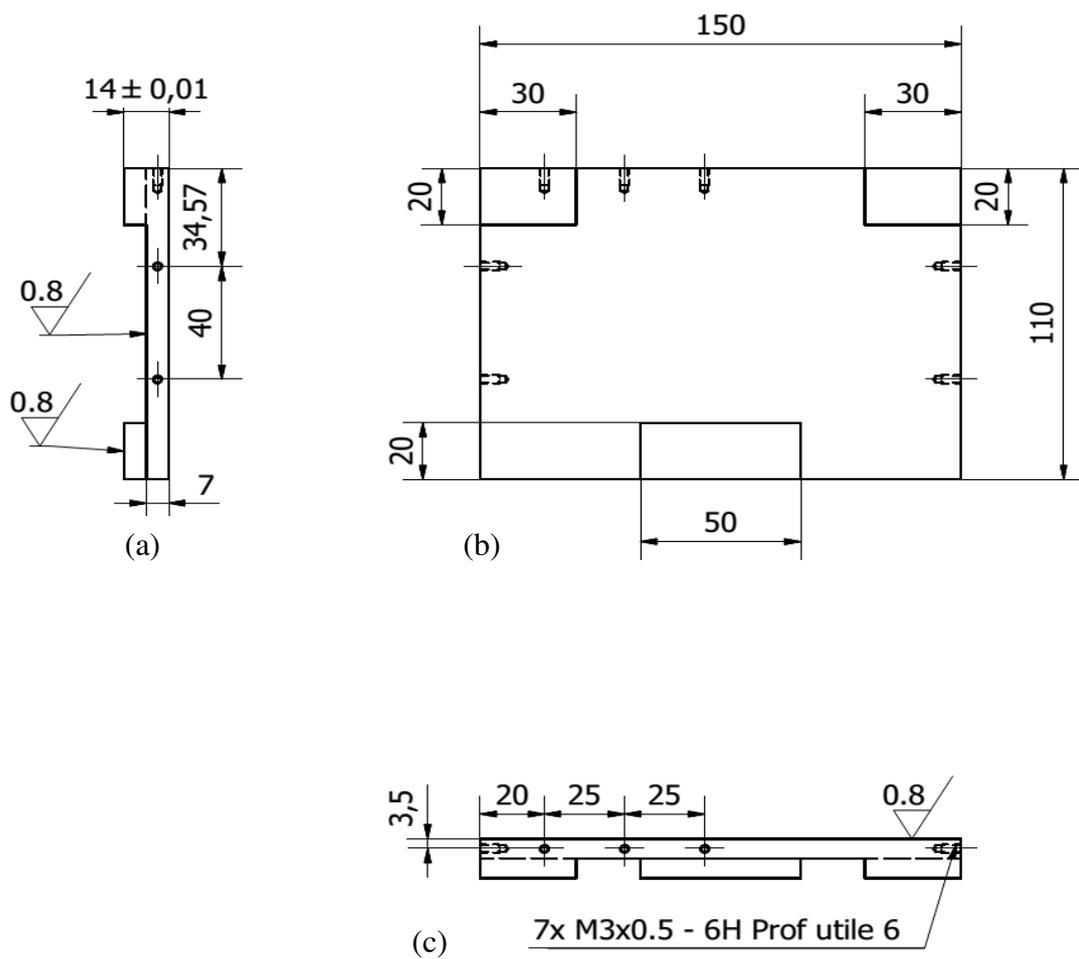


Figure 6. Socle AFM/Deben® : dimensions de la base. (a) Vue de gauche. (b) Vue de dessus. (c) Vue de face.

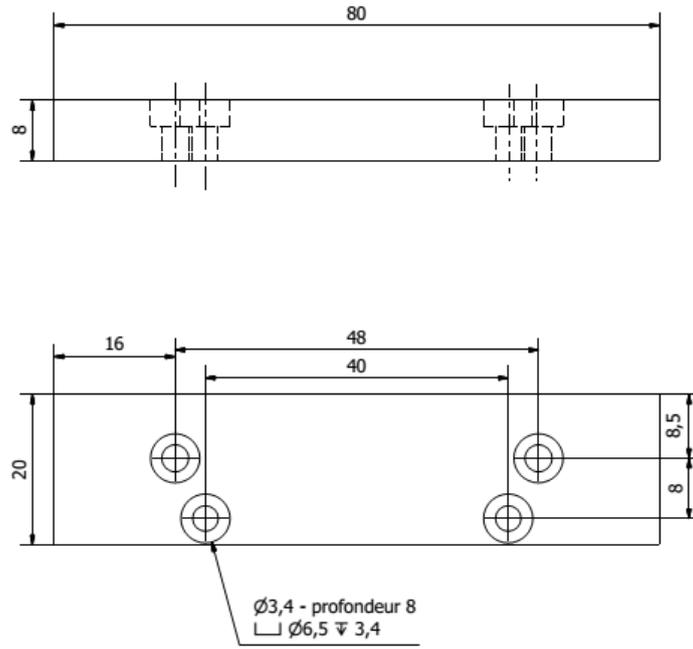


Figure 7. Socle AFM/Deben<sup>®</sup> : dimensions de la jointure 1

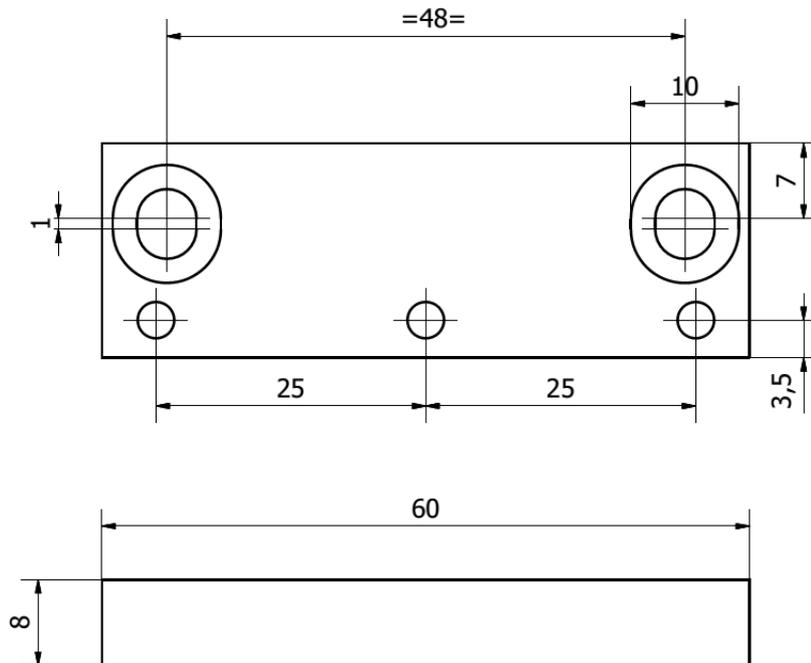


Figure 8. Socle AFM/Deben<sup>®</sup> : dimensions de la jointure 2.



## RESUME

L'étude porte sur la propagation lente de fissure à température ambiante dans deux classes de polymères à l'état vitreux : le PMMA et la résine époxy-amine stœchiométrique DGEBA-IPD comme prototypes respectifs de thermoplastique (TP) et de thermodurcissable (TD). Des mélanges TD/TP présentant une séparation de phase de nano-domaines de thermoplastique dans une phase dominante de thermodurcissable ont été aussi explorés en vue de leur intérêt en tant que matrice à morphologie complexe utilisée dans les composites à renfort de fibre de carbone destinés à l'aéronautique. Un montage expérimental original a été développé pour le suivi *in situ* de propagation lente de fissures, combinant une caméra optique, un microscope à force atomique (AFM) et un échantillon sollicité en géométrie *Double Cleavage Drilled Compression* (DCDC). La possibilité d'accéder ainsi à une gamme de vitesses de propagation entre le pm/s et le nm/s a permis de mettre en évidence pour la toute première fois un régime de propagation stationnaire dans les thermodurcissables (résines pures et mélanges TD/TP) analogue au comportement établi pour les thermoplastiques, et de le caractériser en termes d'une loi cinétique reliant la vitesse de propagation au facteur d'intensité des contraintes (SIF). L'analyse *in situ* AFM a de plus permis de caractériser les différentes modalités de déformation à l'échelle de la zone de process en combinant l'imagerie topographique et des techniques de corrélation d'images numériques (DIC). Un modèle de prédiction des énergies de rupture en propagation stationnaire ainsi qu'en régime de *stick-slip* a été développé, en intégrant les champs de déformation visco-plastiques mesurés dans la zone de process, la vitesse de déformation locale, et la loi de comportement des matériaux mesurée à l'échelle macroscopique.

**Mots-clés** : thermoplastiques, thermodurcissables, composites, SIF, plasticité, DCDC, AFM, DIC.

## ABSTRACT

This work deals with the slow crack growth in glass polymer materials at room temperature, namely PMMA and stoichiometric epoxy-amine DGEBA-IPD resin as archetypes of thermoplastic (TP) and thermoset (TS) respectively. TS/TP blends developing phases separation in nano-domains of thermoplastic during the cure process have also been studied since they are used as matrix with a complex morphology in carbon fibers reinforced composites materials for aircrafts. An innovative experimental setup has been developed for *in situ* investigation of slow crack growth by combining optical measurements, *in situ* atomic force microscopy (AFM) and a Double Cleavage Drilled Compression (DCDC) sample. By this way, a steady state crack propagation regime has been highlighted for a first time in thermosets (pure and TS/TP blends) with crack speed ranging from pm/s to nm/s. Thus crack speed and stress intensity factor (SIF) diagrams were established for each material. Furthermore, *in situ* AFM images allowed characterizing deformations at the process zone scale by combining topographic imaging with Digital Images Correlation (DIC) technique. Finally, we developed a model for predicting fracture energy for steady state propagation and *stick-slip* regime, based on the visco-plastic strain fields measured round the process zone, the local strain rate, and the constitutive laws of materials measured at the macroscopic scale.

**Keywords**: thermoplastics, thermosets, composites, SIF, plasticity, DCDC, AFM, DIC