

Une approche moléculaire pour comprendre et améliorer la résistance au choc des matériaux polymères

Jean Louis HALARY

**Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et Milieux Dispersés (UMR 7615)
Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris
10, Rue Vauquelin, F-75231 Paris Cedex 05**

jean-louis.halary@espci.fr



Centre d'Alembert, ORSAY (11 mai 2006)

Introduction

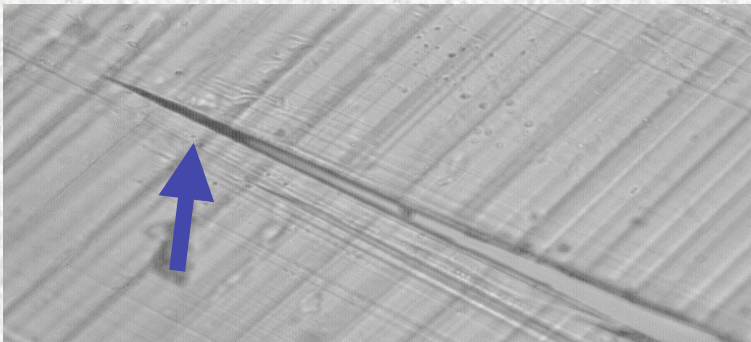
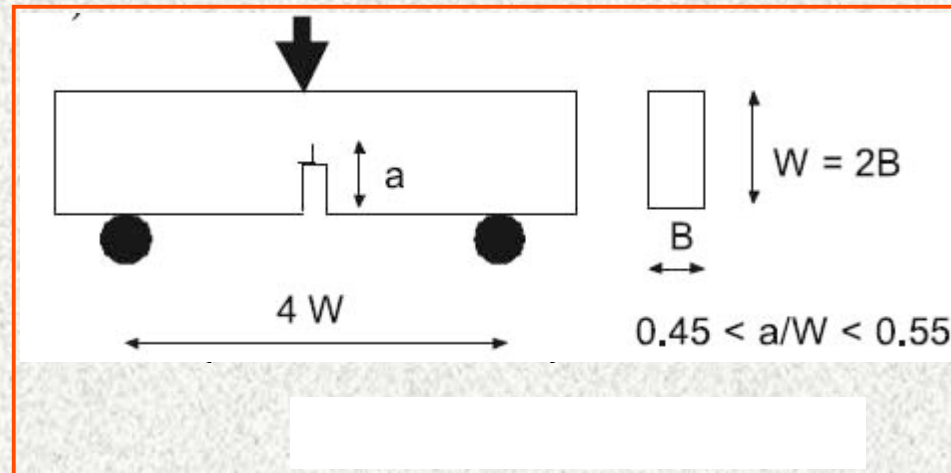
- ▶ La **résistance au choc** est une propriété critique pour les applications de nombreux polymères amorphes vitreux
- ▶ Une préoccupation de longue date a été :
 - 1) de **prédire** la relation existant entre cette propriété et la structure chimique des chaînes polymères
 - 2) de trouver des moyens pour **remédier à leur fragilité** éventuelle
- ▶ Une approche **moléculaire** des phénomènes, basée en particulier sur la considération de **familles de polymères modèles**, a offert de nouveaux éléments de compréhension
L. Monnerie et al in: “ Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers ”, Advances in Polymer Science, vol. 187, H.H. Kausch éditeur, Springer (2005), pp. 31 - 315.

Grandes lignes de la présentation

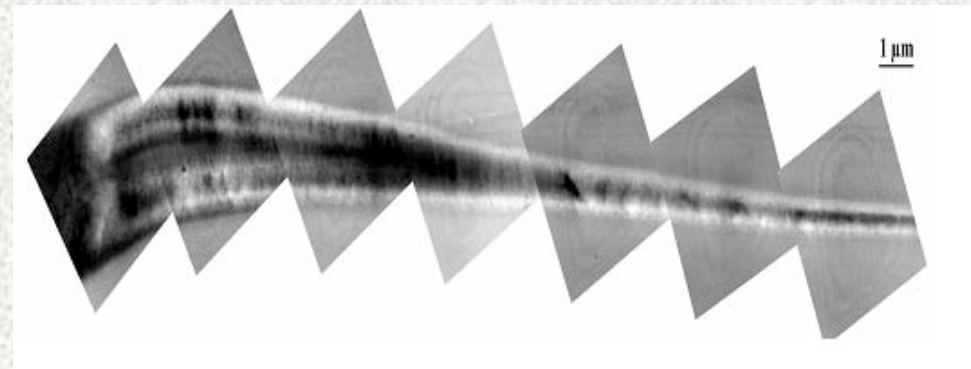
1. Caractérisation de la résistance à la rupture par des mesures de K_{Ic} et G_{Ic}
2. La dynamique des chaînes macromoléculaires
3. Relation entre K_{Ic} , enchevêtrements et mobilité moléculaire dans l'état vitreux
4. Sensibilité de K_{Ic} à la masse molaire des polymères
5. Nouveaux remèdes à la fragilité des réseaux thermodurcissables
 - ▶ exemple de réseaux époxy modèles
 - ▶ exemple de réseaux hybrides méthacrylate de méthyle - nanosilice
6. Conclusions

1.

► L'évaluation de la **résistance au choc** se fait souvent par des **essais** en flexion 3 points sur éprouvette entaillée

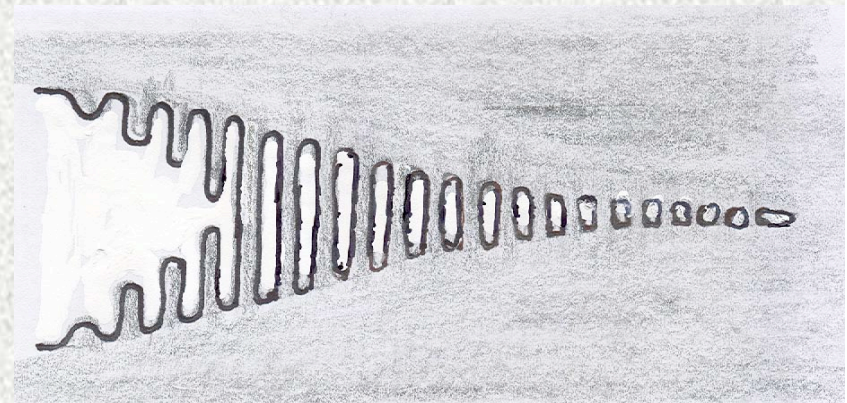
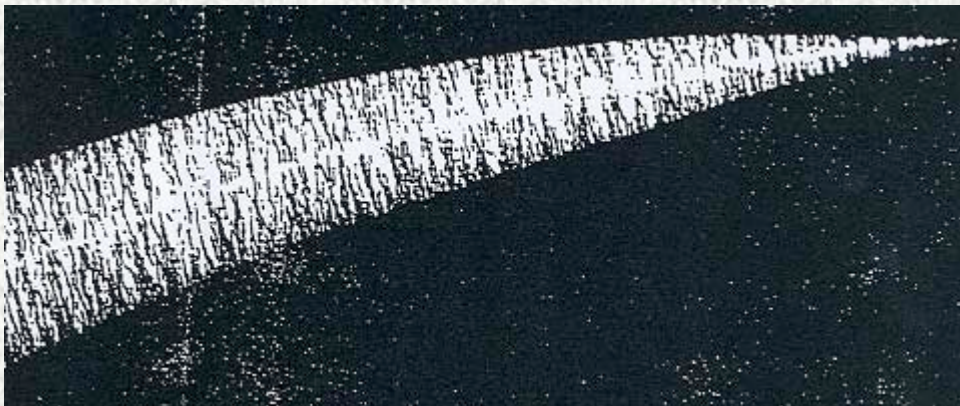
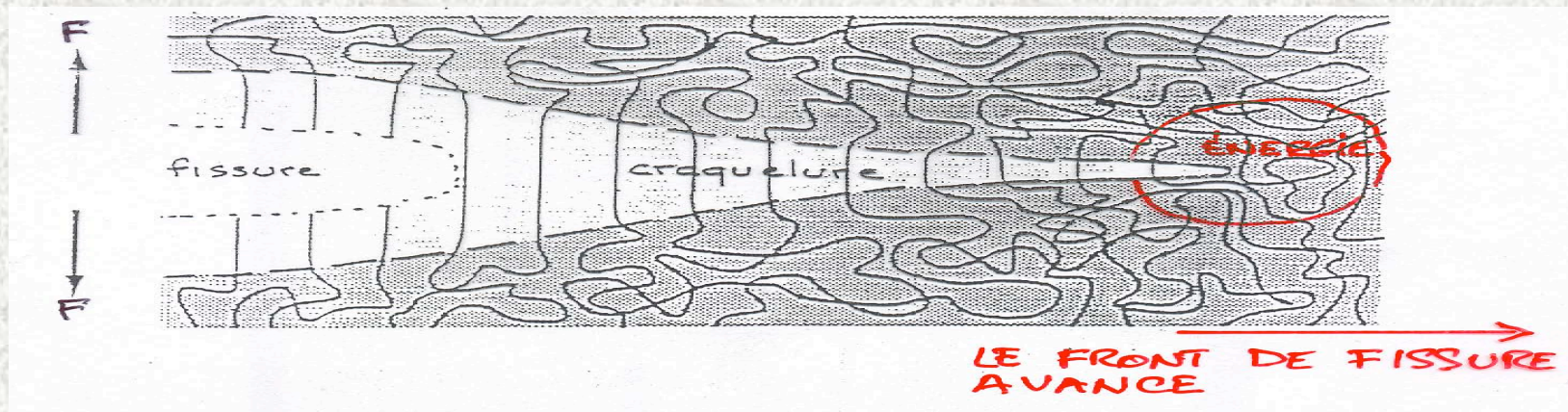


Pré-entaille très aigüe

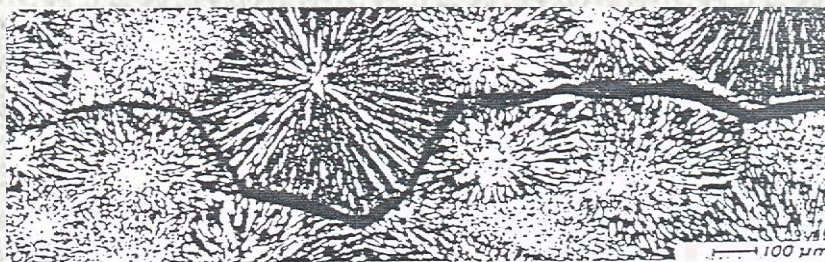
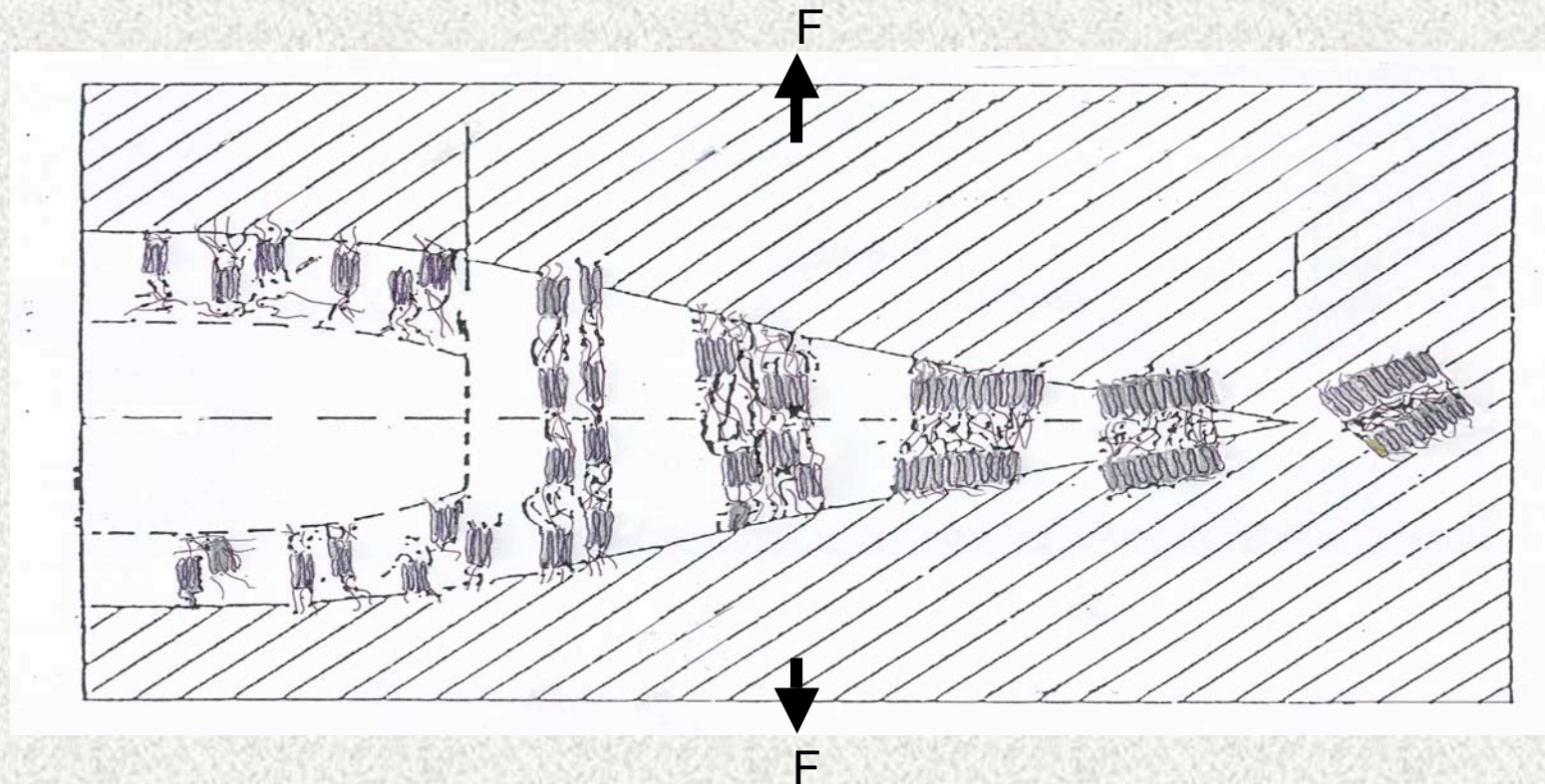


Propagation de fissure à partir de la pré-entaille

► Mécanisme de propagation de fissure dans un polymère amorphe fragile



► Mécanisme de propagation de fissure dans un polymère semi-cristallin



Avancée de fissure intersphérolitique

► Détermination de K_{Ic}

$$K_{Ic} = f \frac{P_{max}}{BW^{1/2}}$$

B: épaisseur de l'éprouvette = 6 (or 10) mm

W: hauteur de l'éprouvette

P_{max} : charge à la rupture

f: facteur géométrique :

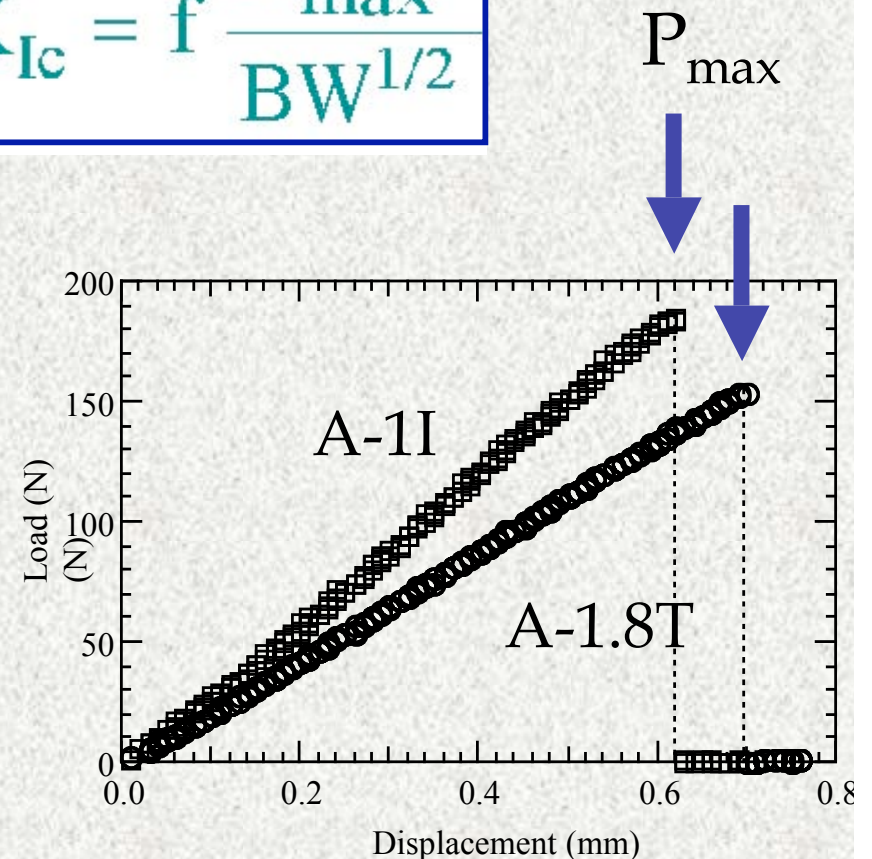
$$f = 6 \left(\frac{a}{W} \right)^{1/2} \frac{\left[1.99 - \frac{a}{W} \left(1 - \frac{a}{W} \right) \left(2.15 - 3.93 \frac{a}{W} + 2.7 \left(\frac{a}{W} \right)^2 \right) \right]}{\left(1 + 2 \frac{a}{W} \right) \left(1 - \frac{a}{W} \right)^{3/2}}$$

a: longueur cumulée
entaille + pré-entaille

Incertitude sur la mesure de K_{Ic} : $\pm 0.1 \text{ MPa.m}^{1/2}$

Polymère FRAGILE : $K_{Ic} < 1,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$

Polymère RESISTANT AU CHOC : $K_{Ic} > 2,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$



► Détermination de G_{Ic}

$$G_{Ic} = \frac{U_i}{B W \Phi}$$

B: épaisseur de l'éprouvette = 6 (or 10) mm, **W**: hauteur de l'éprouvette

U_i : aire sous la courbe entre 0 et P_{max}

Φ: facteur géométrique $\Phi = \frac{\Theta + 18.64}{\frac{d\Theta}{d\left(\frac{a}{W}\right)}}$

Θ calculé par l'expression :

$$\Theta = \frac{16\left(\frac{a}{W}\right)^2}{\left(1 - \left(\frac{a}{W}\right)\right)^2} \left[8.9 - 33.717 \frac{a}{W} + 79.616 \left(\frac{a}{W}\right)^2 - 112.952 \left(\frac{a}{W}\right)^3 + 84.815 \left(\frac{a}{W}\right)^4 - 25.672 \left(\frac{a}{W}\right)^5 \right]$$

Incertitude sur la mesure de G_{Ic} : $\pm 0.1 \text{ kJ.m}^{-2}$

$G_{Ic} = K_{Ic}^2 (1 - \nu^2) / E$ dans des conditions de "déformation plane" (éprouvette épaisse)

2.

Quelques rappels sur la dynamique des chaînes polymères

Mobilité moléculaire :

- thermoactivée
- et (ou) induite par une contrainte mécanique

Relaxations secondaires à basse température (T_γ , T_β)

Transition vitreuse (T_g)
[relaxation principale α]

Dynamique d'écoulement de la chaîne entière
(rôle des enchevêtrements éventuels)

**Température
croissante**



► Relaxations secondaires à basse température

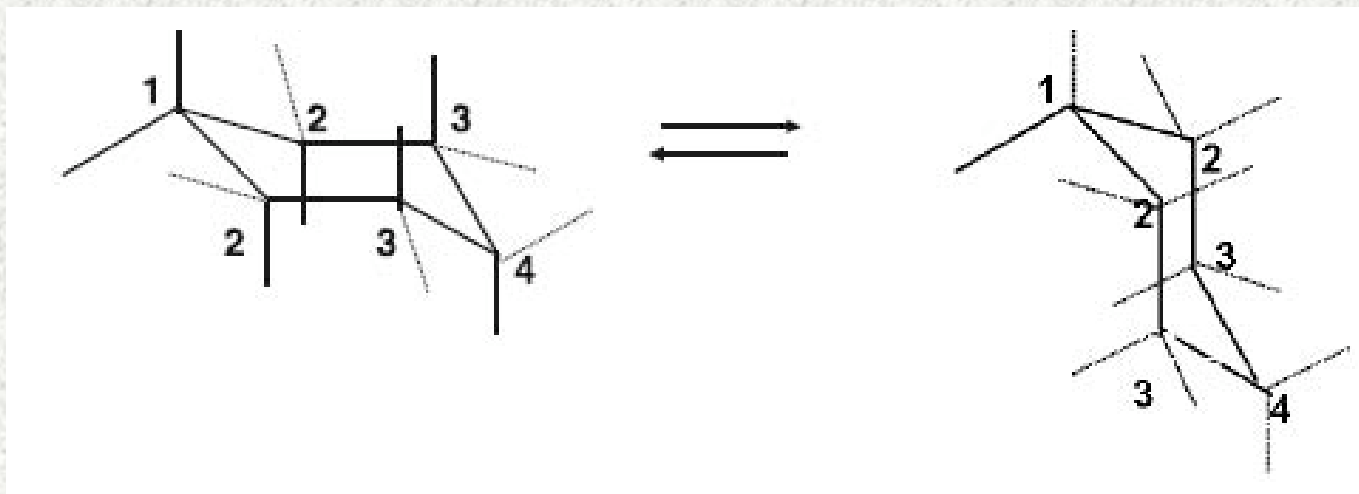
Principaux moyens d'identification et de caractérisation :

Analyse dynamique mécanique

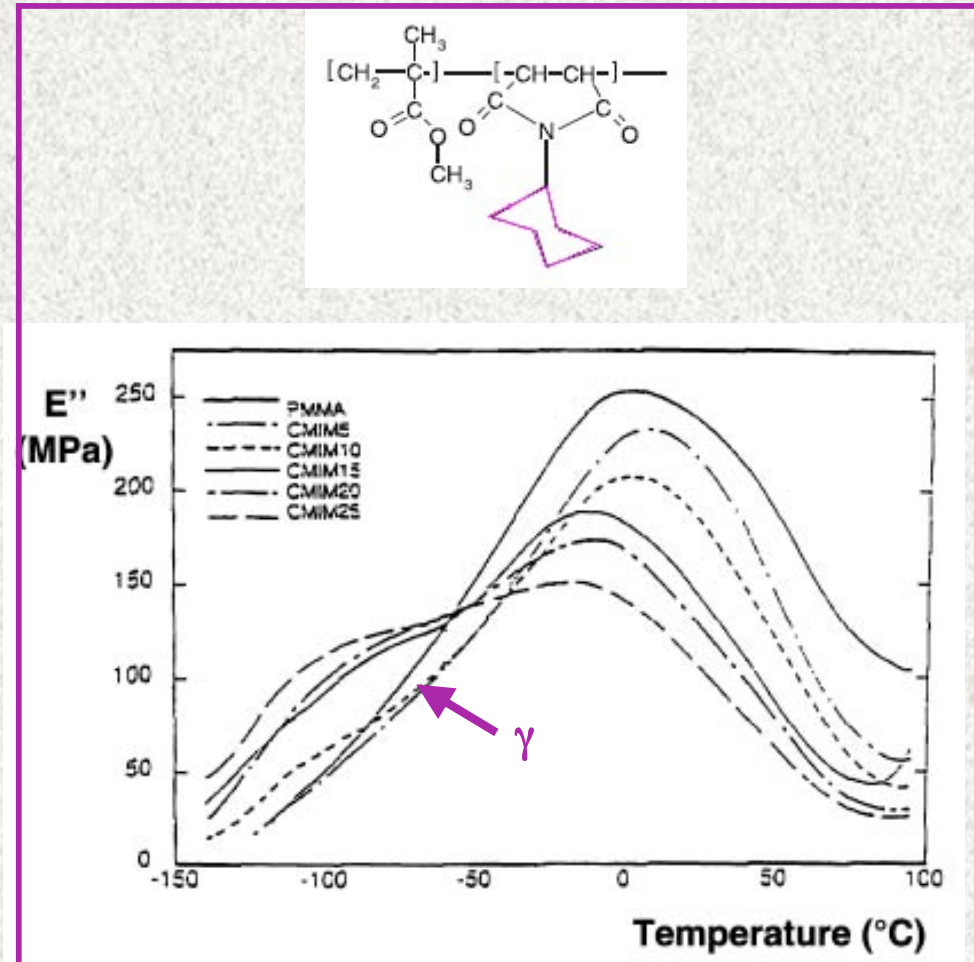
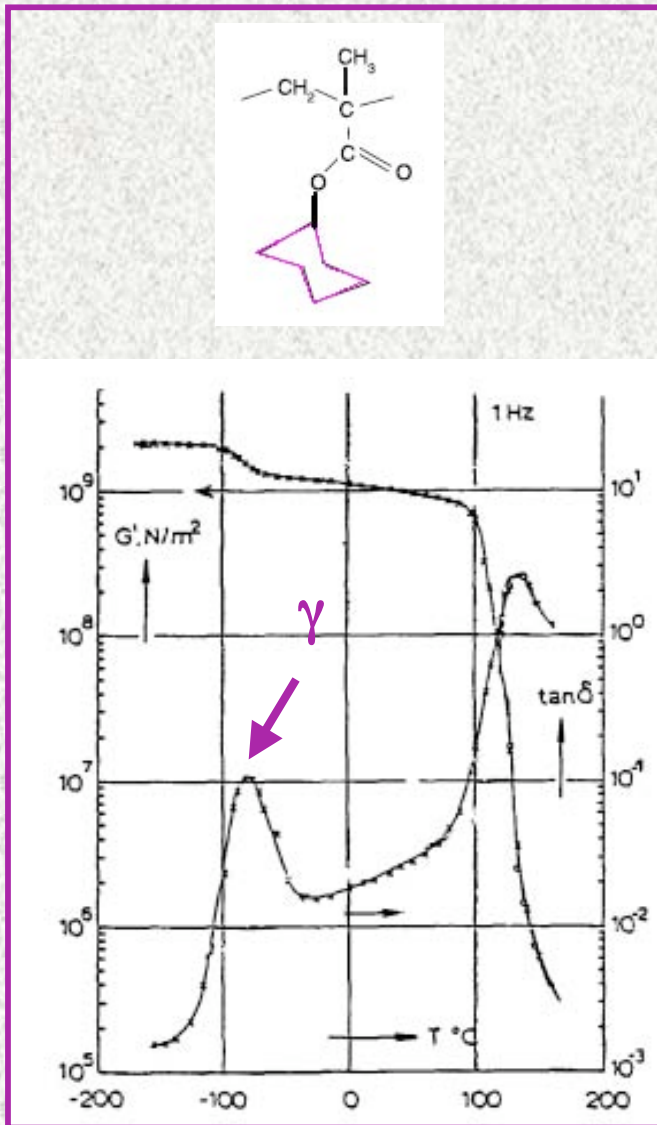
Analyse diélectrique (si groupe polaire)

RMN haute résolution dans l'état solide

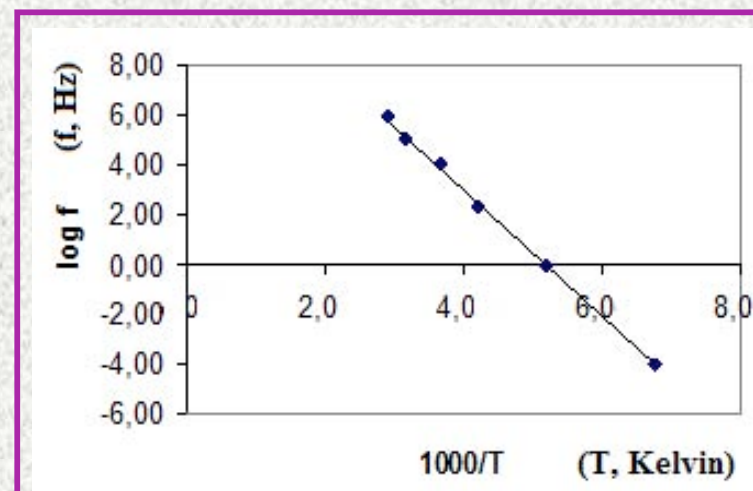
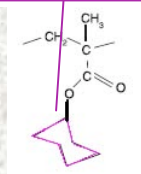
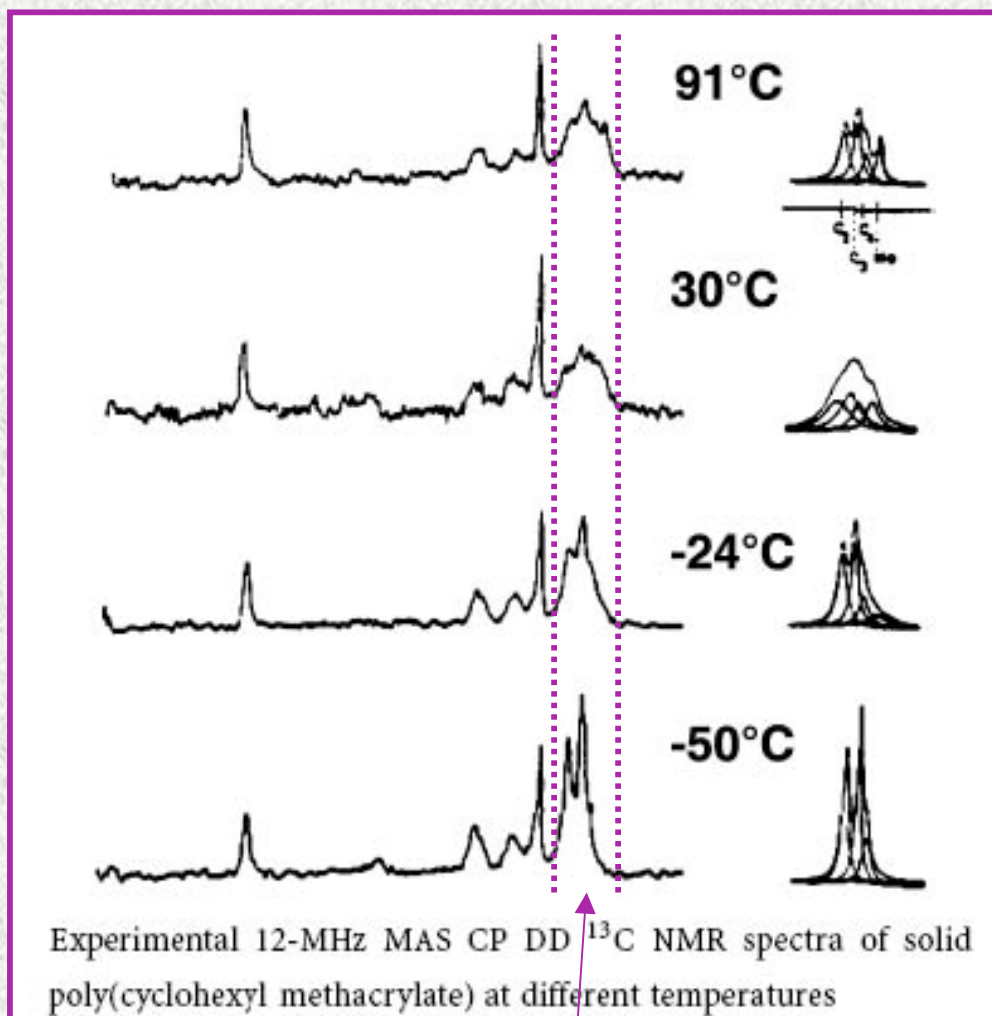
► Ex. 1 : transition chaise-chaise du groupe cyclohexyle



Transition chaise-chaise du groupe cyclohexyle = relaxation γ



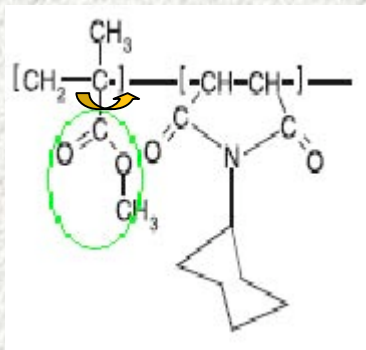
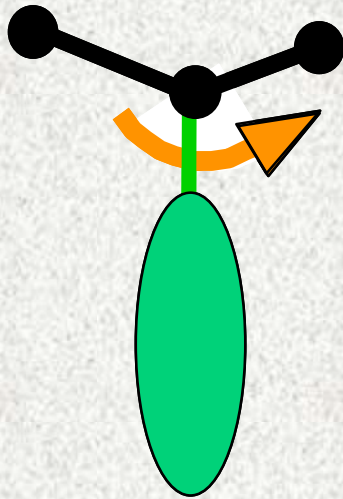
Transition chaise-chaise du groupe cyclohexyle = relaxation γ



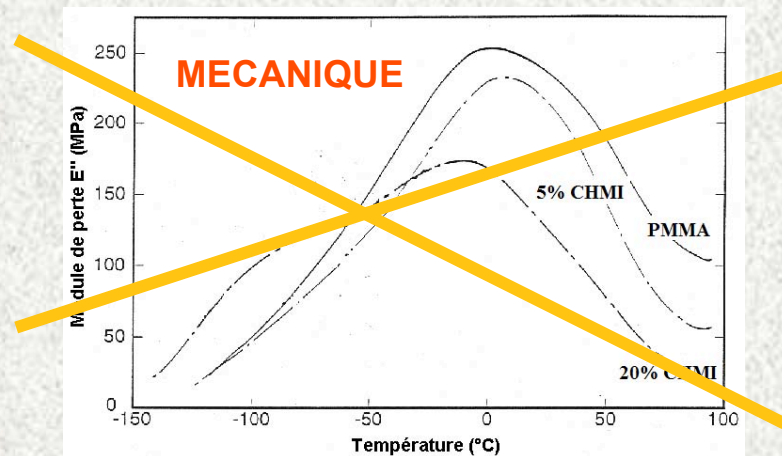
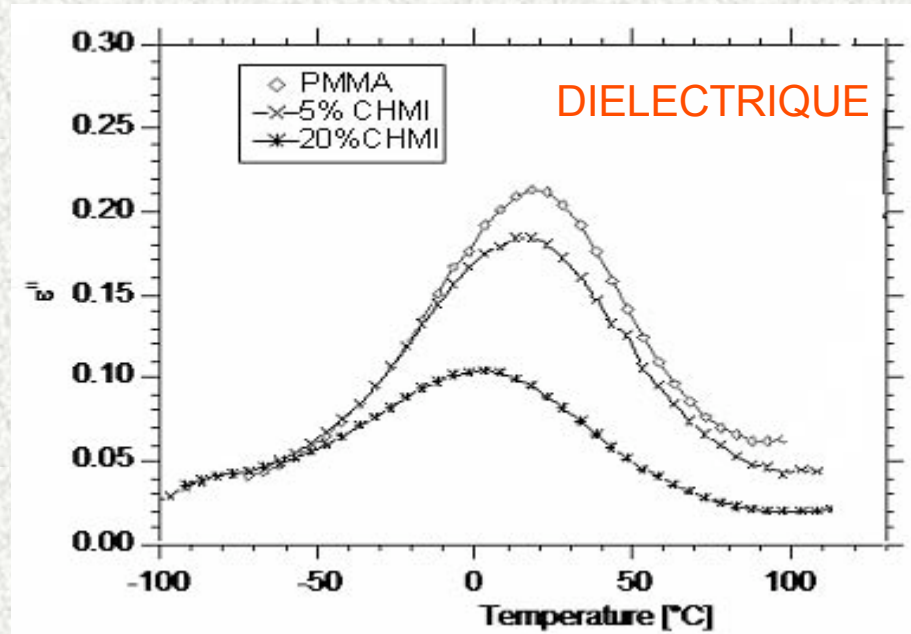
(Arrhénius)

$$E_a \sim 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

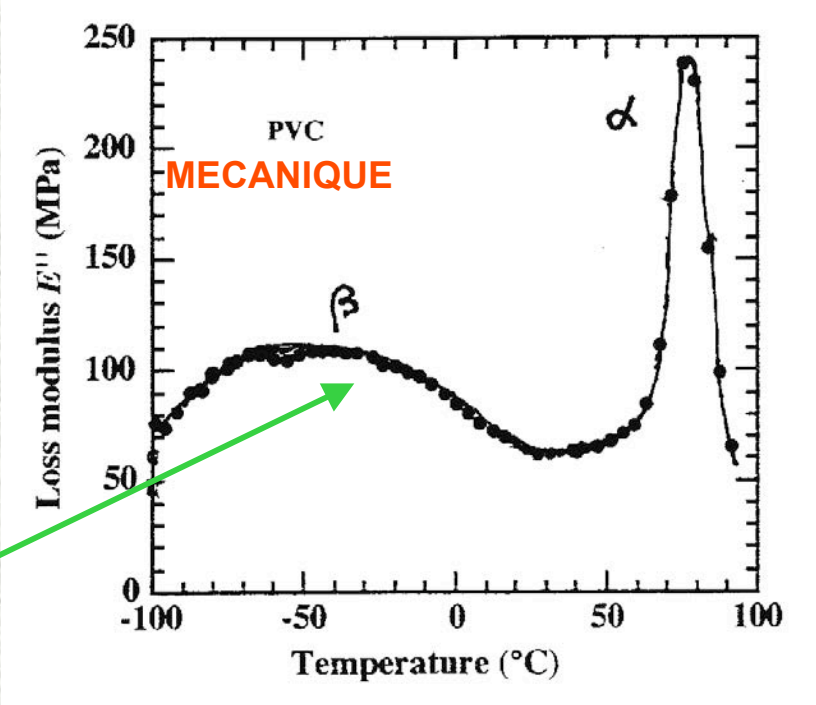
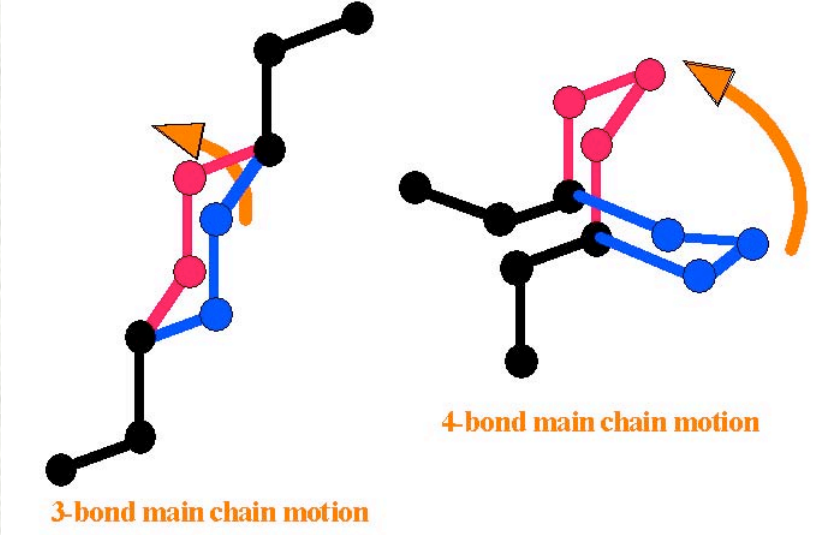
► Ex. 2 : rotations (ou oscillations) de groupes latéraux



Processus Arrhénien
 $E_a \sim 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$



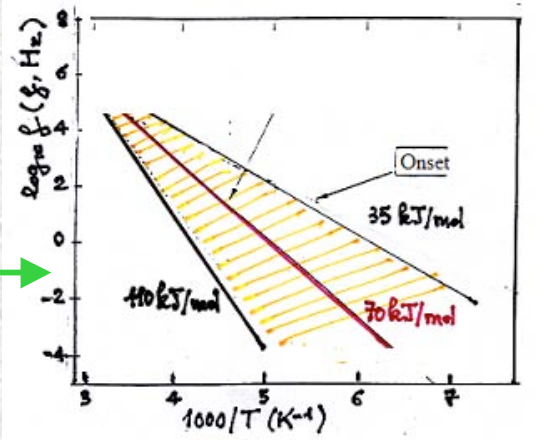
► Ex. 3 : torsions (localisées) de la chaîne principale



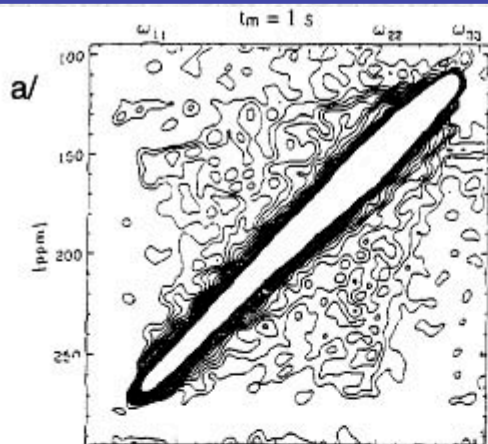
Cas de polymères sans chaîne latérale

Processus Arrhéniens

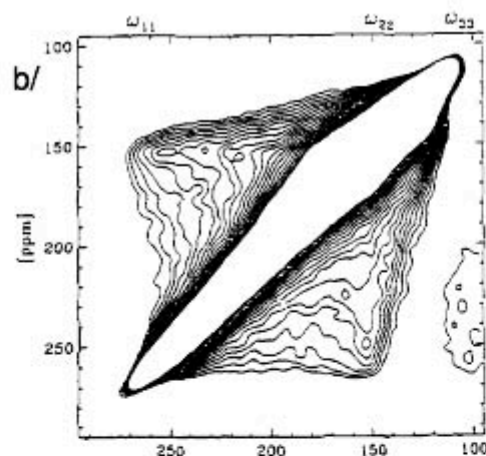
distribution des fréquences de mouvements



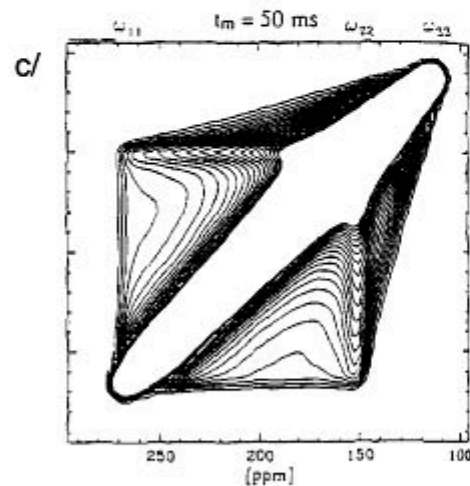
► Ex. 4 : coopérativité des mouvements β du PMMA



Expérimental : - 40°C



Expérimental : + 60°C



Spéctre simulé

$180^\circ \pm 10^\circ$ flip angle
and a concomitant rotation
around the local chain axis
with a root-mean-square
amplitude of $\pm 20^\circ$

2D exchange ^{13}C NMR spectrum of the carboxyl of PMMA. **a** PMMA with 20% of ^{13}COO -labelled side groups at - 40 °C and $t_m = 1$ s, the contour lines are linear between 0.5 and 5% of the maximum intensity. **b** Spectrum at 60 °C and $t_m = 50$ ms. **c** Best simulation of the spectrum in **b**,

Description thermodynamique des mouvements β coopératifs (Starkweather)

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a$$

fréquence ν du mouvement :

$$\nu = (kT/2\pi h) \exp(-\Delta G_a/RT) = (kT/2\pi h) \exp(-\Delta H_a/RT) \exp(\Delta S_a/R)$$

$$E_a = RT [1 + \ln(k/2\pi h) + \ln(T/\nu)] + T\Delta S_a$$

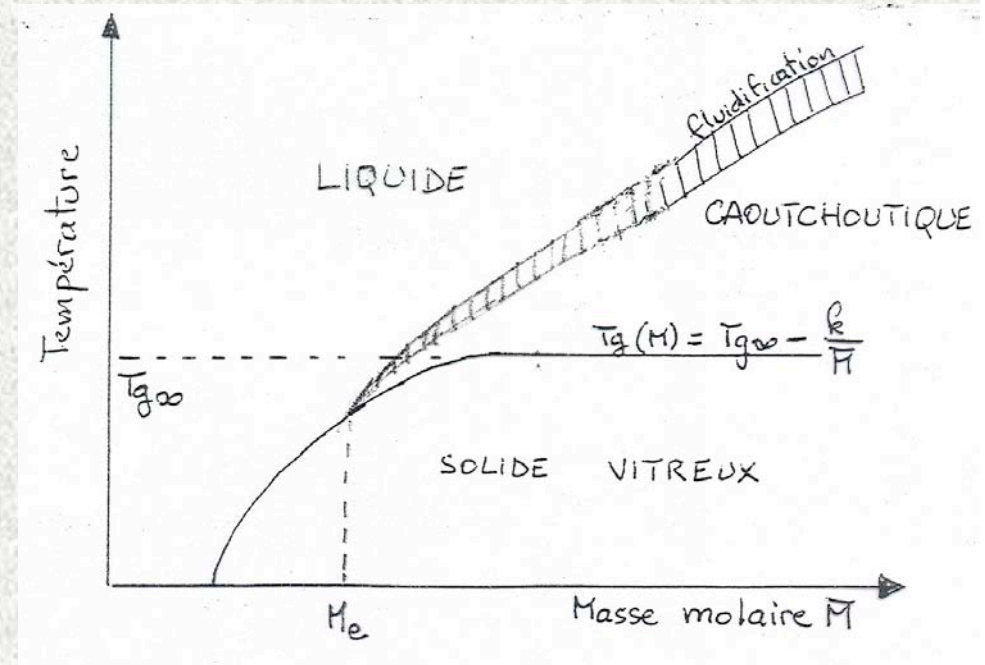
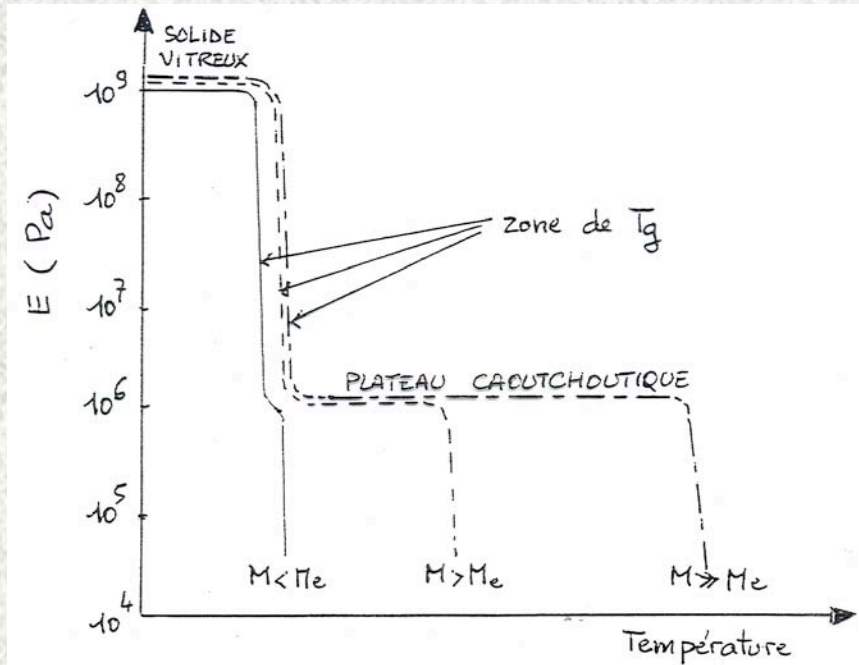
Pour une fréquence de relaxation de 1 Hz et une température T^* du massif de relaxation :

$$\Delta H_a = E_a - \cancel{RT^*}$$

$$T^*\Delta S_a = E_a - RT^* [1 + \ln(kT^*/2\pi h)]$$

Mouvements coopératifs si $\Delta S_a \sim 100 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

► Transition vitreuse



diagrammes d'état d'un polymère amorphe

Principaux moyens d'identification et de caractérisation :

Essais mécaniques

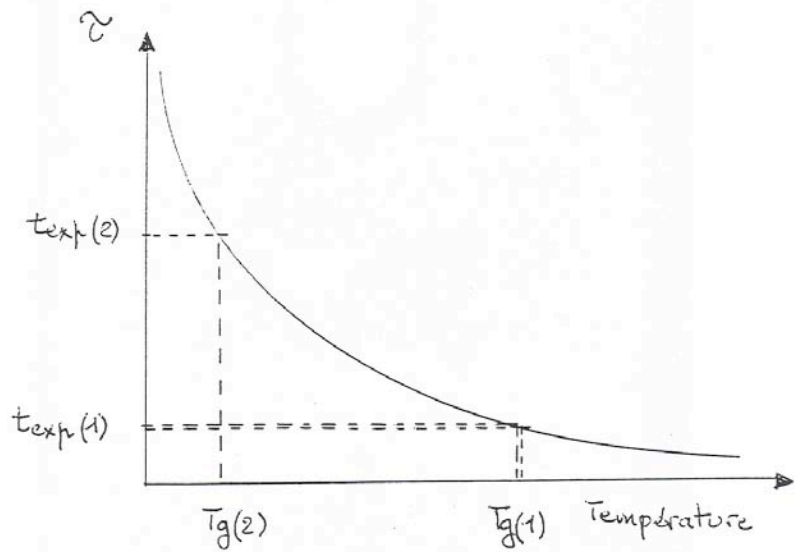
Analyse enthalpique différentielle

Analyse diélectrique (si motif de répétition polaire)

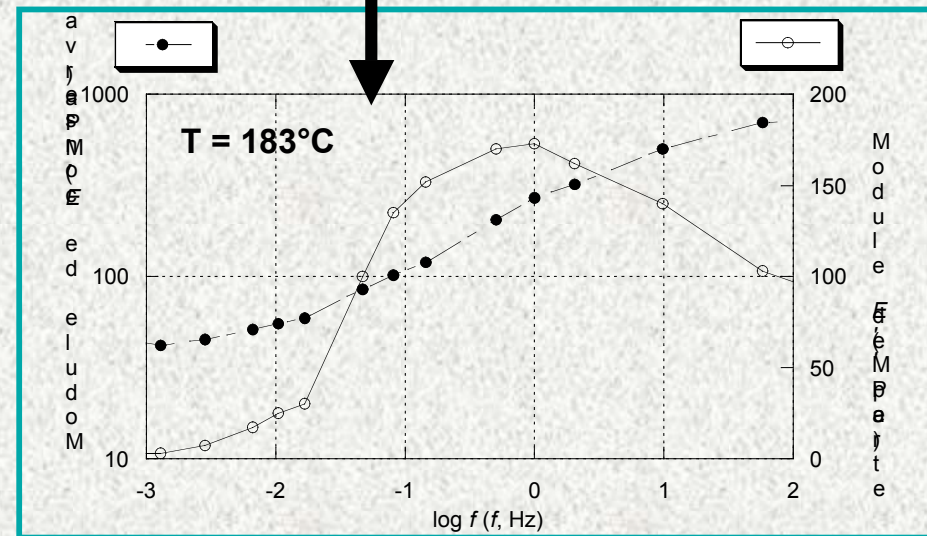
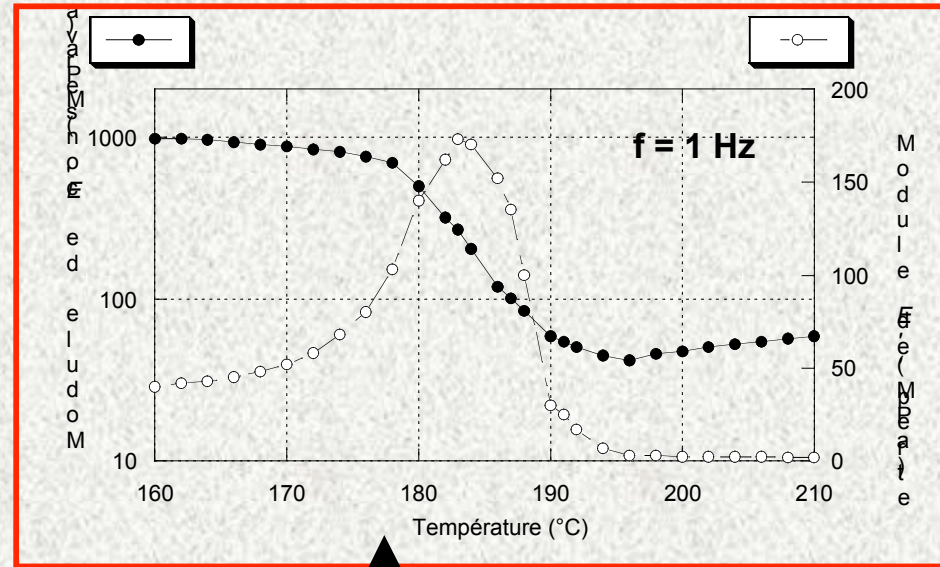
Méthodes de modélisation moléculaire

Transition vitreuse : une transition cinétique

Notion de
«temps expérimental»

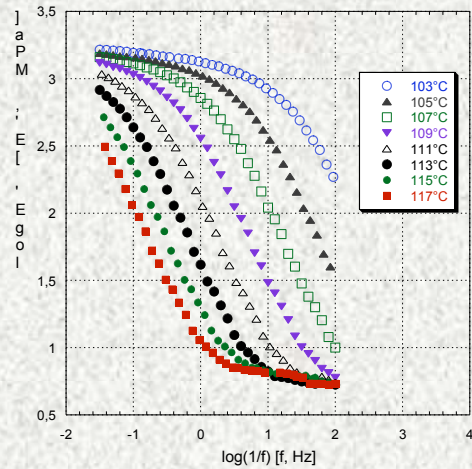


Equivalence temps-température

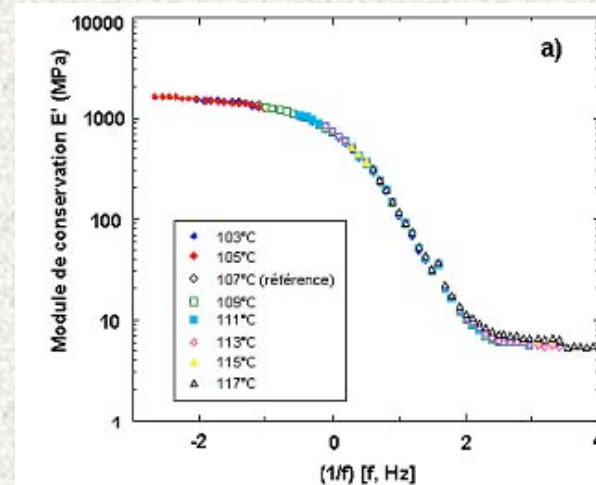


Transition vitreuse : une transition cinétique

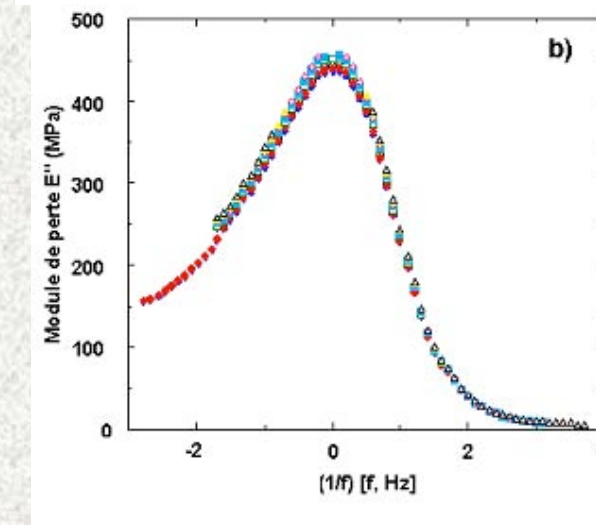
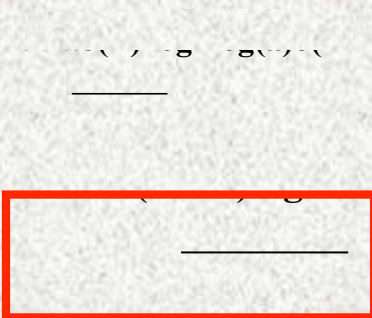
Courbe maîtresse



$$E(T,f) = E(T_0, f_0 \cdot a_{T/T_0})$$



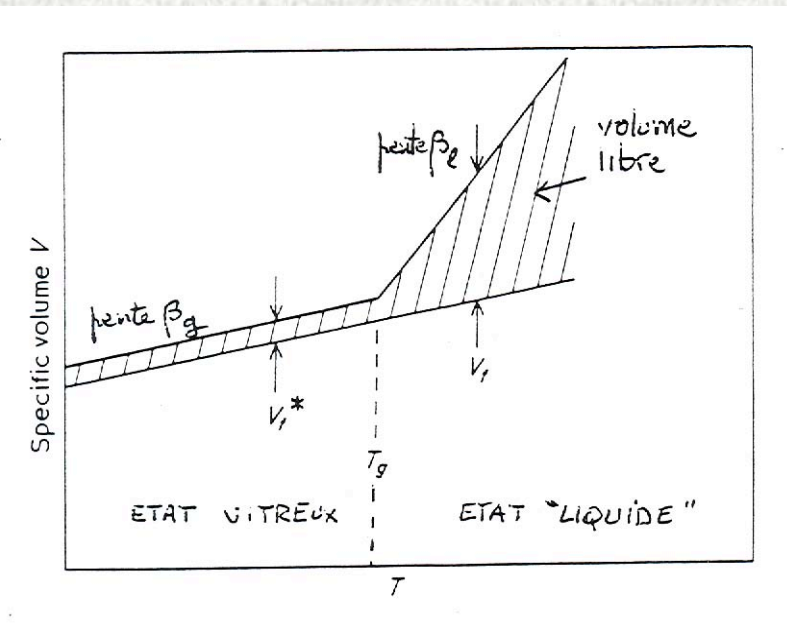
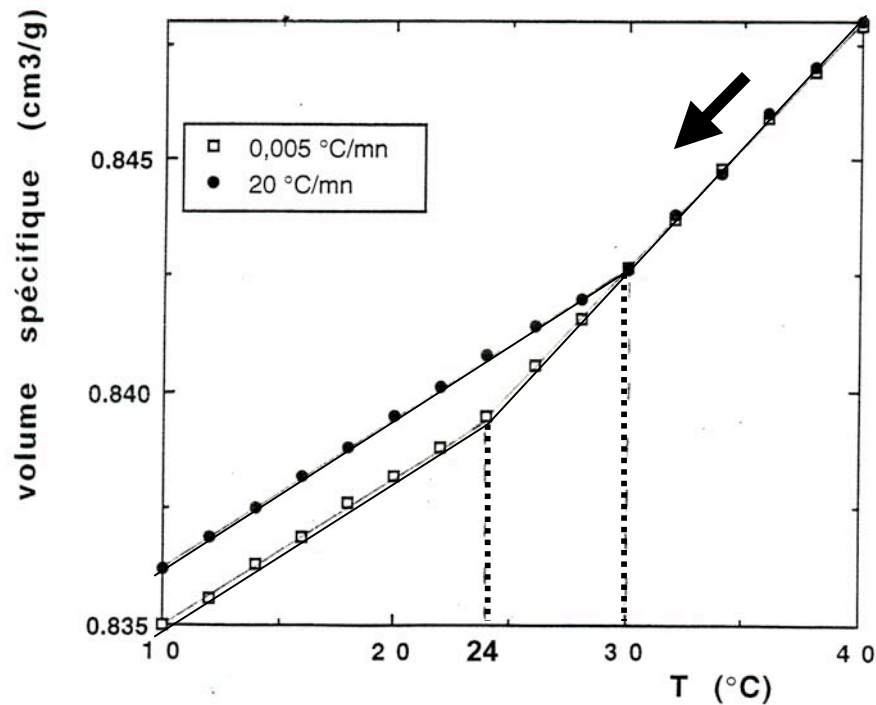
*Idem pour E''
avec les mêmes facteurs de glissement
log a(T/T₀)*



Loi WLF

Théories de la Tg

Approche de type « volume libre »



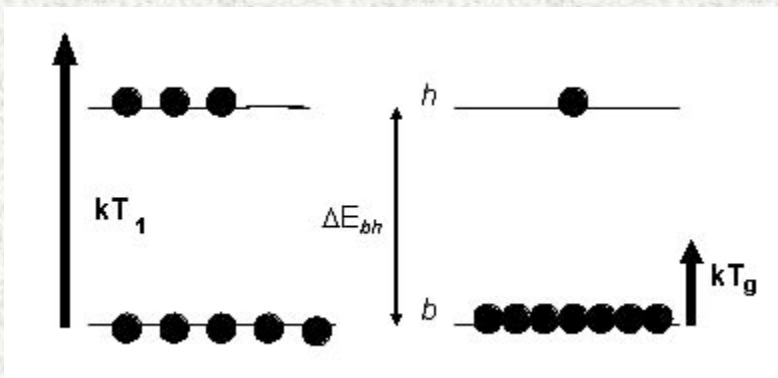
A $T > T_g$:

$$\Phi_f(T) - \Phi_f(T_g) = (\beta_l - \beta_g) (T - T_g)$$

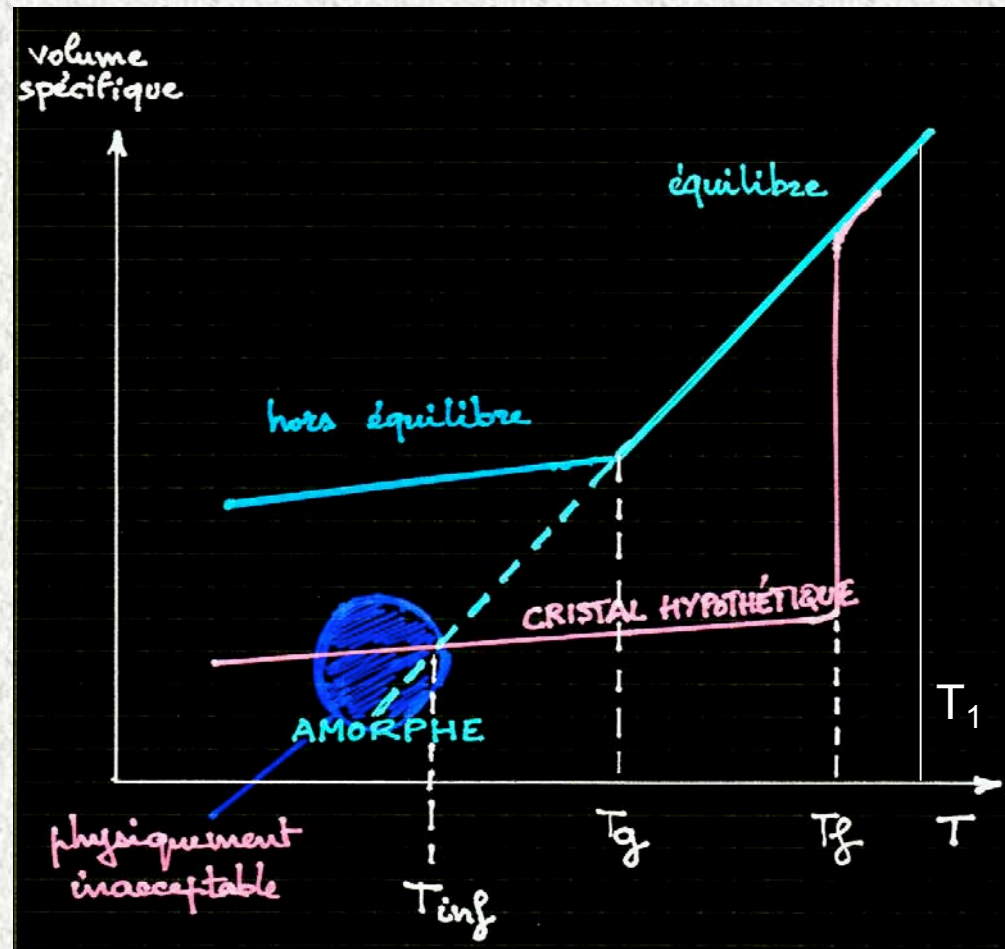
Théories de la Tg

Approche « thermodynamique »

État vitreux =
État conformationnel
hors équilibre

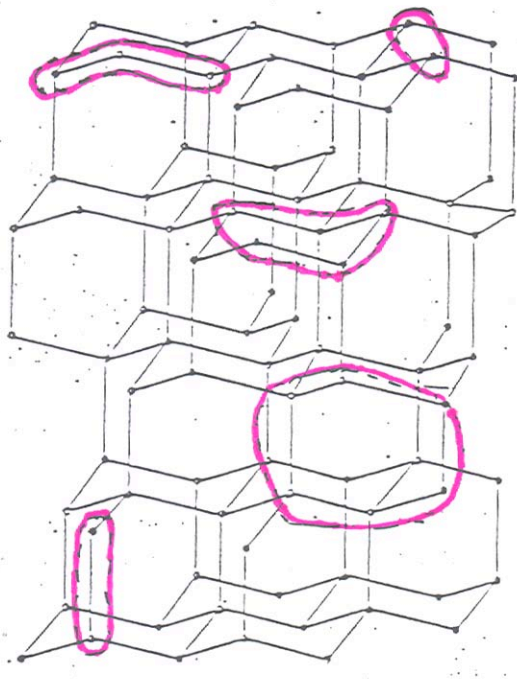


Mise en évidence
d'une température
 T_{inf}

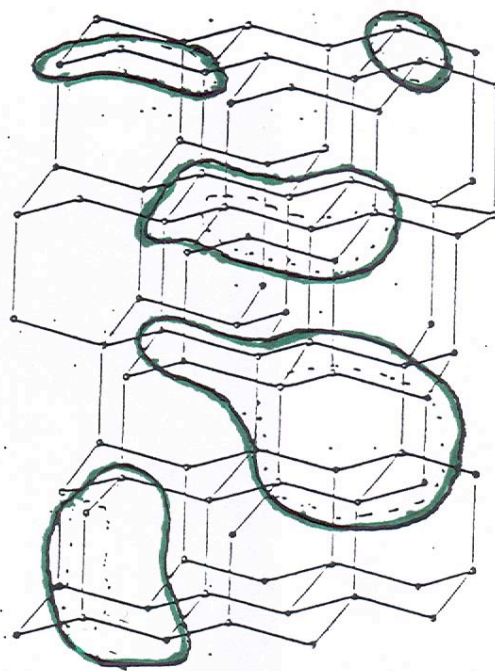


Méthodes de simulation des mouvements moléculaires

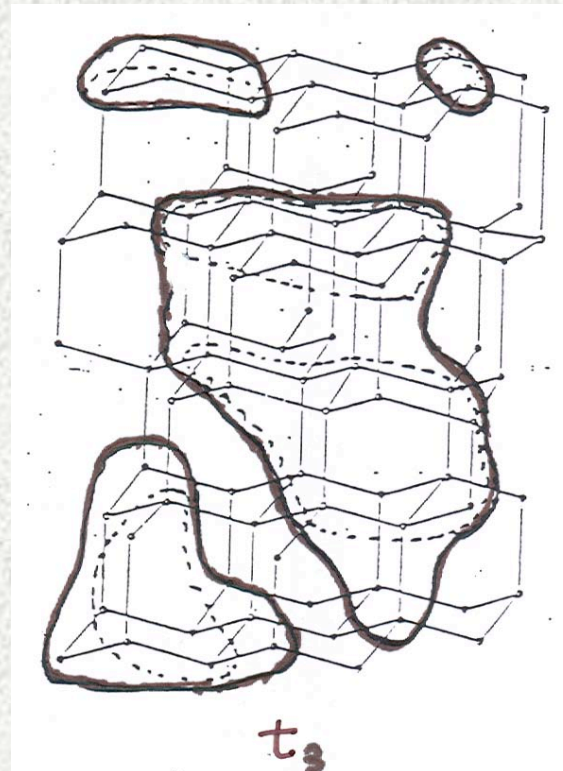
Influence du temps de simulation ($t_3 > t_2 > t_1$)



t_1



t_2



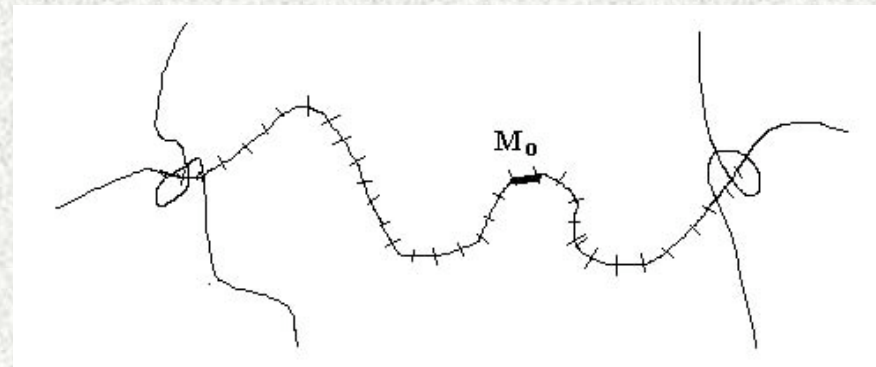
t_3

► Mise en évidence des enchevêtrements

Principaux moyens d'identification et de compréhension :
Analyse dynamique mécanique (plateau caoutchoutique)
Rhéologie (dans la zone d'écoulement)
Modèles théoriques

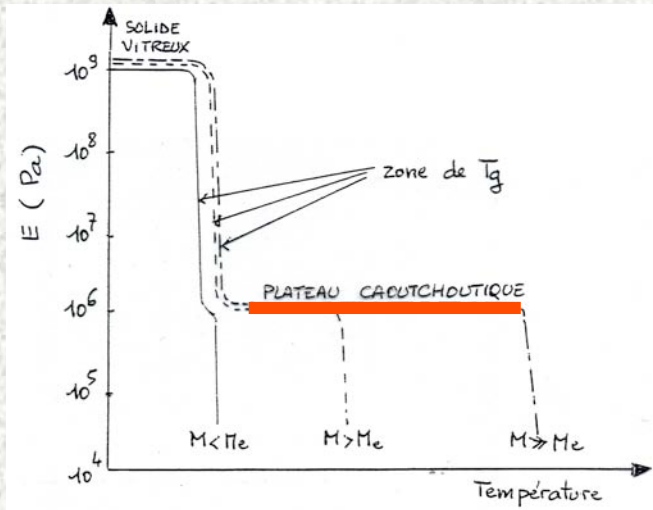


Images d'enchevêtrements



Masse entre enchevêtrements : $M_e = \langle n_e \rangle M_0$

Densité d'enchevêtrements : $\nu_e = \rho N_A / M_e$



Plateau caoutchoutique transitoire

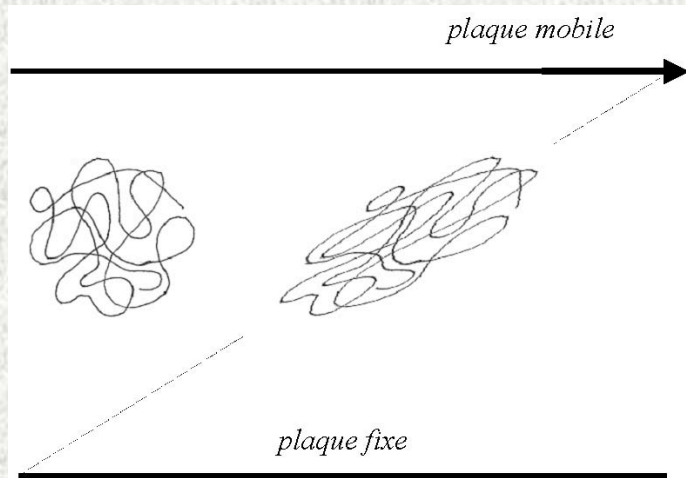
= signature des enchevêtrements



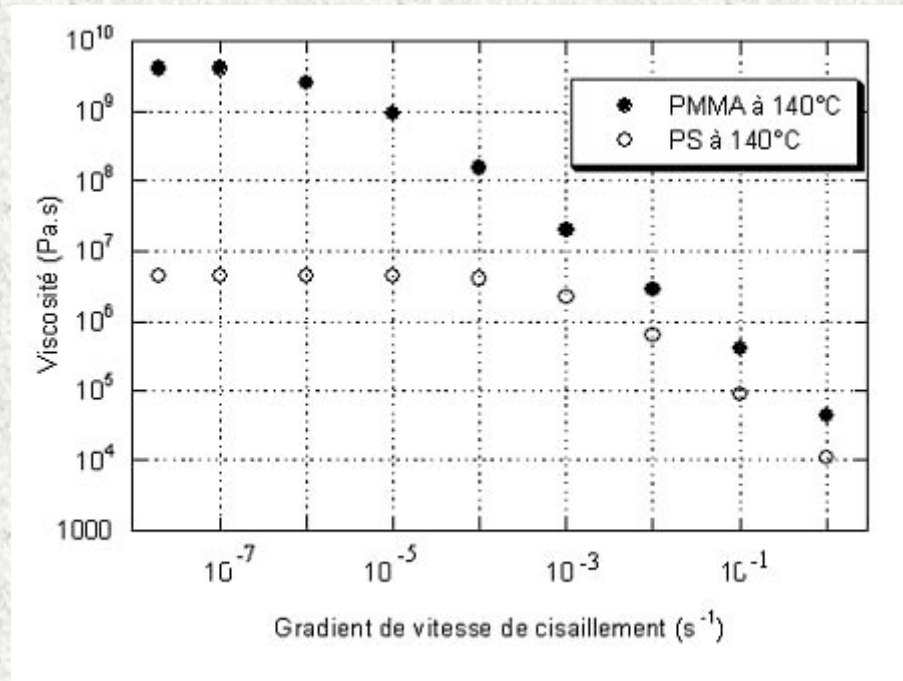
Relation avec la structure chimique du polymère

Écoulement à l'état liquide

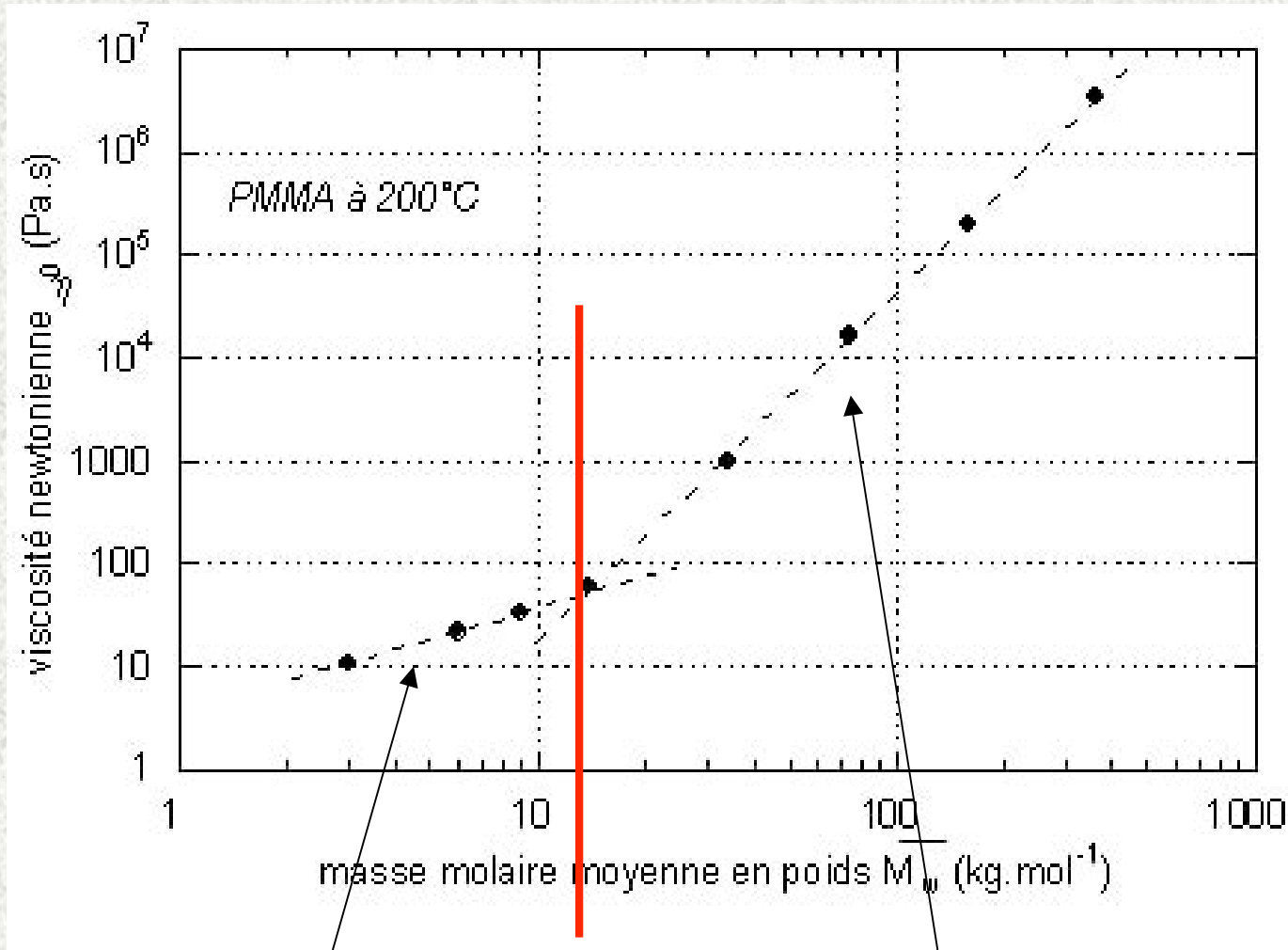
= caractérisation de la viscosité



régime newtonien **régime non newtonien**
(rhéofluidifiant)



Écoulement à l'état liquide (2)



$$\eta = K_{ne} M$$

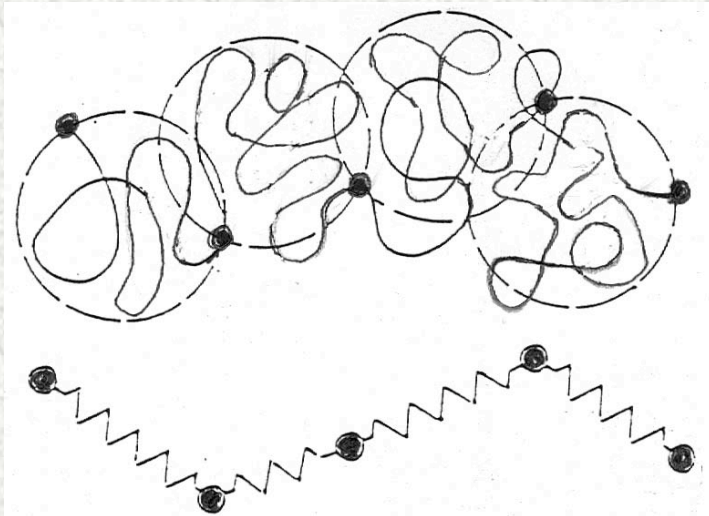
$$M_c \# 2 M_e$$

$$\eta = K_e M^{3,4}$$

= 2ème signature
des enchevêtrements

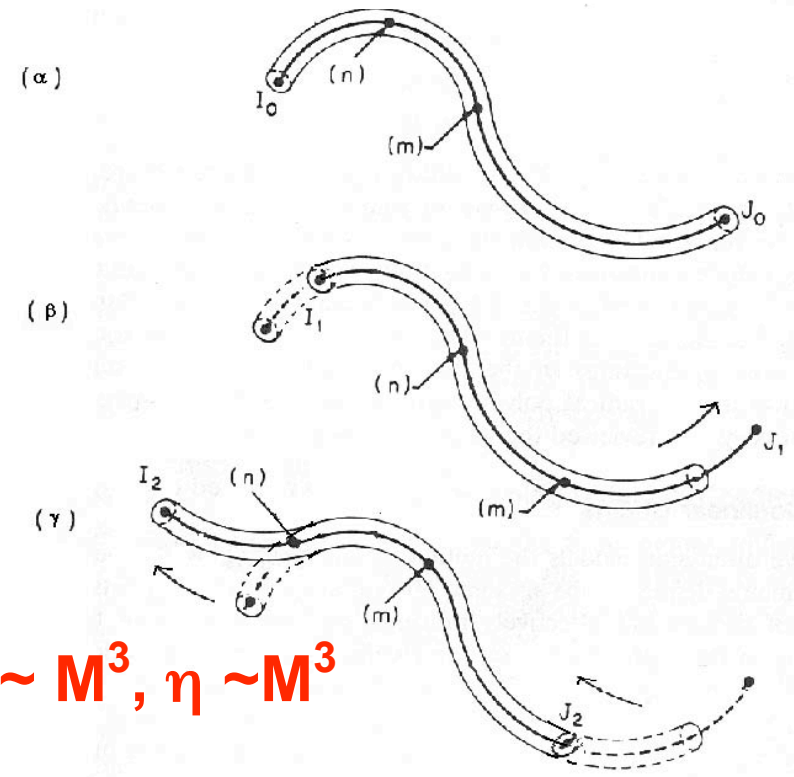
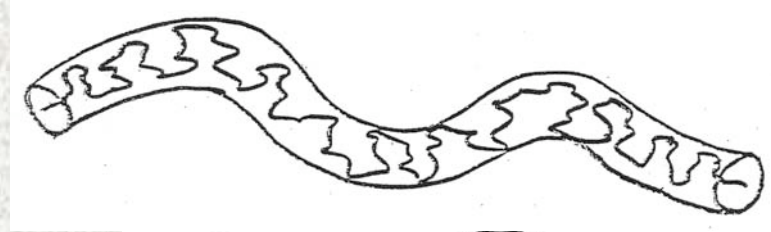
Modèles théoriques

Pour la chaîne non enchevêtrée
Modèle de ROUSE



$$\tau_p \sim M^2, \eta \sim M$$

Pour la chaîne enchevêtrée
Modèle de reptation (de Gennes, Doi, Edwards)



$$\tau_{rep} \sim M^3, \eta \sim M^3$$




Hiérarchisation des mouvements moléculaires

Transitions secondaires	Quelques liaisons
Transition vitreuse	Une quinzaine de liaisons
Réseaux d'enchevêtrement	Plusieurs centaines de liaisons



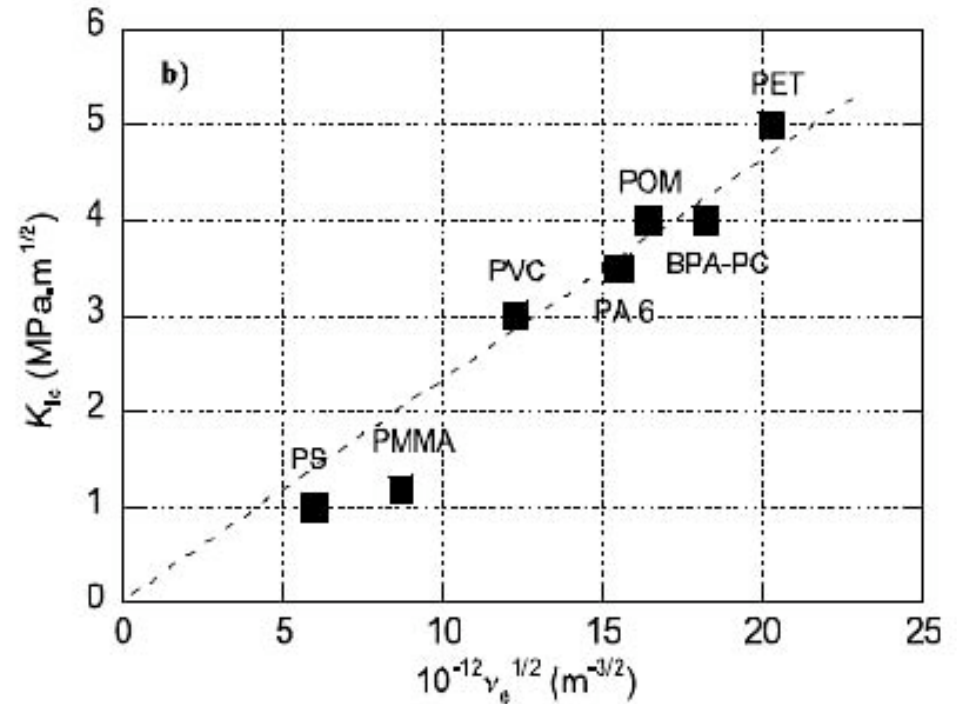
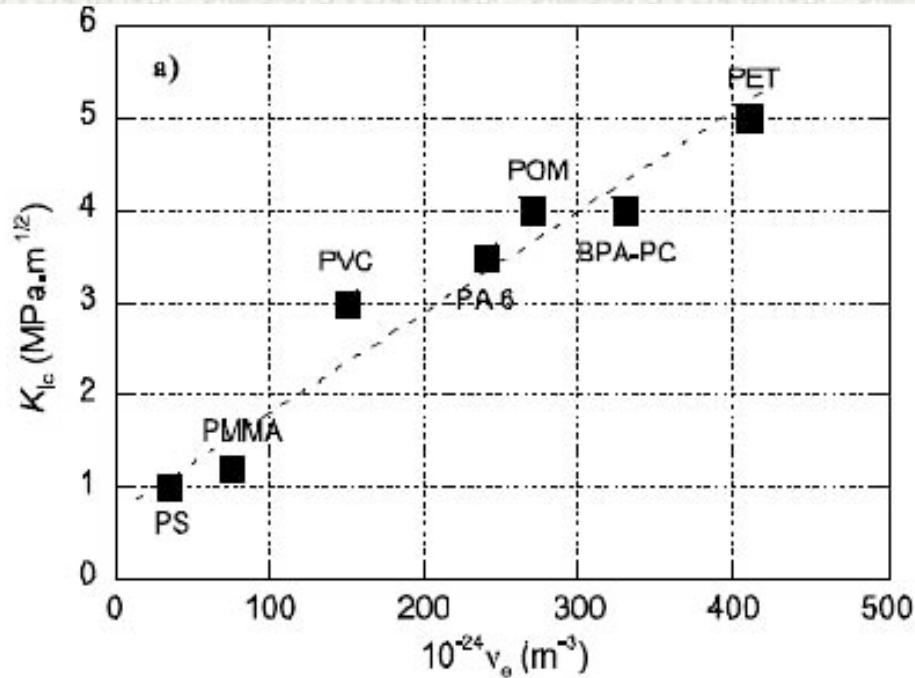
Température
croissante



Temps d'observation
croissant

3.

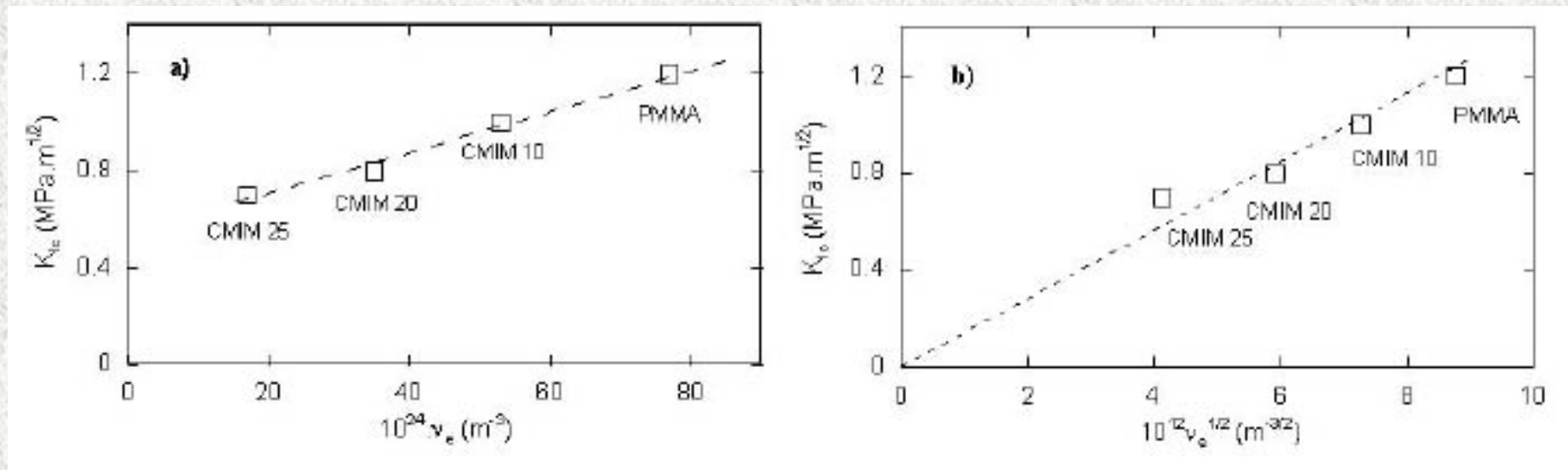
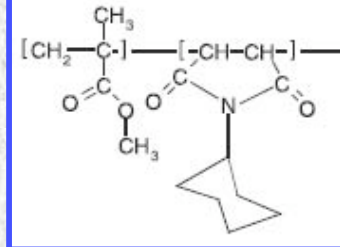
► Relation entre K_{Ic} et enchevêtrements



S. WU : $K_{Ic} \sim v_e$

H.H. KAUSCH :
 $K_{Ic} \sim v_e^{1/2}$

exemple de la famille des copolymères statistiques MMA-co-CHMI

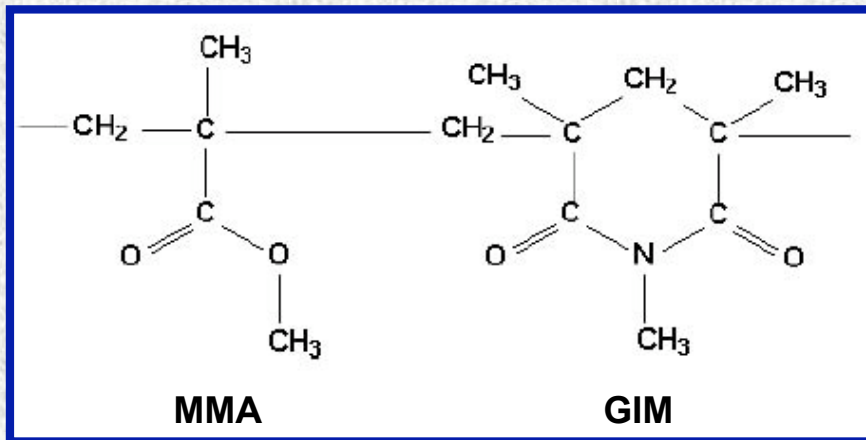


S. WU : $K_{Ic} \sim \nu_e$

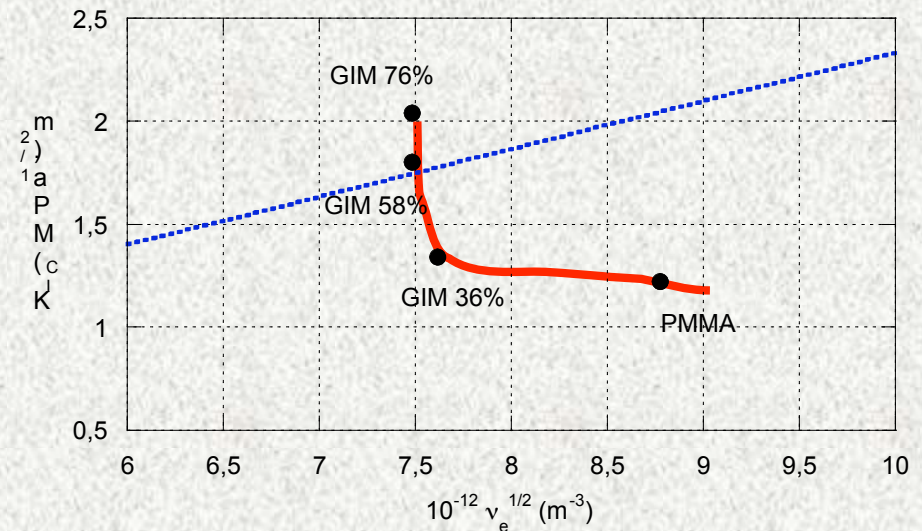
H.H. KAUSCH :
 $K_{Ic} \sim \nu_e^{1/2}$

► Relation entre K_{Ic} et mobilité moléculaire

exemple de la famille des copolymères statistiques MMA-co-GIM



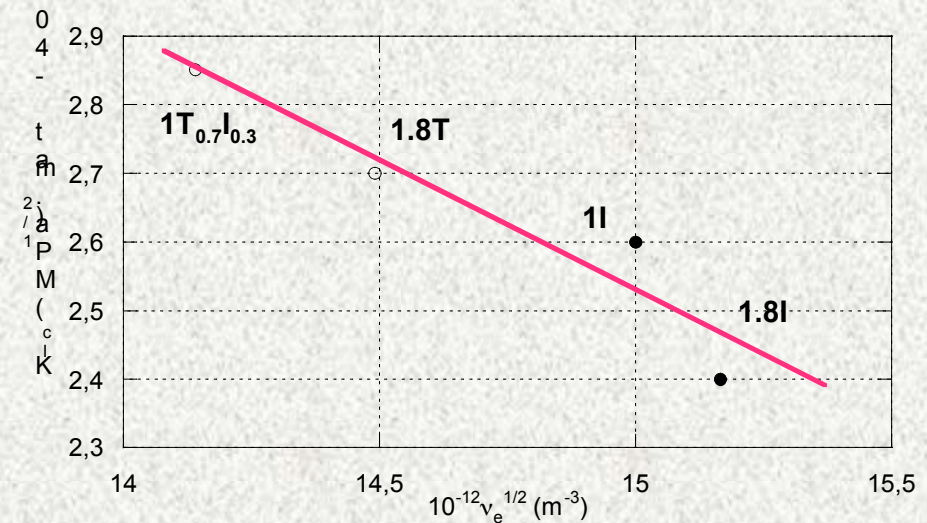
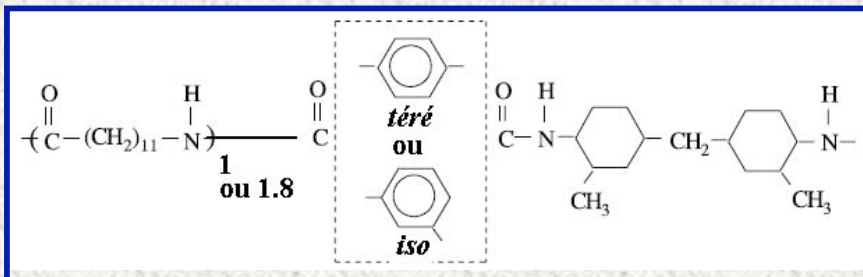
droite $K_{Ic} \sim \nu_e^{1/2}$



comportement à mettre en relation avec l'accroissement de coopérativité des mouvements de relaxation secondaire β

► Relation entre K_{Ic} et mobilité moléculaire

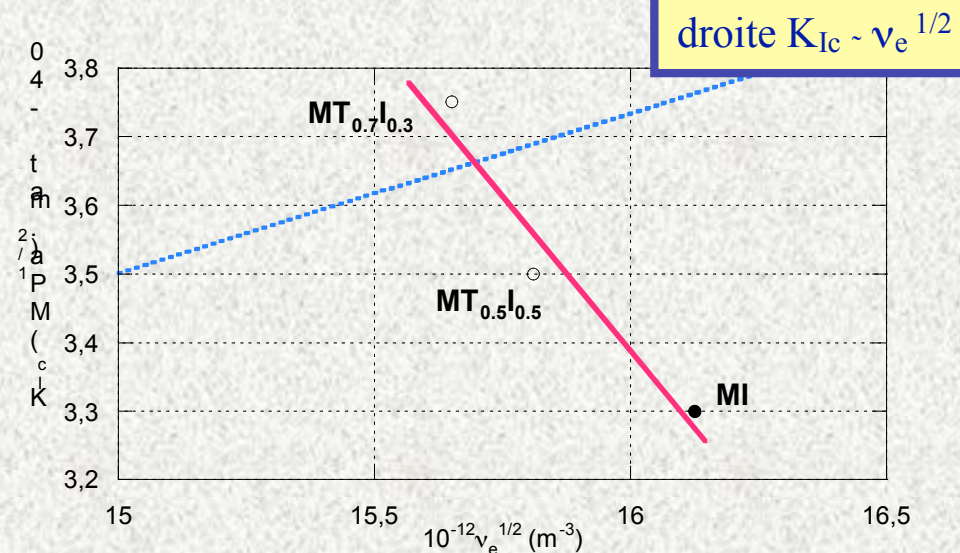
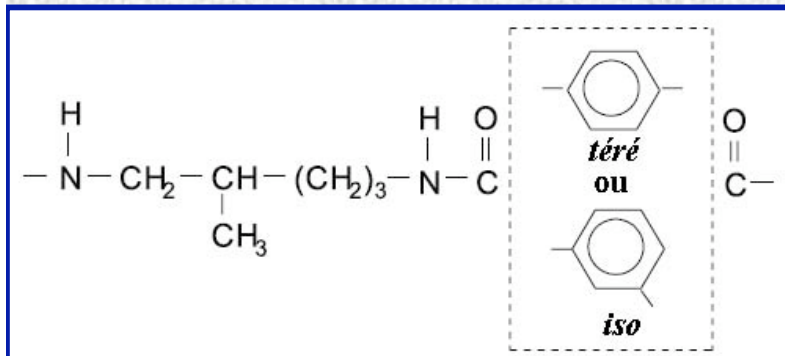
exemple d'une 1ère famille des polyamides semi-aromatiques amorphes



comportement à mettre en relation avec l'accroissement de coopérativité des mouvements de relaxation secondaire β en remplaçant des motifs iso- par des motifs téré-phthaliques

► Relation entre K_{Ic} et mobilité moléculaire

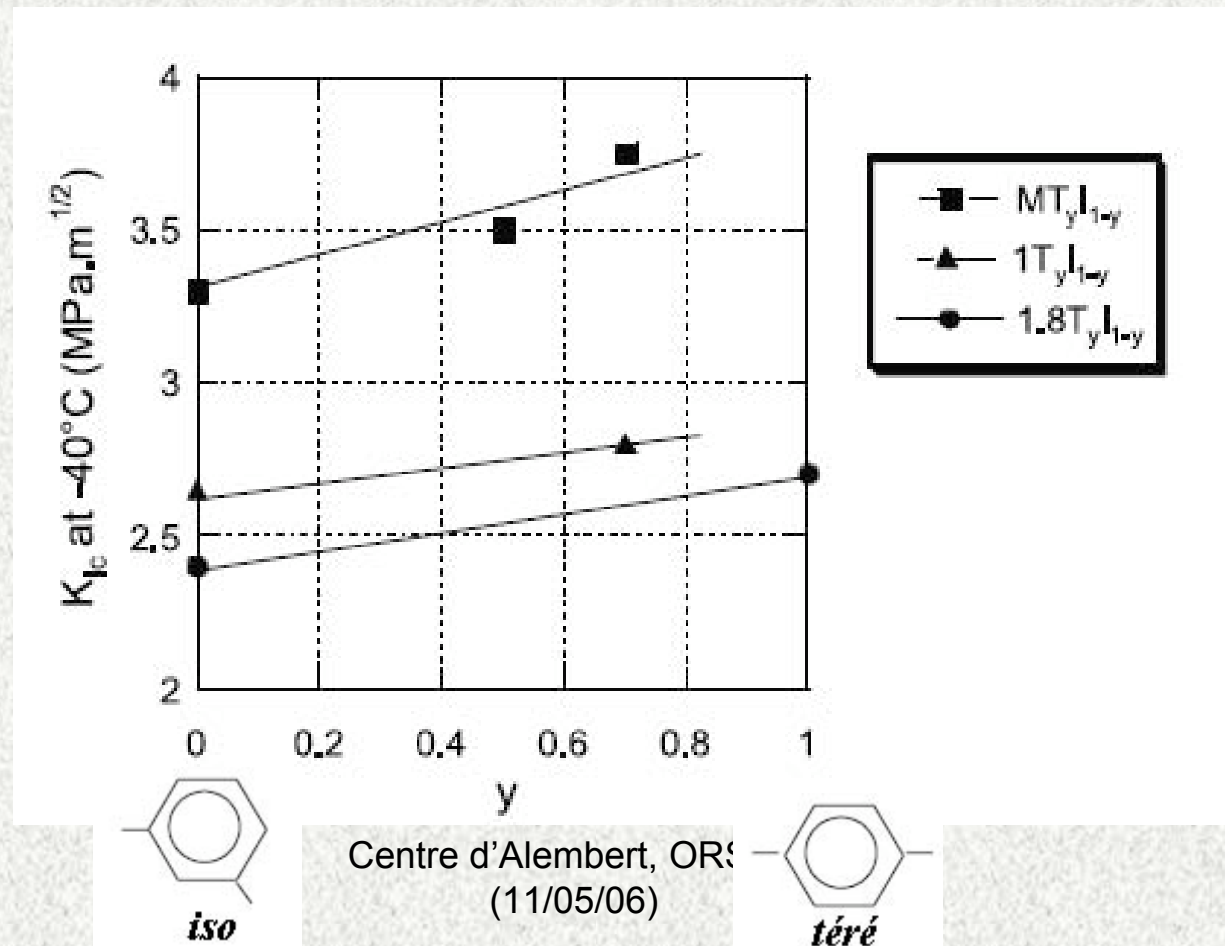
exemple d'une 2ème famille de polyamides semi-aromatiques amorphes



comportement à mettre en relation avec l'accroissement de coopérativité des mouvements de relaxation secondaire β en remplaçant des motifs iso- par des motifs téré-phthaliques

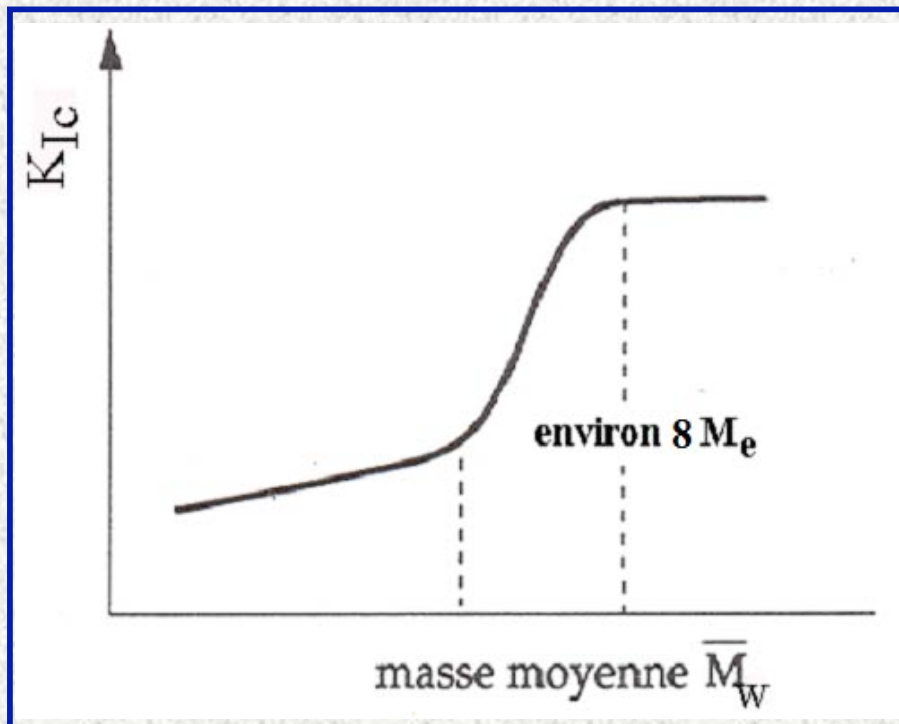
► Relation entre K_{Ic} et mobilité moléculaire

Conclusion sur l'ensemble des polyamides semi-aromatiques amorphes



4.

► Sensibilité de K_{Ic} à la masse molaire des polymères



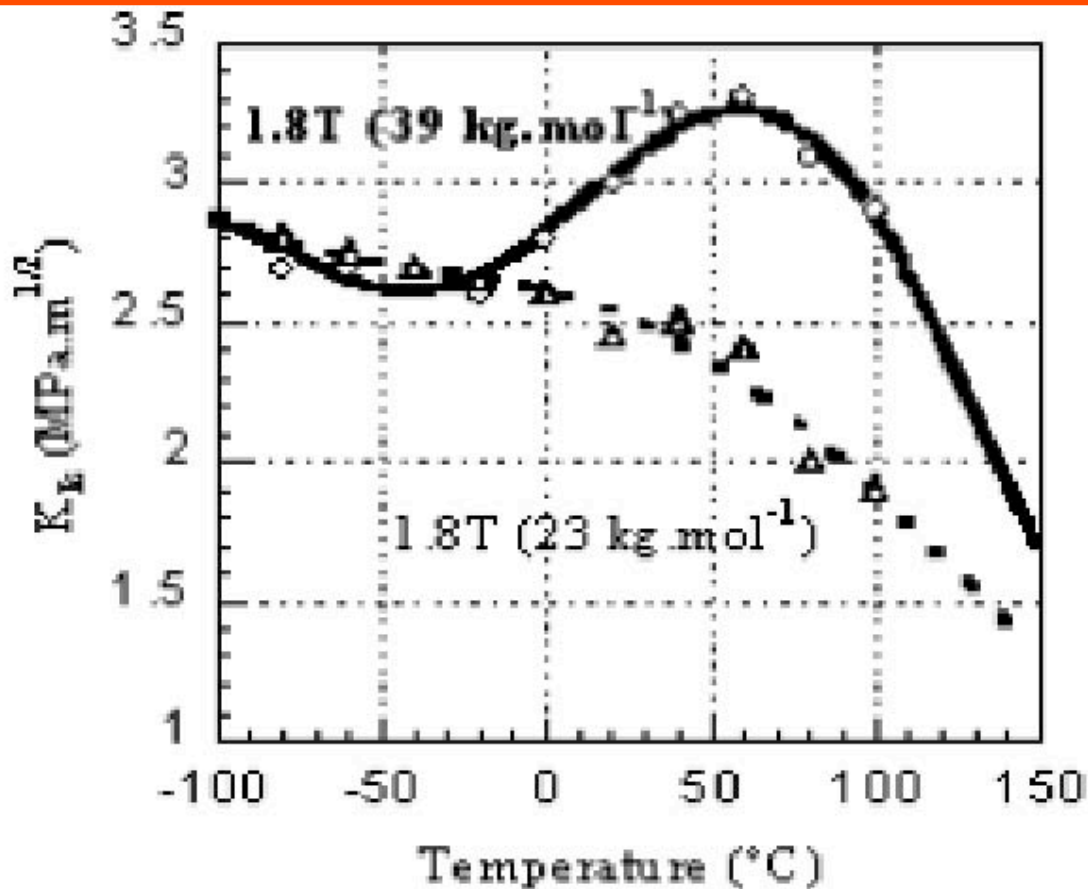
Un résultat classique pour tous les polymères:
la présence de chaînes courtes accroît la fragilité

Valeurs typiques de « stabilisation »
de K_{Ic} :

$M_w = 17 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour le polycarbonate
 67 kg.mol^{-1} pour le polyméthacrylate
de méthyle
 147 kg.mol^{-1} pour le polystyrène

► Sensibilité de K_{Ic} à la masse molaire des polymères pour $\overline{M}_w \gg 8 M_e$

Exemple des polyamides semi-aromatiques à différentes températures

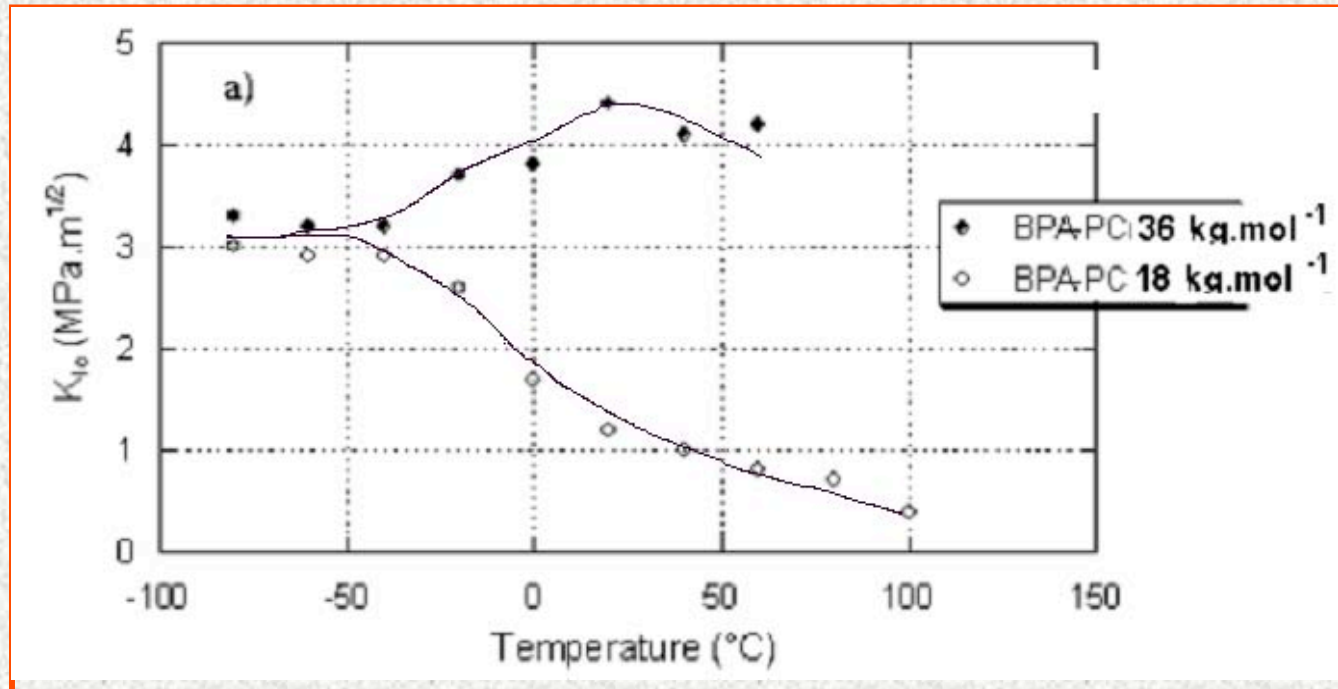


Basse température :
PAS D'EFFET
(craquelures par scission de chaînes)

Haute température :
SENSIBILITE A LA MASSE
(craquelures par désenchevêtrement;
stabilisation des fibrilles à forte masse)

► Sensibilité de K_{Ic} à la masse molaire des polymères pour $\overline{M}_w \gg 6 M_e$

Même résultat pour le polycarbonate de bis-phénol-A ...



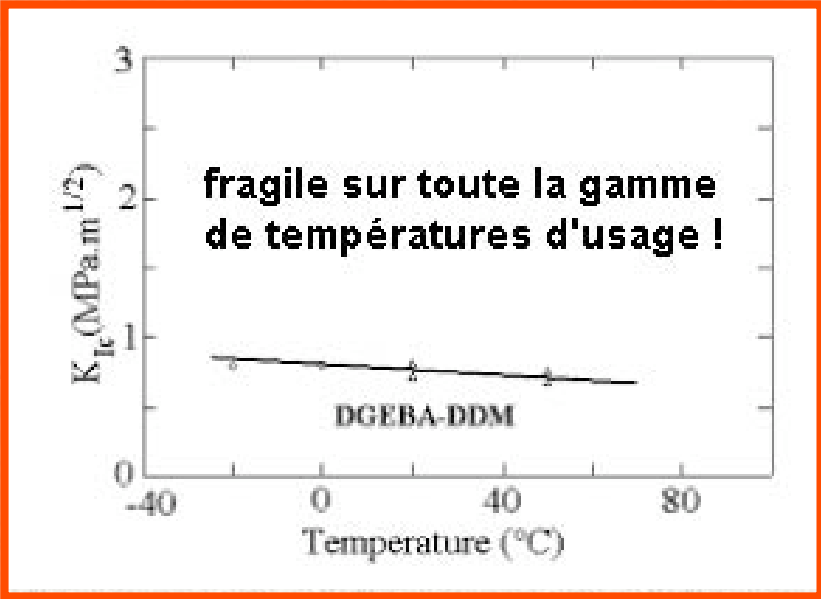
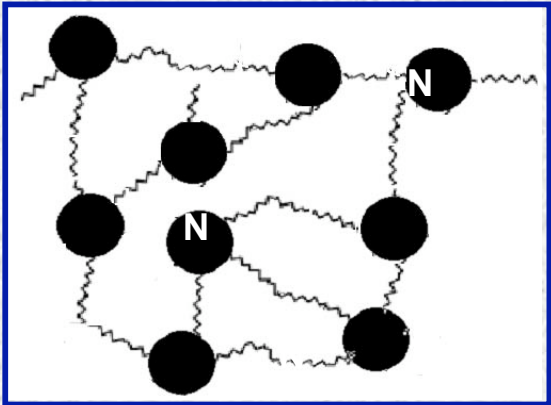
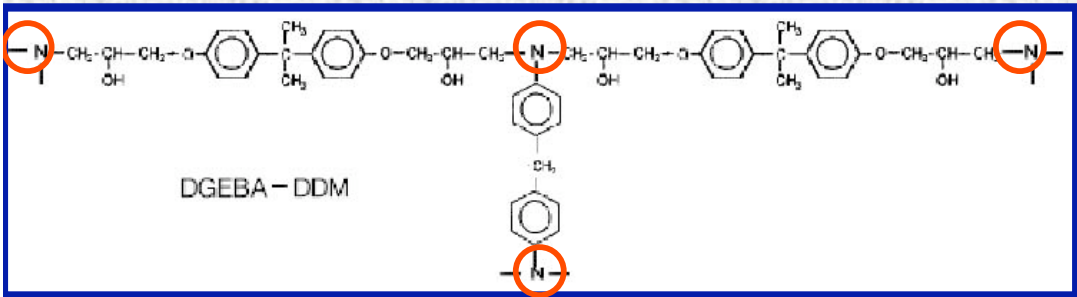
Basse température :
PAS D'EFFET
(craquelures par scission de chaînes)

Haute température :
SENSIBILITE A LA MASSE
(craquelures par désenchevêtrement; stabilisation des fibrilles à forte masse)

... et pour de nombreux autres polymères amorphes

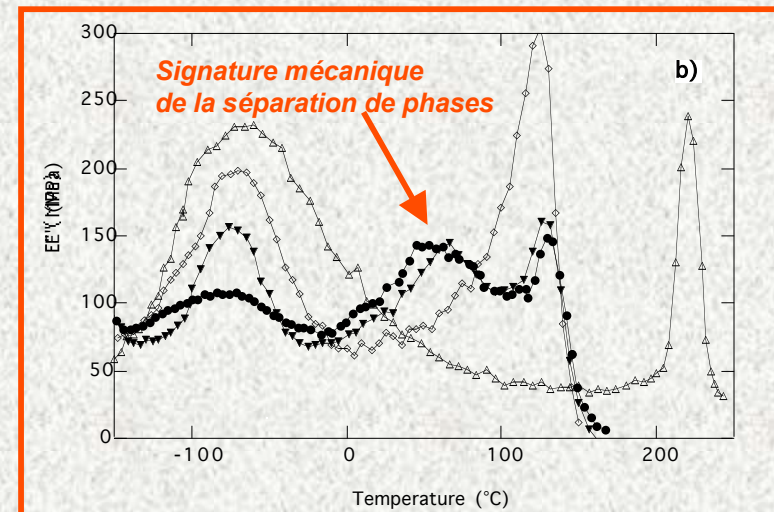
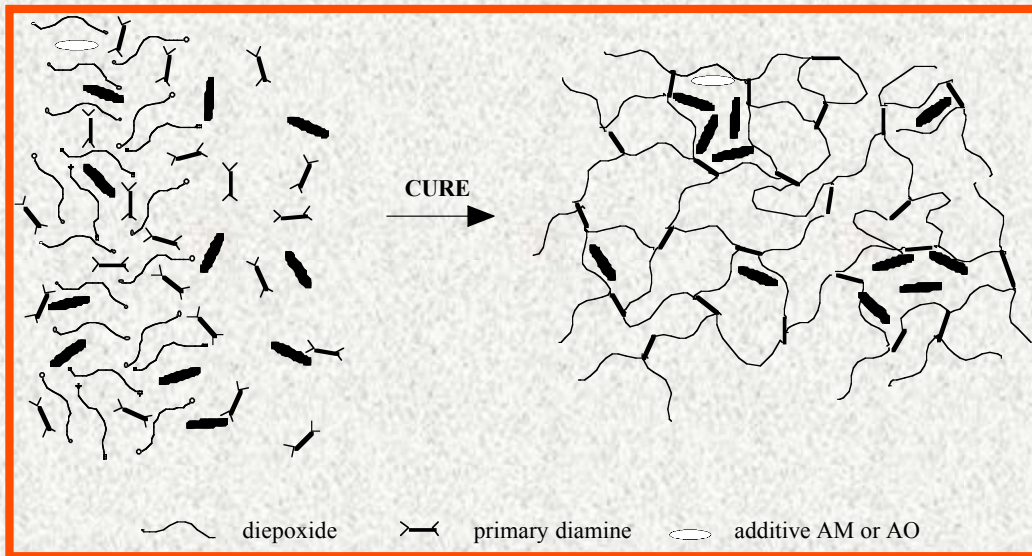
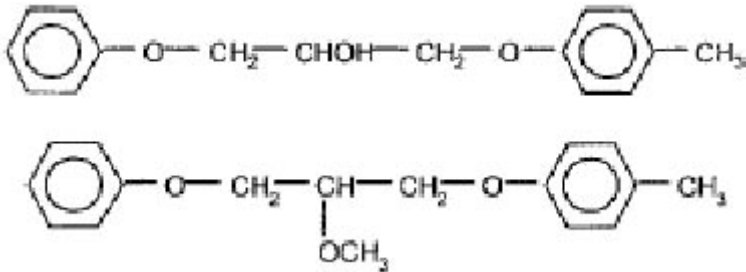
5. Nouveaux remèdes à la fragilité des réseaux thermodurcissables

► Cas du réseau époxy-amine pur (exemple de la résine DGEBA-DDM)

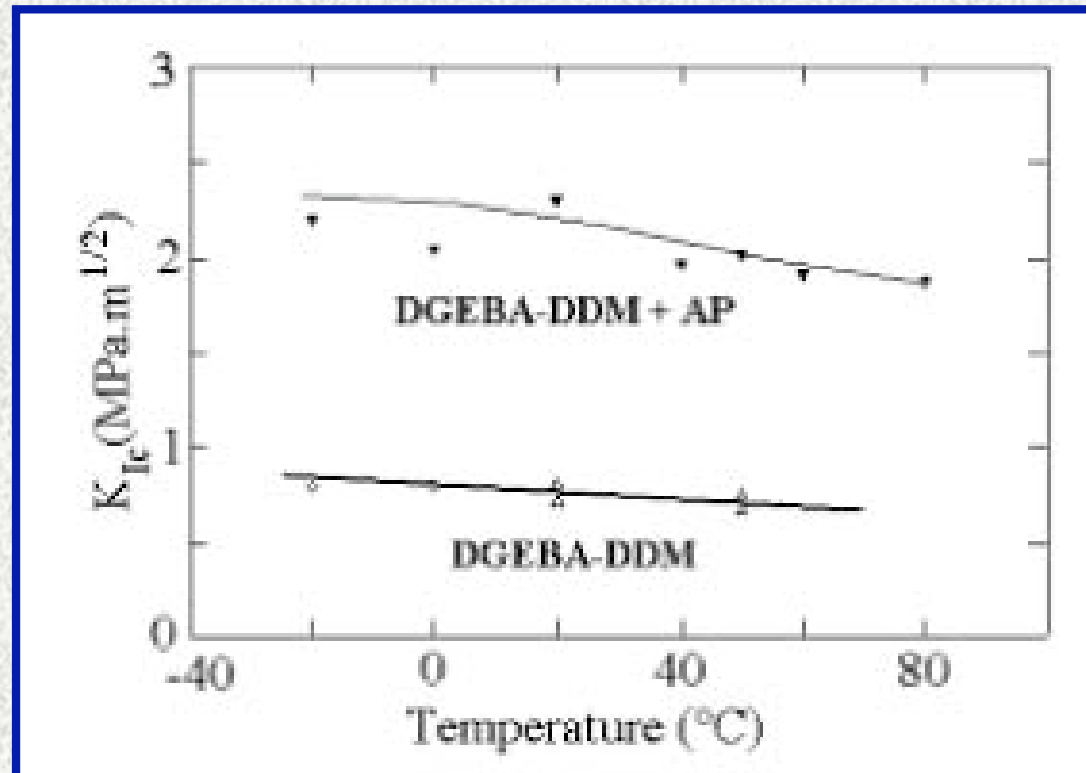


► Cas des réseaux époxy-amine-antiplastifiant présentant une nano-séparation de phases

Antiplastifiants donnant une séparation de phases avec les résines DGEBA-DDM :



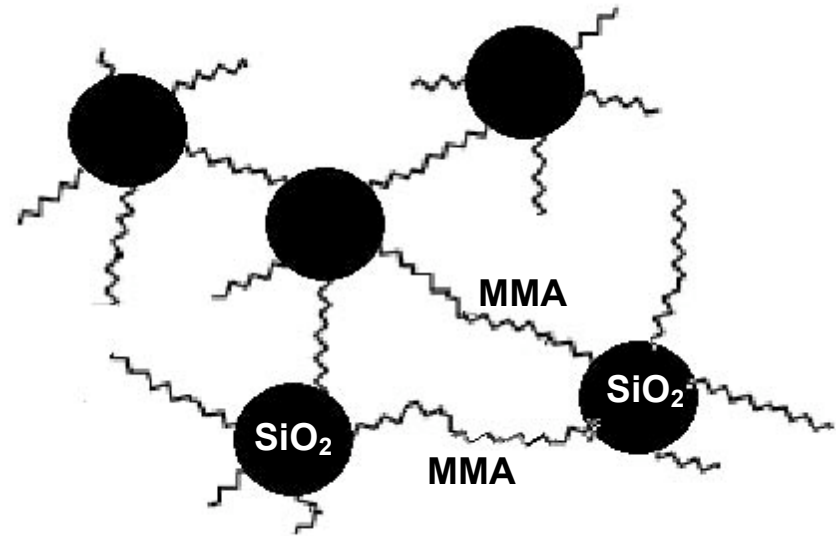
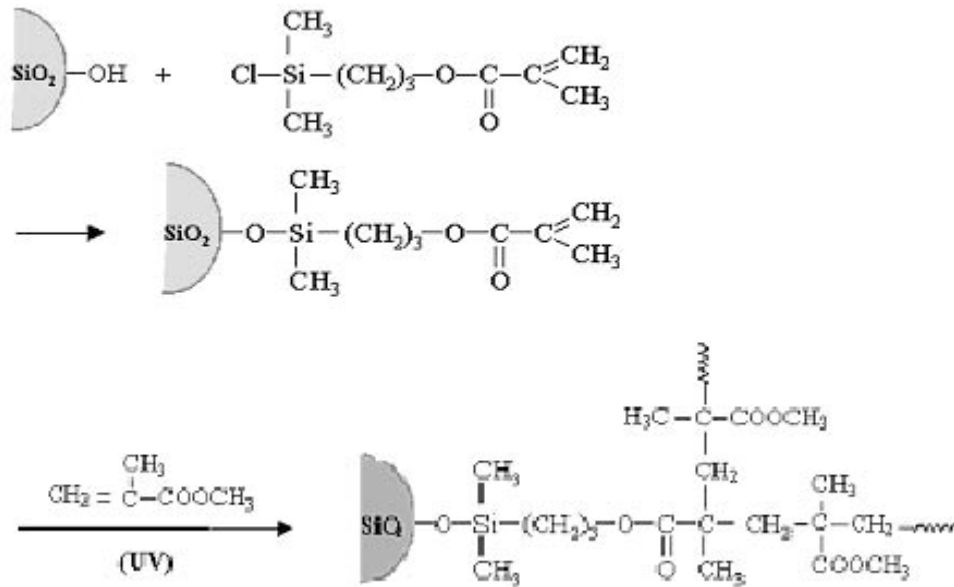
► K_{Ic} des réseaux époxy-amine-antiplastifiant présentant une nano-séparation de phases



► Approche généralisée à d'autres thermodurs : poly(thiouréthanes)

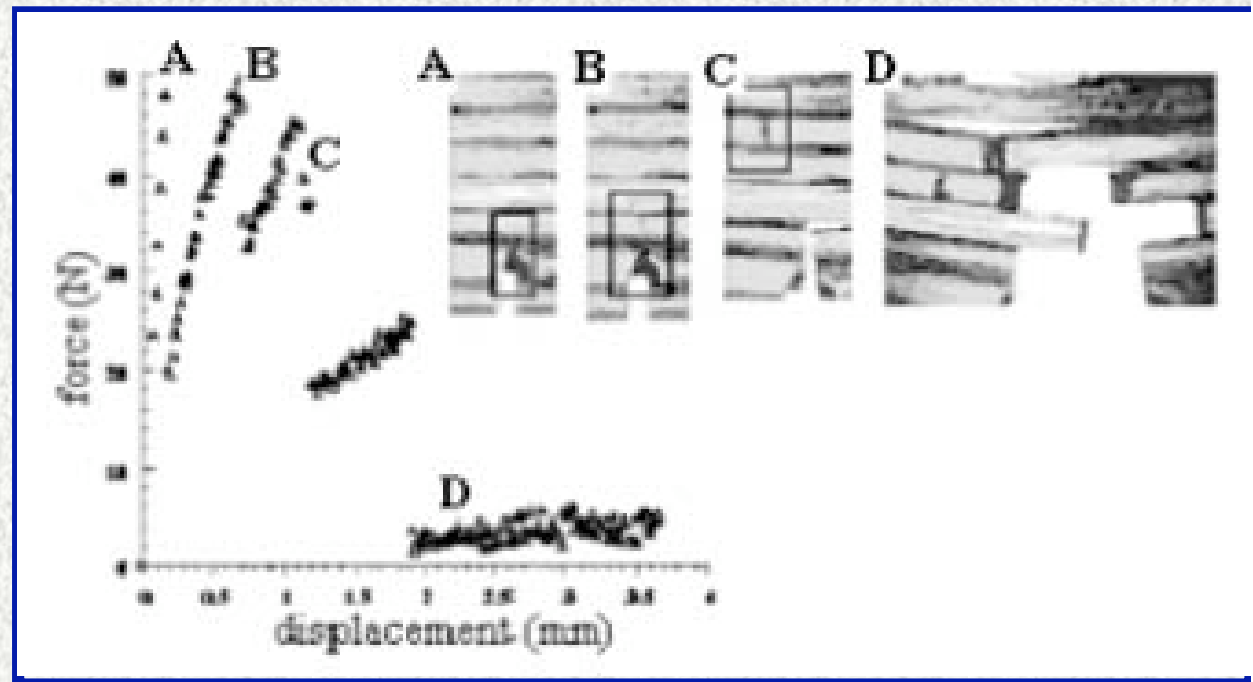
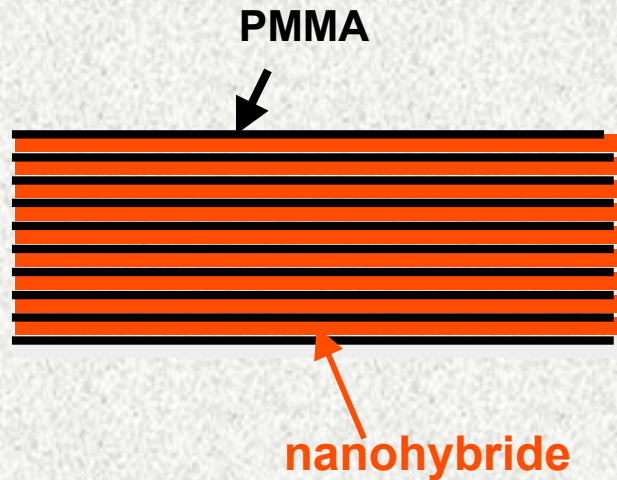
Droger, N.; Halary, J. L.; Robert, G., *Patent* WO2005033190, April 14, 2005

► Cas de réseaux hybrides méthacrylate de méthyle - nanosilice



► Polyméthacrylate de méthyle : $K_{Ic} \sim 1,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$
 Nanohybride : $K_{Ic} \sim 0,9 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (très fragile !)

► Cas de stratifiés méthacrylate de méthyle – nanosilice (1 mm) / polyméthacrylate de méthyle (100 μm)



► Fort renforcement par déviations de fissure
Rupture couche par couche

6.

Conclusions

Une approche moléculaire des propriétés de rupture de familles de polymères « modèles » :

- ▶ Conduit à remettre en cause certaines idées reçues
- ▶ Permet de proposer des solutions originales pour le renforcement des matériaux

Remerciements :

Benoît Brûlé, Stéphane Cros, Nicolas Droger, Muriel Mauger, Valérie Sauvant, Laurent Tézé

Alain Burr, Lucien Monnerie, H. Henning Kausch

Merci de votre attention !