UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

FATIGUE-PROPAGATION DU MÉLANGE POLYMÈRE POLYSTYRÈNE/POLYÉTHYLÈNE

MARTIN N. BUREAU
DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph. D.)
(GÉNIE DES MATÉRIAUX)
SEPTEMBRE 1997

© Martin N. Bureau, 1997.



National Library of Canada
Acquisitions and Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale du Canada
Acquisitions et services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-32992-5

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

FATIGUE-PROPAGATION DU MÉLANGE POLYMÈRE POLYSTYRÈNE/POLYÉTHYLÈNE

présentée par: BUREAU Martin N.
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor
a été dûment acceptée par le jury constitué de:

M. BAÏLON Jean-Paul, D. Sc. A., président

M. DICKSON John Ivan, Ph. D., membre et directeur de recherche

Mme DENAULT Johanne, Ph. D., membre et co-directrice de recherche

M. FISA Bohuslav, Ph. D., membre

M. AIT-KADI Abellatif, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier très sincèrement mes parents qui ont toujours été présents et sans qui tout ceci n'aurait été possible.

Ma reconnaissance va également au Prof. J. I. Dickson et au Dr. J. Denault qui m'ont fait confiance et ont patiemment travaillé avec moi pour mener à bien ce projet.

Je remercie aussi Mesdames Céline Lemire-Mercier, Lyne Dénommé, Diane Tremblay, Carole Massicotte et Josée Laviolette du Département de métallurgie et de génie des matériaux de l'École Polytechnique pour leur précieux concours.

J'exprime également toute ma gratitude à Mesdames Manon Plourde, Hélène Roberge et Nicole Côté ainsi qu'à Messieurs Yves Simard, Pierre Sammut, Michel Thibodeau et Robert Lemieux pour leur inestimable compétence technique. J'adresse mes sincères remerciements à Dr. Hany El Kadi, Dr. Michel Champagne, Dr. Michel Huneault, Dr. Leszek A. Utracki, Dr. Michel M. Dumoulin, Dr. Marc Pristay et tout spécialement à mes collègues et amis, Louis-Philippe Lefebvre et Éric Baril, pour leurs pertinents conseils et leur support.

Finalement, je remercie l'Institut des matériaux industriels (IMI) du Conseil national de recherches du Canada (CNRC), le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et le Fonds pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche du Québec (FCAR) sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

Martin N. Bureau

RÉSUMÉ

Les interactions entre la morphologie des mélanges polymères immiscibles polystyrène/polyéthylène de haute densité (PS/HDPE) et leur comportement mécanique en chargement monotone croissant et en chargement cyclique ont été étudiées. Ces mélanges ont été élaborés par extrusion double-vis et moulés par injection et par compression. Les effets du procédé d'élaboration et de la compatibilisation sur la morphologie de ces mélanges et leur comportement en traction ont d'abord été étudiés. Tel que prédit théoriquement, les taux de cisaillement importants rencontrés au cours de l'extrusion engendrent une émulsification de la phase mineure dans les mélanges PS/HDPE dont le rapport de viscosité est près de un. L'effet additionnel d'émulsification de la phase mineure causé par l'addition du terpolymère bloc styrène/éthylène-butylène/styrène (SEBS) employé comme compatibilisant est donc masqué.

Au cours des étapes suivantes de mise en forme, la désintégration des domaines de phase mineure, leur relaxation conformationnelle et leur croissance sont responsables de l'évolution morphologique de ces mélanges. Au cours de la mise en forme par compression, la cinétique de croissance des domaines de phase mineure suit les prédictions de la théorie de mûrissement de Ostwald (*Ostwald ripening* en anglais), en accord avec l'analyse rhéologique de ces mélanges à l'état fondu. Au cours de la mise en forme par injection, la croissance des domaines de phase mineure est attribuée au mécanisme de coalescence en raison des taux de cisaillement élevés permettant le mouvement de ces domaines les uns par rapport aux autres. Les résultats de traction des mélanges moulés par injection et par compression montrent que leur comportement mécanique dépend fortement de l'orientation de la matrice ainsi que de la morphologie et de l'orientation de la phase mineure. Les effets de la compatibilisation sur la stabilité morphologique au cours de

l'élaboration des mélanges et sur leur comportement en traction dépendent de leur composition et de leur comportement rhéologique. Une adhésion significative entre la phase PS et la phase HDPE est observée en présence de SEBS.

Le comportement en fatigue-propagation du PS pur et des mélanges 95/5, 85/15 et 70/30 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) et 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) moulés par injection a ensuite été étudié. Les résultats montrent que l'introduction de la phase mineure de HDPE engendre une réduction des taux de propagation en fatigue par rapport à ceux observés dans le PS et ce, particulièrement en présence de SEBS. De plus, à mesure que la teneur en phase mineure augmente, la réduction des taux de propagation augmente également. Une réduction supplémentaire des taux de propagation en fatigue est également observée lorsque la fréquence d'essai augmente. De plus, les taux de propagation sont plus faibles pour le PS et les mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE lorsque les éprouvettes de fatigue usinées des plaques moulées par injection sont orientées pour une propagation sur un plan perpendiculaire, plutôt que parallèle, à la direction d'injection.

Les surfaces de rupture en fatigue ont été analysées en détail afin de pouvoir interpréter le comportement en fatigue-propagation du PS ainsi que des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE. Dans le PS, la surface de fatigue montre des bandes de propagation discontinue DGB (*discontinuous growth bands* en anglais) associées à la rupture de craquelures dans la zone plastique à faibles taux de propagation, des larges cupules à taux de propagation intermédiaires et des stries de fatigue à taux de propagation élevés. Dans les mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE, la surface de fatigue montre des DGB pour toute ou presque toute la gamme de taux de propagation. À une teneur en phase mineure de 15% et 30%, ces DGB sont formées par l'initiation, la croissance et la coalescence de larges cupules semblables à celles observées dans le PS, mais initiées aux particules de deuxième

phase en avant du front macroscopique de fissure. La formation de ces cupules est semblable au mécanisme de formation de craquelures multiples observé en chargement monotone croissant. Une part importante de la réduction des taux de propagation en fatigue est probablement attribuable à la présence de ces larges cupules. Cependant, les observations fractographiques indiquent que la présence de particules étirées de HDPE, brisées en arrière du front de propagation dans la matrice, est également responsable d'une certaine partie de la réduction des taux de propagation observée. Cet effet semble plus important en présence de SEBS en raison de l'adhésion PS-HDPE qu'il engendre. Finalement, les observations fractographiques indiquent que l'effet de fréquence sur les taux de propagation en fatigue est associé à une déformation cyclique en fatigue dans la zone plastique en avant du fond de fissure variant avec le temps, donc à un effet de fluage. Le comportement en fatigue-propagation du PS pur et des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE dépend fortement de la direction d'application de la charge par rapport à l'orientation de la matrice et de la phase mineure, de la présence du compatibilisant, de la composition du mélange et des conditions expérimentales.

La ténacité du PS pur et des mélanges 95/5, 85/15 et 70/30 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) et 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) a finalement été étudiée. Les résultats montrent que l'addition de HDPE au PS entraîne une réduction de la ténacité par rapport à celle du PS pur. Cette réduction de ténacité est attribuée à la très fine morphologie des domaines de phase mineure obtenue après extrusion et injection. Les résultats montrent également que l'addition de SEBS à la phase mineure de HDPE limite la réduction de ténacité causée par la présence de particules de HDPE dans le PS. Ces résultats sont en accord avec l'adhésion PS-HDPE observée en présence de SEBS. Comme en fatigue-propagation, la ténacité du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) dépend fortement de la direction d'application de la charge, de la morphologie du mélange (matrice

et domaines de phase mineure), de la présence du compatibilisant et de la composition du mélange. Cette étude démontre que la ténacité et la résistance en fatigue-propagation des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) dépendent des mêmes facteurs, mais que la ténacité diminue en présence de HDPE alors que la résistance à la propagation en fatigue augmente en sa présence.

ABSTRACT

The interrelations between the morphology of PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE immiscible polymer blends and their mechanical behavior, namely in monotonic loading and in cyclic loading, were studied. These materials were elaborated by twin-screw extrusion blending and then molded by injection and by compression. Processing and compatibilization effects on the phase morphology and the tensile behavior of these blends were first investigated. As predicted by theory, high shear rates encountered during extrusion blending led to efficient minor phase emulsification in PS/HDPE blends for which the viscosity ratio approaches unity. Consequently, the emulsifying effect of an SEBS triblock copolymer employed as a compatibilizer was found to be negligible.

In subsequent molding process, disintegration, shape relaxation and coarsening of the minor phase domains were responsible for the morphological evolution of the blends. In the compression molding process, morphological observations showed that the rate of minor phase coarsening followed the predictions of the Ostwald ripening theory, in agreement with the rheological analysis. In the injection molding process, minor phase coarsening was attributed to shear coalescence. Tensile tests performed on compression-molded and injection-molded blends showed that the mechanical behavior of PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends depends strongly upon the orientation of the matrix as well as the size and the orientation of the dispersed phase. In both postforming operations, compatibilization effects on the morphological stability and on the tensile behavior were found to depend on the composition and the rheological behavior of the blend. Evidence of adhesion between the PS and HDPE phases was observed in the presence of SEBS.

The fatigue crack propagation behavior of injection-molded specimens of pure PS as well as of 95/5, 85/15 and 70/30 PS/HDPE blends and of 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) blends was then studied. Increasing the minor phase content caused a progressive reduction of the fatigue crack growth rates at a given stress intensity range when compared to pure PS specimens, especially when SEBS was added to the minor phase as a compatibilizer. Increasing the loading frequency also led to a reduction of the fatigue crack growth rates at a given stress intensity range. Moreover, the fatigue crack growth rates in specimens of pure PS as well as of PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends were lower at a given stress intensity range when the crack propagated normal, instead of parallel, to the melt flow direction during injection molding.

The fatigue fracture surface features of specimens of pure PS as well as of PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends were analyzed in detail in order to interpret their fatigue crack propagation behavior. In pure PS specimens, discontinuous growth bands, associated with the fracture of crazes in the plastic zone, formed at low fatigue crack growth rates, large dimple-like features at intermediate fatigue crack growth rates and fatigue striations at high fatigue crack growth rates. In PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) specimens, discontinuous growth bands were present through most or all of the fatigue crack propagation fracture surfaces. At a minor phase content of 15 and 30%, these discontinuous growth bands were formed by the initiation, growth and coalescence of large dimples, similar to those observed in pure PS specimens, but were initiated at minor phase particles ahead of the microscopic crack front, similar to a multiple crazing effect. The presence of these large dimples probably accounted for an important portion of the fatigue crack growth rate reduction observed in these blends. The fractographic observations indicated that the fatigue crack growth rate reduction in these blends was also partly associated with the presence of stretched HDPE particles which fractured behind the crack

front, in essence giving rise to a *bridging effect* especially in the presence of SEBS which resulted in increased PS-HDPE adhesion. Finally, the fractographic observations indicated that the effect of the loading frequency on the fatigue crack growth rates is associated with a time-dependent fatigue damage per cycle in the fracture process zone slightly ahead of the crack tip, similar to creep. All of these results lead to conclude that the fatigue crack propagation behavior of pure PS as well as PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) blends is strongly affected by the loading direction with respect to the matrix and minor phase orientation, by the presence of a compatibilizer, by the composition of the blend and by the testing conditions.

The fracture toughness of injection-molded specimens of pure PS as well as of 95/5, 85/15 and 70/30 PS/HDPE blends and of 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) was finally studied. The results showed that the addition of HDPE to PS led to a reduction of the fracture toughness K_Q following ASTM E-399 when compared to that of pure PS. This effect was attributed to the very fine minor phase morphology of the blends obtained after extrusion blending and injection molding. The results also showed that the addition of SEBS to the HDPE minor phase limited the effect of fracture toughness reduction observed when HDPE was added to PS, in agreement with the increased PS-HDPE adhesion in the presence of SEBS. As in the case of their fatigue crack propagation behavior, the fracture toughness of these blends was found to strongly depend on the loading direction, the blend morphology (matrix and minor phase domains), the presence of a compatibilizer and the composition of the blend. This study demonstrates that the fracture toughness and the fatigue crack propagation behavior of PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) blends are controlled by the same factors but in determined ways, since the fracture toughness is decreased by the presence of HDPE while the resistance to fatigue-propagation is increased by its presence.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....iv

RÉSUMÉ v

ABSTRACT ix

TABLE DES MATIÈRES xii

LISTE DES FIGURES.....xix

LISTE DES TABLEAUX.....xxxvi

LISTE DES SIGLES, DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES.....xxxviii

LISTE DES ANNEXES xlvi

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - REVUE DE LA LITTÉRATURE 7

1.1 Comportement mécanique des mélanges-chocs..... 7

1.1.1 Mélanges-chocs à matrice fragile..... 7

1.1.2 Mélanges-chocs à matrice semi-ductile.....16

1.2 Mélanges PS/PE.....21

1.3 Fissuration en fatigue des homopolymères vitreux.....30

1.4 Fissuration en fatigue des mélanges polymères à matrice vitreuse 38

1.5 Propagation des fissures de fatigue dans les homopolymères 41

1.5.1 Modèle de l'enveloppe de fissure 43

1.5.2 Fatigue-propagation des homopolymères 46

1.6 Aspects fractographiques des homopolymères en fatigue-propagation 52

1.6.1 Bandes de propagation discontinues 52

1.6.2 Stries de fatigue 57

1.7 Fatigue-propagation des mélanges polymères 61

1.7.1 Effet de fréquence 68

1.7.2 Ténacité versus fatigue dans les mélanges-chocs 70

CHAPITRE II - INJECTION AND COMPRESSION MOLDING OF POLYSTYRENE/HIGH-DENSITY POLYETHYLENE BLENDS - PHASE MORPHOLOGY AND TENSILE BEHAVIOR 72

2.1 Abstract 73

2.2 Introduction 74

2.3 Experimental 76

2.4 Results and Discussion 78

2.4.1 Morphological Characterization 78

2.4.2 Tensile Behavior 92

2.5 Conclusions 104

2.6 Acknowledgments 105

2.7 References 105

CHAPITRE III - COMPARISON OF THE FATIGUE PROPAGATION BEHAVIOR OF POLYSTYRENE AND 95/5 POLYSTYRENE/POLYETHYLENE BLENDS 109

3.1 Abstract 110

3.2 Introduction 110

3.3 Experimental Procedure 113

3.3.1 Material Preparation 113

3.3.2 Dynamic Testing 114

3.3.3 Tensile Testing 114

3.3.4 Fatigue Crack Propagation Testing 115

3.3.5 Crack Tip Temperature Rise Measurements 117

3.3.6 Fractographic Observations 117

3.4 Results and Discussion 118

3.4.1 Viscoelastic Spectrum 118

3.4.2 Tensile Behavior 118

3.4.3 FCP Behavior 121

3.4.4 Crack Tip Temperature Rise Measurements 124

3.4.5 Fractographic Observations 124

3.4.6 DGB Formation 146

3.4.7 Effect of Cycling Frequency 147

3.4.8 Effect of HDPE Addition With and Without SEBS 149

3.5 Conclusions 152

3.6 Acknowledgments 153

3.7 References 154

CHAPITRE IV - FATIGUE PROPAGATION BEHAVIOR OF POLYSTYRENE/POLYETHYLENE BLENDS 161

4.1 Abstract 162

4.2 Introduction 163

4.3 Experimental procedure 165

4.3.1 Material Preparation 165

4.3.2 Fatigue Crack Propagation Testing 166

4.3.3 Fractographic Observations 166

4.4 Results and Discussion 168

4.4.1 Morphological Characterization of Minor Phase Particles 168

4.4.2 FCP Behavior 170

4.4.3 Fractographic Observations 180

4.4.4 DGB Measurements 194

4.5 Conclusions 202

4.6 Acknowledgments 204

4.7 Appendix 1 204

4.8 References 205

CHAPITRE V - MECHANICAL BEHAVIOR OF INJECTION-MOLDED POLYSTYRENE/POLYETHYLENE BLENDS: FRACTURE TOUGHNESS VERSUS FATIGUE CRACK PROPAGATION 212

5.1 Abstract 213

5.2 Introduction 214

5.3 Experimental 215

5.3.1 Material Preparation 215

5.3.2 Rheological Behavior Evaluation 216

5.3.3 Morphological Characterization 216

5.3.4 Fracture Toughness Evaluation 217

5.3.5 Fatigue Crack Propagation Testing 218

5.4 Results and Discussion 220

5.4.1 Rheological Behavior of PS/HDPE Blends 220

5.4.2 Morphological Analysis 223

5.4.3 Fracture Toughness Evaluation 224

5.4.4 FCP Behavior 228

5.5 Conclusions 233

5.6 Acknowledgments 234

5.7 References 234

CHAPITRE VI - SYNTHÈSE 238

6.1 Aspects morphologiques des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE 239

6.2 Comportement en traction du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE. 244

6.3 Fatigue-propagation du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) 246

6.4 Aspects fractographiques en fatigue-propagation du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) 253

6.4.1 PS 253

6.4.2 Mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) 258

6.4.3 Mélanges 85/15 PS/HDPE et 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) 261

6.4.4 Mélanges 70/30 PS/HDPE et 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) 262

6.4.5 Interprétations fractographiques du comportement du PS pur et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE)..... 264

6.5 Ténacité du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) 268

6.6 Fatigue-propagation et ténacité du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) 271

CONCLUSION 273

LISTE DES RÉFÉRENCES..... 276

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Représentation schématique de la disposition micellaire probable du terpolymère SEBS dans une matrice de PS et une matrice de PE. 26

Figure 1.2. Exemple de DGB observées dans le PS. Direction de propagation de gauche à droite.....30

Figure 1.3. Évolution des boucles d'hystérisis dans le HIPS en fatigue ($\Delta\sigma/2$ = 17.2 MPa) montrant la formation de DGB dès a) le 7e cycle à 0.02 Hz et b) le 210e cycle à 0.2 Hz. (Sauer et Chen, 1983).....34

Figure 1.4. DGB typiques observées dans un mélange 85/15 PS/HDPE à faible ΔK ($\approx$ 0.2 MPa$\sqrt{m}$). Direction de propagation de haut en bas.....40

Figure 1.5. Représentation schématique de la courbe de fatigue-propagation log da/dN - log ΔK montrant le régime du seuil de propagation (I), le régime de Paris (II) et le régime de rupture rapide (III).....43

Figure 1.6. Modèle pour la propagation de la fissure dans la DGB proposé par Schinker, Könczöl et Döll (1984).....56

Figure 1.7. Stries de fatigue typiques observées dans le PS. Direction de propagation de haut en bas.....58

Figure 1.8. Modèle de formation de stries ductiles en fatigue proposé (Laird et Smith, 1962) basé sur l'émoussement en fond de fissure. 60

Figure 1.9. Surface de rupture en fatigue-propagation sans DGB apparente dans un mélange 85/15 PS/HDPE. Direction de propagation de bas en haut. 64

Figure 1.10. Variation du facteur d'intensité de contrainte en fonction de l'interaction entre la déformation et la microstructure: a) réduction de K_{max} et de K_{min} en raison de l'émoussement en fond de fissure; b) réduction de K_{min} en raison du phénomène de fermeture; c) effet global des mécanismes présentés en a) et en b). (Azimi, Pearson et Hertzberg, 1994).....67

Figure 2.1. Micrographs of cryogenic fracture surface of extrudates normal to the extrusion direction in blends of a) configuration A 95/5 PS/HDPE, b) configuration A 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), c) configuration B 95/5 PS/HDPE, and d) configuration B 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE).....80

Figure 2.2. Evolution of d_n^3 with the compression molding time at 240°C in configuration B blends of 95/5 PS/HDPE (○) and of 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) (●). Linear correlation is drawn for the compatibilized (- - -) and noncompatibilized (——) blends.....84

Figure 2.3. Complex viscosity of PS (○), HDPE (△), 90/10 HDPE/SEBS (▲), and 90/10 PS/SEBS (●) as a function of frequency or shear rate. The extrapolated curve using the modified Carreau equation [35] is drawn for PS with (– – –) and without (——) SEBS and HDPE with (· · ·) and without (— — —) SEBS.....86

Figure 2.4. Micrographs of cryogenic fracture surface of a) 15/85 PS/HDPE and b) (13.5/1.5/85) (PS/SEBS)/HDPE blends compression molded at 240°C.....87

Figure 2.5. Micrographs of isolated HDPE domains of configuration A a) 95/5 PS/HDPE and b) 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) injection molded 5-mm plates. 89

Figure 2.6. Qualitative representation of the general HDPE morphology in configuration A 95/5 PS/HDPE injection molded 5-mm plates. Analysis positions are indicated by symbols I, II, III, and IV. The width and depth of the plates with respect to the MFD are respectively 100 mm and 75 mm. Symbol B represents the plate thickness (1, 3, or 5 mm). Symbols S, T, and L are respectively the short axis, the transverse axis, and the longitudinal axis.....90

Figure 2.7. Effect of the molding process on a) Young's modulus, b) ultimate tensile strength, and c) failure strain of configuration B 3 mm thick PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends of various compositions. Symbol ● represents compression molded specimens; ▲, injection molded transverse specimens; ■, injection molded longitudinal specimens. The law of mixtures is traced from pure PS and HDPE data for compression molded specimens (——), injection molded transverse specimens (– – –) and longitudinal specimens (· · ·).....93

Figure 2.8. Effect of the blend configuration and compatibilization on a) Young's modulus, b) ultimate tensile strength, and c) failure strain of injection molded configuration A (▽,▼) and B (△,▲) 5 mm thick transverse and longitudinal PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends of various compositions. Open symbols represent specimens without SEBS; closed symbols, specimens with SEBS. The law of mixtures obtained from pure PS and HDPE data is represented by straight line...96

Figure 2.9. Micrographs of tensile fracture surface of configuration B 5-mm-thick injection molded transverse specimens of a) 15/85 PS/HDPE at low magnification, b) 15/85 PS/HDPE at high magnification and c) (13.5/1.5)/85 (PS/SEBS)/HDPE at low magnification. In c), A indicates a craze-like initiation zone; B indicates the rapid fracture zone. 98

Figure 2.10. Micrographs of cryogenic fracture surface of 45/10/45 PS/SEBS/HDPE 5-mm-thick injection molded specimens: a) configuration A and b) configuration B. 100

Figure 2.11. Micrographs of tensile fracture surface of 45/10/45 PS/SEBS/HDPE 5-mm-thick injection molded longitudinal specimens: a) configuration A and b) configuration B (craze-like initiation zone indicated by the arrow). 101

Figure 2.12. Effect of specimen thickness (□,■: 1 mm, ○,●: 3 mm, and △,▲: 5 mm) on a) Young's modulus, b) ultimate tensile strength and c) failure strain of injection molded configuration B PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends. Open symbols represent specimens without SEBS; closed symbols, specimens with SEBS. Results are presented for transverse and longitudinal specimens. The law of mixtures is traced from pure PS and HDPE data for 3-mm-thick specimens (- - -) and 5-mm-thick specimens (——). 102

Figure 3.1. Schematic representation of the CT specimens employed for the FCP tests with the injection direction parallel to the loading axis. The locations of thermocouples at times employed are indicated by thin arrows 1, 2 and 3..... 116

Figure 3.2. Viscoelastic spectra for pure PS showing the variation of the storage shear modulus G' (○,●), the loss shear modulus G" (□,■) and the damping ratio tan δ (△,▲) with the testing temperature T at a testing frequency of 1 Hz (open symbols) and 16 Hz (closed symbols)..... 119

Figure 3.3. Engineering tensile stress-strain curves for pure PS specimens at engineering strain rates of 3 x 10^{-4} s^{-1} (——), 3 x 10^{-3} s^{-1} (— —) and 3 x 10^{-2} s^{-1} (- - -).119

Figure 3.4. FCP curves showing log da/dN plotted against log ΔK at 2 (○) and 20 Hz (△) for: a) pure PS, b) 95/5 PS/HDPE, and c) 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)..... 124

Figure 3.5. Schematic diagram of a typical FCP curve showing the region in which the formation of DGB's, of large dimple-like features and of striation-like features dominate. In the region of striation-like features, large dimple-like features are also present but decrease in quantity as da/dN increases..... 125

Figure 3.6. Stereofractographs of DGB's approximately 20 μm in width observed in PS specimens cycled at: a) ΔK = 0.37 MPa√m, da/dN = 7 x 10^{-5} mm/cycle and f = 2 Hz; b) ΔK = 0.38 MPa√m, da/dN = 4 x 10^{-5} mm/cycle and f = 20 Hz. The macroscopic FCP direction is from bottom to top..... 127

Figure 3.7. Band width (i.e., DGB width and interstriation spacing) plotted against ΔK on log-log scale at either 0.2, 2 or 20 Hz: a) DGB's (○) and striation-like features (□) observed in PS specimens; b) DGB's (○,●) and striation-like features (□,■) observed in 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens (open symbols represent blends without SEBS, closed symbols blends with SEBS). Power law regressions are drawn for DGB's in PS (——) and for the DGB's and striation-like features in compatibilized (– – –) and noncompatibilized (— —) specimens.128

Figure 3.8. Large dimple-like features approximately 2 μm in diameter observed in a PS specimen for ΔK = 0.84 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 8 x 10^{-4} mm/cycle and f = 2 Hz presenting numerous fine U-shape dimples (arrow 1) with the U-edge pointing towards a region of fine round dimples (arrow 2) near the center of each large dimple-like feature. The macroscopic FCP direction is from bottom to top..... 130

Figure 3.9. Striation-like features approximately 2 μm in width in a PS specimen for ΔK = 0.9 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2 x 10^{-3} mm/cycle and f = 0.2 Hz showing the occasional presence of large dimple-like features. The macroscopic FCP direction is from bottom to top..... 131

Figure 3.10. Striation-like features approximately 2 μm in width with large dimple-like features 1-3 μm in diameter aligned parallel to the striations in a PS specimen for ΔK = 0.9 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2 x 10^{-3} mm/cycle and f = 2 Hz. The FCP direction is indicated by the arrow..... 131

Figure 3.11. Ribbon-like groups of large dimples 1.5 μm in diameter aligned approximately parallel to striation-like features with an approximate width of 0.8 μm in a PS specimen for ΔK = 0.96 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 6 x 10^{-4} mm/cycle and f = 20 Hz. The macroscopic FCP direction is from bottom to top..... 132

Figure 3.12. A pair of stereofractographs of striation-like features approximately 2 μm in width in a PS specimen for $\Delta K \approx$ 1.2 MPa$\sqrt{m}$, da/dN $\approx$ 2 x 10^{-3} mm/cycle and f = 2 Hz. The macroscopic FCP direction is from bottom to top. A U-shape dimple is pointed by the arrow..... 133

Figure 3.13. Comparison of the macroscopic FCGR (da/dN) and the striation spacing measured in PS specimens at 0.2 (Δ), 2 (□) and 20 Hz (○,●). Closed symbols represent measurements on the modified CT specimen. A FCGR equal to the striation spacing (1 cycle = 1 striation) is indicated by the drawn line..... 135

Figure 3.14. Low magnification micrograph in the striation region showing a regularly spaced (≈ 120 μm) wave-like variation of the crack plane in a PS specimen cycled at 20 Hz at high da/dN (> 1 x 10^{-3} mm/cycle). The macroscopic FCP direction is from bottom to top..... 136

Figure 3.15. One of the first crazes (≈ 33 μm long) formed in the final fracture region of a PS specimen. The macroscopic FCP direction is from bottom to top..... 137

Figure 3.16. Micrograph showing the start of DGB's 6-8 μm in width observed in a 95/5 PS/HDPE specimen for ΔK = 0.3 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2 x 10^{-5} mm/cycle and f = 20 Hz. The macroscopic FCP direction is from bottom to top..... 139

Figure 3.17. Micrograph at high magnification showing a large dimple-like feature formed around an HDPE particle in a 95/5 PS/HDPE specimen for ΔK = 0.65 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 9 x 10^{-4} mm/cycle and f = 0.2 Hz. Fine U-shaped dimples pointing towards the HDPE particle located in the center of the micrograph at which this large microvoid initiated can be observed. The macroscopic FCP direction is from left to right..... 139

Figure 3.18. Micrograph showing the extremities of DGB's approximately 7 μm in width indicated by the presence of elongated HDPE particles and by ridge lines which have initiated behind these particles observed in a 95/5 PS/HDPE specimen for ΔK = 0.3 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 1.3 x 10^{-4} mm/cycle and f = 0.2 Hz. The FCP direction is indicated by the arrow..... 140

Figure 3.19. Stereofractographs of less clear DGB's approximately 10 μm in width which are indicated by changes in fracture surface height and by very elongated HDPE particles in a 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimen for $\Delta K = 0.65$ MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 1.2×10^{-4} mm/cycle and $f = 20$ Hz. The macroscopic FCP direction is from left to right..... 141

Figure 3.20. HDPE surface density plotted against f on a log-log scale in 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends for $\Delta K = 0.3$ (○,●), 0.65 (□,■) and 1.0 MPa$\sqrt{m}$ (△,▲). Open symbols represent blends without SEBS and closed symbols blends with SEBS. Lines are traced for compatibilized (- - -) and noncompatibilized specimens (——). For $\Delta K = 0.3$ MPa$\sqrt{m}$, the three experimental points for the compatibilized specimens coincide almost exactly with those of the noncompatibilized specimens..... 142

Figure 3.21. DGB's observed in a 95/5 PS/HDPE specimen cycled at 2 Hz for: a) $\Delta K =$ 0.3 MPa$\sqrt{m}$ and da/dN = 5×10^{-5} mm/cycle; b) $\Delta K = 0.65$ MPa$\sqrt{m}$ and da/dN = 3.6×10^{-4} mm/cycle, and c) $\Delta K = 1.0$ MPa$\sqrt{m}$ and da/dN = 1.1×10^{-3} mm/cycle. The macroscopic FCP direction is from bottom to top..... 143

Figure 3.22. DGB's 5-6 μm in width showing a number of very elongated HDPE particles as well as associated ridge lines starting at such particles or at microvoids near the start of the DGB's in a 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimen for $\Delta K = 0.3$ MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2×10^{-5} mm/cycle and $f = 20$ Hz. The macroscopic FCP direction is from left to right..... 145

Figure 4.1. Diagrams of the CT specimens employed for the FCP tests showing their position and orientation in the injection-molded plates as a function of the MFD: a) for transverse specimens and b) longitudinal specimens. 167

Figure 4.2. FCP curves showing log da/dN plotted against log ΔK in transverse specimens at 2 Hz (○) and 20 Hz (□) and in longitudinal specimens at 20 Hz (△) of: a) PS, b) 95/5 PS/HDPE, c) 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), d) 85/15 PS/HDPE, e) 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) and of f) 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) longitudinal specimens at 2 Hz (○) and 20 Hz (□)..... 174

Figure 4.3. Ratio between the fatigue crack growth rate in PS and in the blend plotted against ΔK on a log-log scale for 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) transverse specimens cycled at 2 Hz (○,●) and at 20 Hz (□,■), and in longitudinal specimens cycled at 20 Hz (△,▲) and in 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) longitudinal specimens cycled at 2 Hz (▼) and at 20 Hz (◆). Open symbols represent blends without SEBS, closed symbols with SEBS..... 179

Figure 4.4. a) Micrograph showing a large dimple-like feature formed around an HDPE particle in a 95/5 PS/HDPE specimen (ΔK = 0.65 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 3.6×10^{-4} mm/cycle and f = 2 Hz). Fine U-shaped microvoids pointing towards the HDPE particle located in the center of the micrograph at which this large dimple initiated can be observed; b) Micrograph showing groups of dimples (dashed line), approximately 10 μm in diameter, aligned parallel to the DGB's in a 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimen (ΔK = 1.0 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 1.0×10^{-3} mm/cycle and f = 2 Hz). The macroscopic FCP direction is in both cases from left to right. 182

Figure 4.5. Stereofractographs of DGB's with polygonal features present observed in transverse specimens of: a) 85/15 PS/HDPE (ΔK = 0.26 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2.5x10^{-6} mm/cycle, 20 Hz and DGB width ≈ 7 μm); b) 85/15 PS/HDPE (ΔK = 0.69 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 1.1x10^{-4} mm/cycle, 20 Hz and DGB width ≈ 16 μm); c) 85/15 PS/HDPE (ΔK = 1.15 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 7.8x10^{-4} mm/cycle, 20 Hz and DGB width ≈ 23 μm); d) 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) (ΔK = 0.86 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2.0x10^{-4} mm/cycle, 20 Hz and DGB width ≈ 16.0 μm). The arrows indicate some of the breaks and jogs of the ridges lines when visible and the dashed lines, some of the polygonal features. The macroscopic FCP direction is from top to bottom..... 185

Figure 4.6. a) Stereofractographs of a region showing a polygonal feature, 20 μm in width, observed in a 85/15 PS/HDPE transverse specimen (ΔK = 0.49 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 3.0x10^{-5} mm/cycle and 20 Hz); b) DGB's, 25 μm in width, observed in a 85/15 PS/HDPE transverse specimen (ΔK = 0.63 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 8.0x10^{-5} mm/cycle and 20 Hz) formed by the coalescence of polygonal features; c) Large and flat polygonal features, in which very elongated HDPE particles are present, observed in a 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) transverse specimen (ΔK = 0.69 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 5.0x10^{-5} mm/cycle and 20 Hz). The arrows indicate some of the ridge lines radiating in every direction from HDPE particles when visible and the dashed lines, some of the polygonal features. The macroscopic FCP direction is from top to bottom..... 187

Figure 4.7. Fractographs observed in a 70/30 PS/HDPE transverse specimen: a) after approximately 0.8 mm of precrack propagation (crack deviation < 5°) showing a coarse and non-oriented co-continuous morphology; b) after approximately 4.0 mm of precrack propagation (crack deviation > 30°) showing an oriented co-continuous morphology parallel to the FCP direction. The macroscopic FCP direction is from left to right..... 190

Figure 4.8. Fractographs observed in a 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) transverse specimen: a) after approximately 0.3 mm of precrack propagation (crack deviation < 5°) showing a very fine minor phase distribution; b) after approximately 6.2 mm of precrack propagation (crack deviation ≈ 45°) showing a very oriented and elongated minor phase morphology parallel to the FCP direction. The macroscopic FCP direction is from top to bottom..... 192

Figure 4.9. Fractographs of DGB's (approximately 8.5 μm in width) observed in a 85/15 PS/HDPE longitudinal specimen at a loading frequency of 20 Hz, ΔK = 0.27 MPa$\sqrt{m}$ and da/dN = 5.0×10^{-6} mm/cycle showing very oriented and elongated HDPE particles. The arrows indicate some of the breaks and jogs of the ridges lines when visible. The macroscopic FCP direction is from top to bottom..... 194

Figure 4.10. DGB width plotted against ΔK on log-log scale in transverse specimens at 2 Hz (○,●) and 20 Hz (□,■) and in longitudinal specimens at 20 Hz (△) of a) PS, b) 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), c) 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) as well as d) in longitudinal specimens of 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) at 2 Hz (▼) and 20 Hz (◆). Open symbols represent blends without SEBS, closed symbols with SEBS..... 197

Figure 4.11. N_{DGB} plotted against ΔK on log-log scale in transverse specimens at 2 Hz (○,●) and 20 Hz (□,■) and in longitudinal specimens at 20 Hz (△) of a) PS, b) 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), c) 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) as well as d) in longitudinal specimens of 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) at 2 Hz (▼) and 20 Hz (◆). Open symbols represent blends without SEBS, closed symbols with SEBS. 201

Figure 5.1. Diagrams showing the position and orientation of the CT a) transverse and b) longitudinal specimens employed in the injection-molded plates as a function of the melt flow direction (MFD). 219

Figure 5.2. Complex viscosity of PS (○), HDPE (△), 90/10 HDPE/SEBS (▲) and 90/10 PS/SEBS (●) as a function of frequency or shear rate. The extrapolated curve using the modified Carreau equation [30] is drawn for each material tested. 221

Figure 5.3. Schematic representation proposed for the configuration of the SEBS micelles in a PS matrix and a HDPE matrix..... 221

Figure 5.4. K_Q fracture toughness values plotted against the minor phase content in transverse (——) and longitudinal (– – –) specimens of pure PS, of 95/5, 85/15 and 70/30 PS/HDPE and of 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE). Open circle represent specimens without SEBS, closed circle specimens with SEBS. 225

Figure 5.5. Fracture surfaces of transverse fracture toughness specimens of a) 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), b) 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) and c) 70/30 PS/HDPE observed near the start of the fast fracture region. The crack propagation direction is from bottom to top. 226

Figure 5.6. Fracture surface of a transverse fracture toughness specimens of pure PS observed near the start of the fast fracture region. The crack propagation direction is from bottom to top..... 227

Figure 5.7. Regressions of the log da/dN - log ΔK curves in the Paris regime for a) transverse of pure PS (——), 95/5 PS/HDPE (— — —), 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) (– – –), 85/15 PS/HDPE (- - -), 85/(13.5/1.5) PS/(SEBS/HDPE) (· · ·) and b) longitudinal specimens of the same materials with the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) (— - —) specimens added..... 230

Figure 5.8. Fracture surface of a transverse 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimen after approximately 6.2 mm of precrack propagation (deviation ≈ 45°) showing a very oriented and elongated minor phase morphology parallel to the FCP direction. The macroscopic FCP direction is from top to bottom..... 232

Figure 6.1. a) G' et tan δ selon la température dans le PS (○,□: 1 Hz, 16 Hz), le 70/30 PS/HDPE (Δ,∇: 1 Hz et 16 Hz) et le 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) (▲,▼: 1 Hz, 16 Hz); b) $\partial \tan \delta / \partial T$ selon la température dans le PS (———), le 70/30 PS/HDPE (– – –) et le 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE (· · ·); les fines lignes représentent les matériaux testés à 1 Hz, les lignes en gras les matériaux à 16 Hz..... 250

Figure 6.2. Représentation schématique du parcours de la fissure dans une DGB: la fissure se propage en alternant de l'une à l'autre des interfaces craquelure-matrice (A); à mesure que la craquelure se rétrécie, la fissure change d'interface de plus en plus souvent; dans la dernière portion de la DGB, la fissure se propage dans la *midrib* (B). (Döll et Könczöl, 1990)..... 254

Figure 6.3. Représentation schématique des étapes de formation des stries de fatigue dans le PS selon la contrainte cyclique: fermeture de la fissure (étape 1), ouverture de la fissure (étape 2), émoussement du fond de fissure dans la direction de propagation (étape 3) et reprise de l'étape 1, soit refermeture de la fissure (étape 4)..... 258

Figure 6.4. Observations stéréofractographiques des larges zones en forme de polygone irrégulier dans lesquelles sont observées des particules de HDPE étirées ainsi que des lignes de rivière émanant des particules de HDPE sur la surface de rupture en fatigue d'une éprouvette longitudinale 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) à ΔK = 0.38 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 8 x 10^{-6} mm/cycle et f = 20 Hz. Direction de propagation de haut en bas.264

Figure I.1. Variation du volume spécifique V_{sp} des polymères thermoplastiques en fonction de la température T; la zone 1 représente l'état fondu, la zone 2 l'état caoutchoutique, la zone 3 l'état amorphe ou vitreux, la zone 4 l'état semi-cristallin/caoutchoutique et la zone 5 l'état semi-cristallin/vitreux..... 310

Figure I.2. Variation du diamètre moyen en nombre d_n et en volume d_v dans un système biphasé A-B selon la teneur en phase B; le diagramme montre la région où les gouttes composites sont observées ainsi que le domaine de co-continuité..... 313

Figure I.3. Représentation schématique: a) de la tension interfaciale en fonction de la teneur en copolymère; b) du diamètre moyen en nombre d_n en fonction de la teneur en phase mineure dans un mélange compatibilisé (C) et non compatibilisé (NC) montrant l'effet d'émulsification (i) et de réduction de la coalescence (ii) en présence du compatibilisant..... 315

Figure I.4. Variation de l'amortissement tan δ pour les polymères semi-cristallins et amorphes en fonction de la température normalisée (les pics d'amortissement indiquent des transitions viscoélastiques décrites au tableau I.1)..... 318

Figure I.5. Courbes typiques de traction pour les polymères fragiles (A), semi-ductiles (B), ductiles (C) et caoutchoutiques (D)..... 322

Figure I.6. Courbe contrainte - déformation vraie en traction pour un polymère ductile: la région 1 correspond au comportement linéaire élastique; la région 2 correspond soit à un adoucissement accompagné d'une macrostriction (trait plein), soit à un écoulement à force constante sans adoucissement (traits pointillés); la région 3 correspond au durcissement..... 324

Figure I.7. a) Craquelure observée dans une lame mince de PS disposée sur un plan perpendiculaire à l'axe de traction; b) fibrilles principales parallèles à l'axe de traction, des fibrilles transversales et des microvides entre les fibrilles principales observées dans la craquelure en a); c) *midrib* (flèche) observée dans une craquelure formée dans une lame mince de PS. (Kausch, 1987)..... 328

Figure I.8. Représentation schématique d'une craquelure dans un polymère amorphe selon la distance au fond de fissure (ou au centre de la craquelure) montrant quatre régions de déformation: déformation élastique (A), zone d'initiation (B), zone de propagation (C) et zone de rupture (D)..... 330

Figure I.9. Modèle de propagation de la fissure dans la zone de craquelures; la zone A montre une propagation à travers la zone la plus étirée de la craquelure, soit la *midrib*, associée à la rupture en "îlots", la zone B montre la propagation à l'interface craquelure-matrice d'un côté et de l'autre du plan de fissuration et la zone C montre la propagation à travers des zones de craquelures successives associée à la rupture en bandes. (Hull, 1975)..... 342

Figure I.10. Représentation schématique d'une bande de cisaillement dans un polymère thermoplastique..... 345

Figure I.11. Représentation schématique de la formation et du glissement des bandes de cisaillement menant éventuellement à la formation de microvides et de microfissures.347

Figure I.12. Représentation schématique des différents types de fissuration dans un polymère semi-cristallin: fissuration intersphérulitique (1), quasi-intersphérulitique (2), transphérulitique tangentielle (3) et transphérulitique radiale (4)..... 348

Figure II.1. Modèle de formation des stries de fatigue à da/dN élevé dans le polystyrène.350

Figure II.2. Modèle de formation des DGB à faible da/dN dans le polystyrène pur et les mélanges polystyrène/polyéthylène..... 351

Figure II.3. Représentation schématique de l'effet de pont occasionné par la cohésion particule-matrice attribuée à l'addition de SEBS à la phase mineure de polyéthylène.352

Figure II.4. Modèle de formation des cupules observées à da/dN intermédiaire dans le polystyrène pur et les mélanges polystyrène/polyéthylène..... 353

Figure II.5. Modèle de formation des super-cupules observées à da/dN relativement élevé dans les mélanges polystyrène/polyéthylène..... 354

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Période d'initiation de craquelures (N_{ci}), durée de vie à la rupture (N_f) et rapport N_{ci}/N_f pour différentes amplitudes de contrainte imposées $\Delta\sigma$ en chargement alterné à une fréquence de 21 Hz dans le PS et le HIPS.....39

Tableau 1.2. Facteur de sensibilité de fréquence FSF pour différents polymères (Hertzberg et Manson, 1980). 48

Table 2.1. Morphological characterization of minor phase domains normal to the extrusion direction for configuration A and B 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends ($d_n=\Sigma d_i n_i/\Sigma n_i$ and $d_v=\Sigma n_i d_i^4/\Sigma n_i d_i^3$).....80

Table 2.2. Morphological characterization of minor phase domains in compression molded configuration B 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) for a molding time of 10 minutes and a molding temperature of 150, 200, and 240°C.....83

Table 2.3. Morphological characterization of HDPE domains in the core region of the injection molded plates of configuration A 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends. Positions I, II, III, and IV and planes of observation LS and TS are indicated in Figure 2.6. 91

Table 3.1. Tensile test results at engineering strain rates of 3×10^{-4} s^{-1}, 3×10^{-3} s^{-1} and 3×10^{-2} s^{-1} for PS and for 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE). . 120

Table 3.2. Material constants, A and n, for the FCP relationship obtained for pure PS and for 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) at cycling frequencies of 0.2, 2 and 20 Hz, including those of modified CT specimens (*i.e.*, with side grooves present)..... 122

Table 4.1. Morphological characterization of the PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) blends: the minor phase volume fraction, f_a, the average particle diameter, d_a, the average number of particle per unit volume, n_a, the average particle separation, l, the average interparticle distance, T, and the average particle separation to average particle diameter ratio, l/d, are shown..... 169

Table 4.2. Paris regime parameters, A and n, obtained for pure PS, for 95/5 and 85/15 PS/HDPE and for 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE), including those of modified CT specimens (*i.e.*, with side grooves present)..... 176

Table 5.1. Morphological characterization of the PS/HDPE blends showing the minor phase volume fraction, f_a, the average particle diameter, d_a, the average number of particle per unit volume, n_a, the average particle separation, l, the average interparticle distance, T, and the average particle separation to average particle diameter ratio, l/d, in the planes normal and parallel to the melt flow direction..... 224

Tableau 6.1. Valeur de l'exposant i dans la relation entre la taille des DGB et ΔK^i pour le PS pur et les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE). 265

Tableau I.1. Transition viscoélastique des polymères. 319

LISTE DES SIGLES, DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

a	longueur de la fissure de fatigue
A	coefficient de transfert de chaleur section d'une éprouvette ordonnée de la région de Paris à $\Delta K = 1$ MPa$\sqrt{m}$
ABS	*acrylonitrile-butadiene-styrene*
A_c	aire de l'interface craquelure-matrice aire interfaciale critique par unité de volume des particules de deuxième phase
A_f	section moyenne des fibrilles
B	épaisseur des éprouvettes
β	coefficient de contrainte hydrostatique coefficient phénoménologique similaire à un coefficient de rendement mécanique première transition viscoélastique secondaire
c	rayon ou taille de la fissure
c_p	chaleur spécifique
C	ordonnée de la région de Paris à $\Delta K = 1$ MPa$\sqrt{m}$
CMC	*critical micelle concentration*
COP	copolyester de diméthyl terephthalate avec éthylène glycol et 1,4-cyclohexane diméthanol
CT	*compact tension*
d	diamètre de la région déformée diamètre des domaines de phase mineure distance entre les bouts de chaînes dans un réseau enchevêtré
d(t)	diamètre des domaines de phase mineure selon la durée de recuit
$d(t_o)$	diamètre initial des domaines de phase mineure
tan δ	amortissement viscoélastique

D	capacité d'amortissement
da/dN	taux de propagation d'une fissure de fatigue
d_c	diamètre critique des particules de deuxième phase
DGB	*discontinuous growth bands*
d_i	diamètre d'une particule i
d_{min}	diamètre minimum
d_{moy}	diamètre moyen
d_n	diamètre moyen en nombre
d_v	diamètre moyen en volume
D_o	espacement interfibrillaire initial
DOP	*dioctylphthalate*
DP	degré de polymérisation
$\Delta H_{mélange}$	enthalpie de mélange
ΔK	variation du facteur d'intensité de contrainte
ΔK_o	critère de taille de zone plastique basé sur ΔK
ΔK_s	valeur-seuil de ΔK pour une propagation en fatigue
$\Delta\sigma$	variation de contrainte
$\Delta\sigma/2$	amplitude de contrainte
ΔT	variation de température
ΔV_{sp}	variation du volume spécifique
ε	déformation
E	module d'Young
E'	module de conservation
E"	module de perte
E^*	module complexe
EB	*ethylene-butylene*
EP	*ethylene-propylene*
$E_r(t)$	module de relaxation dynamique
ϕ	angle de Schmid
FCGR	*fatigue crack growth rate*

FCL	*fatigue crack layer*
FCP	*fatigue crack propagation*
f	fréquence
$f(l_c/w)$	facteur de correction relatif à la géométrie d'une éprouvette
f_i	fraction volumique du constituant i
ϕ_r	fraction volumique de la phase caoutchoutique
G	module de cisaillement
γ^*	énergie nécessaire pour transformer un polymère non déformé en craquelure
G_c	taux de dissipation d'énergie élastique à la rupture
G_{Ic}	taux de dissipation élastique à la rupture en déformation plane mode I
GPC	*gel permeation chromatograpgy*
h_c	épaisseur minimale d'une craquelure
HDPE	*high-density polyethylene*
HIPS	*high-impact polystyrene*
HPB	*hydrogenated polybutadiene*
J"	complaisance de perte
k, k'	constantes
K	facteur d'intensité de contrainte taux de croissance par Ostwald des domaines de phase mineure
K_c	facteur d'intensité de contrainte à la rupture
K_{Ic}	facteur d'intensité de contrainte à la rupture en déformation plane mode I
K_{IIc}	facteur d'intensité de contrainte à la rupture en en déformation plane mode II
K_{max}	facteur d'intensité de contrainte maximal
K_{min}	facteur d'intensité de contrainte minimal
$K_{éq}$	constante de configuration macromoléculaire
K_Q	facteur d'intensité de contrainte à la rupture

l	séparation moyenne entre les particules
l_c	longueur critique de la fissure à la rupture
l_e	périmètre moyen entre les points d'enchevêtrement
l_o	longueur moyenne des macromolécules (DP)
l/d	rapport entre la séparation moyenne des particules et leur diamètre moyen
L	constante
LDPE	*low-density polyethylene*
LEFM	*linear elastic fracture mechanics*
LLDPE	*linear low-density polyethylene*
λ	rapport d'allongement des fibrilles
λ_{max}	rapport théorique maximal d'une chaîne dans le réseau d'enchevêtrement
μ	coefficient de contrainte normale ou coefficient de frottement interne perpendiculaire au plan de cisaillement maximal
MBS	*methacrylate-butadiene-styrene*
M_e	masse critique d'enchevêtrement
MET	microscope électronique à transmission
MFD	*melt flow direction*
M_i	masse moléculaire d'une chaîne i
$\overline{M}$	masse moléculaire moyenne
$\overline{M}_n$	masse moléculaire moyenne en nombre
$\overline{M}_w$	masse moléculaire moyenne en poids
MIPS	*medium impact polystyrene*
n	pente de la région de Paris nombre de chaînes contenu dans une fibrille exposant de la loi de croissance des domaines de phase mineure (selon Ostwald, n = 3)
n_i	nombre de particules de diamètre d_i
n_o	nombre initial de macromolécules dans une fibrille

N	nombre de cycles
N_c	densité critique des particules
N_{ci}	nombre de cycles à l'initiation des craquelures
N_{DGB}	nombre de cycles pour la formation d'une DGB
N_f	durée de vie à la rupture
N_i	nombre de macromolécules de masse molaire M_i
2υ	baîllement de la craquelure selon l'axe de traction
$2\upsilon_c$	valeur critique du baîllement de la craquelure selon l'axe de traction
$2\upsilon_o$	baîllement de la craquelure à σ_{min}
ν	coefficient de Poisson
ν_e	densité d'enchevêtrements
ν_x	densité de réticulation
PB	*polybutadiene*
PB-*b*-PS	copolymère bloc *polybutadiene-polystyrene*
PB-*g*-PS	copolymère greffé *polybutadiene-polystyrene*
PC	*polycarbonate*
P_c	force à la rupture appliquée à la FCL
PE	*polyethylene*
PEC	*poly(ester carbonate)*
PEI	*polyetherimide*
PET	*poly(ethylene therephthalate)*
PETP	*polyester thermoplastic*
PMMA	*poly(methyl methacrylate)*
POM	*polyoxymethylene*
PP	*polypropylene*
PPO	*poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)*
PTBS	*poly(t-butyl styrene)*
PS	*polystyrene*
PSF, PSU	*polysulfone*

PSMLA	*poly(styrene-maleic anhydride)*
PSMMA	*poly(styrene-methyl methacrylate)*
PVC	*poly(vinyl chloride)*
PVDF	*poly(vinylidene fluoride)*
PVT	*poly(t-vinyl toluene)*
PXE	*poly(xylenol ether)*
Q	énergie dissipée en chaleur
q	fraction de chaînes survivant au désenchevêtrement lors de la formation des fibrilles
$r_p^{cycl.}$	taille de zone plastique cyclique
R	rapport de charge
R_c	contrainte de formation des craquelures
R_{DGB}	contrainte de formation des DGB
$R_{e0.2}$	limite proportionnelle d'écoulement
$R_{e0.2}^t$	limite proportionnelle d'écoulement en tension
$R_{e0.2}^c$	limite proportionnelle d'écoulement en compression
$R_{e0.2}^{cycl.}$	limite proportionnelle d'écoulement en fatigue
R_m	contrainte maximale ou contrainte ultime
RMS	*rheometric mechanical spectrum*
ρ	masse volumique
S	contrainte nominale
s	taille de la zone plastique de Dugdale
SAN	*styrene-acrylonitrile*
SAXS	*small angle X-ray spectroscopy*
SB	*styrene-butylene*
s_c	longueur critique de la zone active
s_{DGB}	taille de la DGB
SEBS	*styrene/ethylene-butylene/styrene*
SEM	*scanning electron microscopy*

SIB	*styrene/isoprene/butadiene*
σ	contrainte
σ_{eff}	contrainte effective
$\sigma_{flambage}$	contrainte de flambage
σ_{min}	contrainte minimale
σ_{max}	contrainte maximale
σ_h	contrainte hydrostatique
σ_n	contrainte normale au plan de cisaillement maximal
σ_{bi}	contrainte normale d'écoulement d'une bande de cisaillement
t	temps
T	température
τ	contrainte de cisaillement
τ_o	critère d'écoulement plastique
T_β	température de transition β
τ_{bi}	contrainte d'écoulement d'une bande de cisaillement
T_c	distance critique interparticule
T_f	température de fusion
T_g	température de transition vitreuse
THF	*tetrahydrofurane*
τ_{max}	contrainte de cisaillement maximal
V_{sp}	volume spécifique
w_c	largeur critique de la zone active
W	largeur des éprouvettes
x	distance au fond de fissure
XPS	*cross-linked polystyrene*
ζ	distance adimensionnelle au fond de fissure

XPMMA	*cross-linked poly(methyl methacrylate)*

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I - COMPLÉMENTS DE REVUE DE LA LITTÉRATURE..... 306

I.1 Description générale des polymères 306

I.2 Mélanges polymères..... 311

I.3 Comportement viscoélastique des polymères..... 316

I.4 Comportement en traction des polymères..... 321

I.5 Principaux modes de déformation plastique des polymères 326

I.5.1 Formation des craquelures 326

I.5.2 Croissance des craquelures..... 335

I.5.3 Rupture des craquelures 340

I.5.4 Écoulement par cisaillement..... 344

ANNEXE II - REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES MÉCANISMES DE FISSURATION EN FATIGUE-PROPAGATION DU POLYSTYRÈNE ET DU MÉLANGE POLYSTYRÈNE/POLYÉTHYLÈNE 349

INTRODUCTION

Les polymères se retrouvent à l'état naturel sous la forme de laine, de coton, de soie, de bois, de cheveu, de peau, de corne, etc. En fait, la liste des polymères naturels est pratiquement infinie. Cependant, une quantité impressionnante et toujours croissante de polymères synthétiques, tels les fibres textiles, les résines techniques et les caoutchoucs artificiels, ont été produits par l'industrie chimique au cours du dernier siècle. Étant donné la place grandissante occupée par les polymères synthétiques, en particulier les résines techniques dans le domaine de l'ingénierie, leur utilisation comme substituts aux autres matériaux industriels, tels les métaux et les céramiques, requiert une compréhension générale de leur comportement. Dans le présent travail, leur comportement mécanique est étudié.

Le comportement mécanique des polymères thermoplastiques dépend généralement des mêmes facteurs que celui des matériaux cristallins par exemple. En effet, il est notamment influencé par la température, par l'état de contrainte et de déformation, par la durée et la fréquence de sollicitation mécanique ainsi que par leur microstructure. De plus, leur réponse à une sollicitation mécanique comporte une équivalence temps-température similaire au principe de superposition temps-température observé dans les métaux en fluage. Par contre, étant donné que la température maximale d'utilisation des polymères thermoplastiques (typiquement de 100 à 200°C) est nettement inférieure à celle des matériaux cristallins (typiquement de 500 à 2500°C), leur température normalisée par rapport à la température maximale d'utilisation à température et pression normales est beaucoup plus élevée que celle des matériaux cristallins, soit de 0.6 à 0.8 pour les polymères thermoplastiques et de 0.1 à 0.4 pour les matériaux cristallins. Or, il est généralement admis qu'à partir d'une température normalisée de 0.5, la contribution du

fluage au comportement mécanique d'un matériau est significative (Meyers et Chawla, 1984). Par conséquent, la nature viscoélastique des polymères thermoplastiques doit être considérée dans des conditions courantes d'utilisation (taux de déformation relativement élevé par rapport à la viscosité du polymère et température ambiante relativement faible), conditions ne correspondant généralement pas aux conditions de fluage. De plus, la nature caténaire des polymères thermoplastiques leur confère une structure amorphe et/ou semi-cristalline dont le comportement est grandement influencé par les conditions mécaniques (états de contrainte et de déformation, durée et fréquence de sollicitation, etc.) et environnementales (température, pression, environnement chimique, etc.).

De plus, le domaine des polymères a connu un essor additionnel lorsqu'une nouvelle classe de matériaux polymères, désignés par mélanges polymères, est née il y a près de soixante-dix ans. Ces mélanges polymères étaient développés pour leur résistance à l'impact grandement améliorée par l'addition de caoutchouc naturel (par exemple: HIPS pour *high impact polystyrene*). Dès lors, une quantité toujours croissante de nouveaux mélanges polymères se retrouve sur le marché pour des applications diverses. Le domaine principal des mélanges polymères reste cependant celui des mélanges-chocs (en anglais: *rubber-toughened blends*) dont le comportement en chargement monotone croissant est généralement beaucoup plus intéressant que celui des homopolymères thermoplastiques. La phase mineure de ces mélanges-chocs est généralement constituée de caoutchouc naturel dans une proportion de 15 à 30% (en poids) par rapport au polymère de la matrice. Cependant, de nouveaux mélanges-chocs sont maintenant développés à partir de polymères thermoplastiques en phase caoutchoutique en remplacement du caoutchouc naturel afin d'en réduire les coûts et faciliter la production. Des considérations de recyclage ont également motivé la recherche et le développement dans le domaine des mélanges-chocs. De plus, la

technologie d'élaboration (mélange, mise en forme, etc.) s'est développée en même temps que celle des mélanges polymères.

Probablement en raison de la très grande popularité du HIPS, le mélange-choc PS/PE semble être un des mélanges-chocs à base de polymère thermoplastique les plus étudiés. Ce mélange-choc ressemble en effet au HIPS en ce sens qu'il comporte une matrice de PS ainsi qu'une phase mineure caoutchoutique à la température ambiante. Cependant, le PS et le PE étant immiscible, le comportement mécanique de ce mélange-choc, généralement élaboré par extrusion, reste relativement pauvre. Un contrôle adéquat de la morphologie de la phase mineure de PE ainsi que la modification de l'interface PS-PE afin d'obtenir une certaine adhésion particule-matrice peuvent néanmoins permettre d'obtenir un comportement mécanique acceptable. Par contre, le comportement mécanique en chargement monotone croissant et en fatigue de ces nouveaux mélanges-chocs reste peu compris et doit être étudié. En outre, étant donné l'importance du domaine de la fatigue dans les utilisations courantes, le comportement en fatigue-propagation de ces matériaux doit tout particulièrement être étudié.

L'objectif principal de ce travail est de relier le comportement mécanique d'un mélange PS/PE aux caractéristiques morphologiques relatives à la matrice et à la phase mineure ainsi qu'aux conditions de sollicitations mécaniques auxquelles le mélange PS/PE est soumis. Étant donné l'importance des ruptures en fatigue dans les pièces utilisées pour des applications courantes, le comportement mécanique du mélange PS/PE a été évalué à partir de ses propriétés à long terme, soit son comportement en fatigue-propagation. Le comportement de ce mélange en traction ainsi que sa résistance à la propagation d'une fissure en chargement monotone croissant sont néanmoins étudiés et reliés à son comportement en fatigue-propagation.

Ce travail se divise en six chapitres. Il comprend une revue de la littérature séparée en deux parties, quatre chapitres présentés sous la forme d'articles déjà publiés ou soumis, correspondant aux travaux réalisés par l'auteur dans le cadre du programme de Ph. D., ainsi qu'un chapitre de synthèse. La première partie de la revue de la littérature est présentée en annexe. Cette première partie, plus générale que la seconde, constitue en fait une introduction au domaine des polymères et des mélanges polymères. Elle comprend une description générale de la nature des polymères et des mélanges-polymères, de leur comportement viscoélastique, de leur comportement en traction ainsi que des principaux modes de déformation plastique dans les polymères, soit la formation, la croissance et la rupture des craquelures ainsi que l'écoulement par cisaillement.

La seconde partie de la revue de la littérature, présentée au chapitre un, est beaucoup plus spécifique. Cette seconde partie de la revue de la littérature est consacrée au comportement mécanique en chargement monotone croissant des mélanges-chocs à matrice fragile et à matrice semi-ductile, aux travaux récemment réalisés sur le mélange PS/PE en particulier ainsi qu'aux phénomènes de fissuration et de propagation de fissures en fatigue des polymères homogènes vitreux et des mélanges-chocs à matrice vitreuse. Une attention spéciale est portée dans cette revue à l'effet de la microstructure des polymères et des mélanges-chocs ainsi qu'à l'effet des conditions mécaniques d'essai sur leur comportement mécanique.

Le deuxième chapitre présente le premier article rédigé, soumis à Polymer Engineering and Science et accepté, intitulé "Injection and Compression Molding of Polystyrene/High-Density Polyethylene Blends - Phase Morphology and Tensile Behavior". Cet article porte sur l'influence des conditions de mélange et de mise en forme sur les caractéristiques

microstructurales et les propriétés mécaniques en traction du mélange PS/PE (compatibilisé ou non) moulé par injection et par compression.

Le troisième chapitre présente le second article, soumis à Journal of Materials Science, intitulé "Comparison of the Fatigue Propagation Behavior of Polystyrene and 95/5 Polystyrene/Polyethylene Blends". Cet article présente une étude détaillée du comportement en fatigue-propagation du PS pur ainsi que du mélange 95/5 PS/PE (compatibilisé ou non) moulé par injection. Une emphase particulière est donnée dans cet article aux aspects fractographiques que présentent ces matériaux selon le taux de propagation ainsi que les conditions d'essai.

Le quatrième chapitre présente le troisième article, soumis à Journal of Materials Science, intitulé "Fatigue Propagation Behavior of Polystyrene/Polyethylene Blends". Cet article complète les résultats du second article en présentant le comportement en fatigue-propagation du PS pur ainsi que des mélanges 95/5, 85/15 et 70/30 PS/PE (compatibilisé ou non) moulés par injection. Ce troisième article explore les effets d'orientation, de compatibilisation et de conditions d'essai sur le comportement en fatigue-propagation de ces matériaux.

Le cinquième chapitre présente le quatrième article, soumis à Polymer Engineering and Science, intitulé "Mechanical Behavior of Injection-Molded Polystyrene/Polyethylene Blends: Fracture Toughness versus Fatigue Crack Propagation". Ce quatrième article présente la résistance à la propagation d'une fissure en chargement monotone croissant (ténacité) du PS pur ainsi que des mélanges PS/PE et la compare à leur résistance à la propagation d'une fissure en fatigue (fatigue-propagation).

Finalement, un chapitre de synthèse est présenté au sixième chapitre. Ce chapitre de synthèse correspond en fait à un résumé exhaustif ainsi qu'à une discussion intégrale des résultats obtenus. Bien que ce chapitre ne contienne aucun élément qui ne soit présent dans les quatre chapitres précédents (chapitres deux à cinq), il peut tout de même donner un aperçu complet des résultats obtenus ainsi que de leurs implications.

CHAPITRE I
REVUE DE LA LITTÉRATURE

Cette revue de la littérature traite du comportement mécanique des mélanges-chocs en chargement monotone croissant ou chargement statique ainsi que de celui des polymères et des mélanges-chocs en fatigue. Le lecteur est référé à l'annexe I pour une revue générale portant sur la nature des polymères, leur comportement viscoélastique, leur comportement en traction et leurs principaux modes de déformation, soit la fissuration par craquelures et la fissuration par cisaillement.

1.1 Comportement mécanique des mélanges-chocs

Les mélanges-chocs peuvent être divisés en deux groupes, soit les mélanges-chocs à matrice fragile, comme le HIPS, et les mélanges-chocs à matrice semi-ductile, comme l'ABS. Dans cette section, le comportement mécanique de ces deux types de mélanges-chocs est présenté. Les travaux réalisés sur le mélange PS/PE ainsi que sur sa compatibilisation sont présentés par la suite.

1.1.1 Mélanges-chocs à matrice fragile

Parmi les premiers travaux réalisés pour comprendre le comportement des mélanges-chocs à matrice fragile, ceux de Matsuo *et al.* (Matsuo, Wang et Kwei, 1972; Wang, Matsuo et Kwei, 1971) doivent être mentionnés. En effet, Matsuo *et al.* ont étudié la formation de craquelures dans une matrice de PS soumise à une contrainte de tension contenant deux particules de caoutchouc dont la distance et le diamètre varient. Ils ont démonté que la contrainte à l'initiation des craquelures R_c dans la matrice de PS varie avec la distance entre les particules. Lorsque les particules sont nettement éloignées l'une de l'autre, une valeur

constante de R_C est obtenue. De plus, les craquelures observées sont exclusivement formées à l'équateur tout le tour des particules, tel que prévu par les équations de Goodier (1933) données pour la distribution des contraintes autour d'une particule dans une corps élastique (démonstration: Wang, Matsuo et Kwei, 1971). Lorsque la distance entre les particules diminue en dessous d'un certain seuil, R_C n'est plus constante. En effet, à un rapport $l/d \leq 1.45$ entre la distance centre-à-centre des particules l et leur diamètre d, R_C diminue rapidement. Dans ce cas, les craquelures sont formées exclusivement entre les deux particules à leur équateur et non tout le tour de celles-ci. Matsuo *et al.* ont montré que cette réduction de R_C est le résultat d'une superposition additive du champ de contrainte généré autour des particules de caoutchouc de sorte que $R_C < R_{e0.2}$ à $l/d \leq 1.45$.

À partir de ces résultats, une théorie basée sur la formation de craquelures multiples a été proposée (Bucknall, 1977). Cette théorie prévoit que le rôle principal des particules caoutchoutiques consiste à promouvoir et à contrôler la déformation dans la matrice en y introduisant un nombre important de zones de concentration de contrainte donnant lieu à formation de craquelures entre les particules caoutchoutiques. Or, la formation de ces craquelures permet d'absorber une quantité d'énergie considérable (*cf.* paragr. I.5.1: Kambour et Kopp, 1974; Hoare et Hull, 1972). En contrôlant leur formation, il est possible d'obtenir une augmentation de la ténacité, voire d'obtenir un comportement tenace. Cependant, pour y arriver, il est non seulement nécessaire d'initier un nombre important de craquelures pour absorber une quantité significative d'énergie mécanique, mais également de terminer ces craquelures pour que d'autres craquelures puisent être initiées, d'où l'origine du nom de cette théorie, sans que les craquelures précédentes ne deviennent systématiquement des fissures.

Malgré leur succès certain, les équations de Goodier ne permettent pas de prévoir correctement l'énergie absorbée lors de l'initiation des craquelures puisqu'elles négligent les concentrations de contrainte à l'interface particule-matrice. En effet, étant donné que le module de cisaillement de la phase caoutchoutique est deux à trois ordres de grandeur inférieur à celui du polymère fragile généralement rigide (Brandrup et Immergut, 1989), une concentration de contrainte très importante dans la matrice à proximité de l'interface particule-matrice est introduite dans le système. Cependant, cette concentration de contrainte n'est obtenue que si l'interface particule-matrice montre une cohésion importante. Dans le cas où l'interface est faible, un vide pouvant initier une fissure s'y forme, ce qui y entraîne l'initiation d'une fissure sans formation de craquelure, d'où l'intérêt d'une cohésion de l'interface particule-matrice importante. Il a notamment été démontré que, dans le cas de mélanges-chocs peu tenaces *a priori*, l'addition d'un agent de compatibilisation efficace pour obtenir une cohésion particule-matrice importante peut mener à une augmentation significative de la ténacité (Appleby, Cser, Moad, Rizzaro et Stavropoulos, 1994; Argon et Cohen, 1990; Barentsen et Heikens, 1973; Bousmina, Bataille, Sapieha et Schreiber, 1994; Fayt, Jérôme et Teyssié, 1981; *ibid.*, 1981*bis*; *ibid.*, 1982; *ibid.*, 1986; Heikens et Barentsen, 1977; Heikens, Hoen, Barentsen, Piet et Ladan, 1978; Lindsey, Paul et Barlow, 1981; Wu, 1985). De plus, la phase caoutchoutique utilisée doit être réticulée car le temps caractéristique de relaxation de contrainte des polymères de phase caoutchoutique non réticulée est très faible (*cf.* sect. I.3). En effet, dans le cas d'une phase caoutchoutique non réticulée, la déformation des particules, lorsque soumises à une contrainte, se poursuit jusqu'à une relaxation quasi-complète des contraintes par désenchevêtrement. Le cas échéant, la création d'un microvide à l'interface particule-matrice est invariablement observée.

Comme l'ont démontré Matsuo *et al.* (Matsuo, Wang et Kwei, 1972; Wang, Matsuo et Kwei, 1971), la distribution des particules de deuxième phase constitue le paramètre prépondérant pour la ténacité de ce type de mélanges-chocs (Bucknall, 1977; Dagli, Argon et Cohen, 1995; Donald et Kramer, 1982; Hobbs, 1986; Sauer et Chen, 1983; Sauer, Trent et Chen, 1989; Wu, 1985). En effet, il semble qu'un diamètre critique des particules d_c assure à la fois une initiation et une terminaison optimales des craquelures. Cependant, ce diamètre varie en fonction des propriétés de la matrice. Par exemple, dans le cas du HIPS (Bucknall, 1977), des particules de moins de 1 μm ne permettent généralement pas d'obtenir un comportement tenace, bien que la ténacité d'un tel mélange soit supérieure à celle du PS pur. Cependant, si ces particules ont un diamètre moyen d'environ 2 à 3 μm, un comportement tenace est observé. De plus, la sous-structure de ces particules semble influencer le comportement des mélanges. En effet, dans le cas des mélanges préparés mécaniquement (par exemple: mélangeur interne, extrudeuses, etc.), les particules caoutchoutiques les plus grosses contiennent généralement des sous-inclusions du polymère de la matrice au contraire des particules de plus faible taille (*cf.* sect. I.2). La présence de ces sous-inclusions relativement rigides fait augmenter le module de cisaillement des particules caoutchoutiques, en plus d'y introduire des zones de concentration de contrainte. Sous l'effet d'une sollicitation mécanique, un nombre important de microvides autour des sous-inclusions sont formées, mécanisme désigné par cavitation, ce qui permet d'accommoder une déformation importante dans les particules caoutchoutiques sans toutefois causer une décohésion à l'interface particule-matrice. Quant aux particules caoutchoutiques plus petites, leur module de cisaillement est plus faible, puisque qu'elles sont en majeure partie homogènes, et leur déformation selon l'axe de traction est accompagnée d'une contraction latérale plus prononcée, ce qui favorise la formation de vides néfastes (Donald et Kramer, 1982). Par conséquent, la ténacité des

mélanges-chocs est non seulement fonction de la distribution et des propriétés des particules, mais également de leur morphologie.

En outre, il semble que la taille des craquelures initiées aux particules caoutchoutiques soit directement proportionnelle à la taille des particules, comme l'ont observé dans le HIPS Donald et Kramer (1982). De plus, lorsqu'elles sont observées, les craquelures ont toujours une longueur supérieure ou égale au diamètre moyen des particules qui les ont initiées. Or, en tête de craquelure, la contrainte imposée est indépendante des conditions locales à l'interface particule-matrice. Étant donné que le module de cisaillement des particules caoutchoutiques est faible par rapport à celui de la matrice, pour une déformation donnée, la contrainte générée dans ces particules est faible par rapport à celle générée dans la matrice. Par conséquent, Donald et Kramer (1982) proposent que les particules caoutchoutiques peuvent être considérées comme des fissures elliptiques dans le plan perpendiculaire à l'axe de traction. Dans ce cas, Dugdale (1960) précise qu'aucune singularité dans la distribution de contrainte ne prévaut en fond de fissure de sorte que

$$\frac{S}{\sigma} = \frac{2}{\pi}\cos^{-1}\left(\frac{c}{a}\right) \tag{1.1}$$

où S est la contrainte nominale, σ est la contrainte supportée par la craquelure, c est le rayon ou la taille de la fissure et a est la somme du rayon de fissure et de la longueur de la zone plastique considérée par Dugdale. Comme le démontre la section I.5, σ peut être considérée comme une constante égale à R_c le long de la craquelure. Dans ce cas, S/σ est donné par

$$\frac{S}{\sigma} = \frac{2}{\pi}\cos^{-1}\left(\frac{c}{a}\right) = k \rightarrow \frac{c}{a} = k' \tag{1.2}$$

où k et k' sont des constantes. Étant donné que $1 < R_m/R_c < 2$ (Hoare et Hull, 1972) et que $S < R_m$ (*cf.* sect. I.5), $1 < S/R_c << 2$. Dans ce cas, le rapport c/a est relativement faible, ce qui signifie que la longueur d'une craquelure est nettement supérieure au diamètre

des particules, comme l'ont observé Donald et Kramer (1982). Étant donné qu'une craquelure se propage d'au moins un diamètre de particule, la contrainte en tête de craquelure doit être supérieure à la contrainte d'initiation des craquelures, car sinon des craquelures plus petites que un diamètre de particule seraient observées.

De plus, bien que la contrainte à l'interface particule-matrice soit indépendante de la taille des particules, la distribution de la contrainte autour des particules est, quant à elle, fonction de leur taille. En effet, il a été démontré (Donald et Kramer, 1982; Matsuo, Wang et Kwei, 1972; Wang, Matsuo et Kwei, 1971) que la diminution de la contrainte à une distance donnée de cette interface est d'autant plus grande que la particule est petite, comme le prévoient, du reste, les équations de Goodier (1933). Une taille minimale étant requise pour obtenir un comportement tenace, le phénomène de craquelures multiples dépend donc largement de la distribution des particules de deuxième phase. Néanmoins, même si elles n'influencent pas directement la distribution de contrainte dans la matrice, la présence des sous-inclusions dans les particules est nécessaire pour une autre raison: des particules caoutchoutiques homogènes, c'est-à-dire sans sous-inclusions, de diamètre relativement important peuvent causer la formation de larges microvides à l'interface particule-matrice favorisant la formation de fissures prématurées. La présence de sous-inclusions contribue donc à assurer un module de cisaillement des particules suffisamment élevé pour éviter la formation de ces microvides.

Conformément à ce qui précède, une terminaison efficace et systématique des craquelures doit également être obtenue, en plus évidemment de leur initiation aux particules. Il a été proposé que les craquelures sont plus efficacement terminées par les particules de diamètre important (Bucknall, 1977; Hobbs, 1986). Le fait que les particules plus petites soient habituellement homogènes et donc présentent plus fréquemment une décohésion à leur

interface est peut-être responsable de leur incapacité à terminer les craquelures. Il a également été proposé (Hobbs, 1986) que si une craquelure est terminée par une particule, le rayon de cette particule peut être considéré comme le rayon en tête de craquelure. Dans ce cas, la terminaison des craquelures par les particules de deuxième phase correspond à un mécanisme semblable à un effet d'émoussement en fond de fissure. Or, l'efficacité d'un tel mécanisme est proportionnelle au diamètre des particules. Par contre, dans le cas où aucune décohésion à l'interface particule-matrice n'est visible, comme dans le cas des mélanges compatibilisés, la contrainte est transférée à cette particule, de sorte que l'initiation d'une craquelure autour de la particule dans le même plan devrait être favorisée. Bref, les mécanismes de terminaison de craquelures ne sont que partiellement compris. Il est néanmoins démontré de façon empirique qu'une optimisation du comportement de ce type de mélanges-chocs est obtenue par l'élimination des particules caoutchoutiques homogènes ainsi que des particules de diamètre $d < d_c$. De plus, il est utile de limiter la taille des particules, à une fraction volumique donnée de deuxième phase, de façon à obtenir le plus grand nombre possible de particules de diamètre $d > d_c$.

Ces conclusions ont été confirmées par des observations sur le MIPS (pour *medium-impact polystyrene* en anglais) et le HIPS (Dagli, Argon et Cohen, 1995; Sauer et Chen, 1983; Sauer et Richardson, 1980; Sauer, Trent et Chen, 1989) dont la teneur en phase caoutchoutique est respectivement de 17.5 et de 35% (poids) et la taille moyenne des particules respectivement de 1.0 et 2.5-3.0 μm. Dans les deux cas, la formation de craquelures multiples est observée. Cependant, la ténacité du MIPS est environ la moitié de celle du HIPS. Or, en considérant deux populations normales de particules sphériques, le nombre de particules dans le HIPS est estimé à un ordre de grandeur inférieur à celui des particules dans le MIPS (nombre de particules = $f_{particule} / d^3_{particule}$). De plus, la

limite d'écoulement du MIPS est environ une fois et demie plus grande que celle du HIPS puisque la teneur en PS y est supérieure (loi additive des mélanges). Le nombre de particules caoutchoutiques ainsi que la limite d'écoulement ne pouvant être évoqués pour expliquer la ténacité supérieure du HIPS par rapport au MIPS, il est avancé que l'efficacité accrue des particules de taille plus importante à initier et terminer les craquelures est responsable de cet effet.

Le rôle de l'adhésion entre les particules et la matrice dans ces mélanges a été, quant à lui, démontré (Sauer, Trent et Chen, 1989) par une comparaison de la limite d'écoulement mesurée et celle prédit par le modèle Ishai-Cohen (Ishai et Cohen, 1968). Ce modèle est uniquement basé sur la réduction moyenne de section due à la présence des particules dans un plan perpendiculaire à l'axe de traction. Il néglige donc l'effet de l'adhésion particule-matrice. Par conséquent, les limites d'écoulement prédites par ce modèle pour ce type de mélange sont sous-estimées par rapport aux limites d'écoulement mesurées, ce qui souligne l'importance de la cohésion de l'interface particule-matrice.

Un critère pour l'initiation des craquelures aux particules, basé sur l'hypothèse qu'une particule est trop petite pour initier une craquelure lorsque l'allongement de la particule à contrainte maximale est plus faible que l'épaisseur minimale d'une craquelure stable, a été proposé (Argon, Cohen, Gebizlioglu et Schwier, 1983). L'expression analytique suivante est proposée pour le diamètre critique donnant lieu à la formation d'une craquelure

$$d_c = \frac{h_c}{S(1+Y)} \frac{(1-X)}{X} [2G(1+\nu)] \qquad (1.3)$$

où h_c est l'épaisseur minimale d'une craquelure dans la matrice et ν est le coefficient de Poisson. Les paramètres X et Y représentent des expressions complexes relatives aux propriétés élastiques de l'interface particule-matrice (Piorkowska, Argon et Cohen, 1990).

Dans le cas du HIPS, le d_c estimé est 0.875 μm, ce qui est relativement près du d_c d'environ 1 μm déterminé expérimentalement dans les mélanges-chocs à matrice de PS (Bucknall, 1977). Dans le cas où la distribution de particules est telle que $d > d_c$ (mais tout près de d_c), une ténacité maximale est observée (Dagli, Argon et Cohen, 1995), ce qui appuie l'hypothèse que la ténacité de ces mélanges est contrôlée par la distribution des particules. L'effet des sous-inclusions n'est cependant pas considéré dans le cas présent puisque les deux types de particules comportent la même sous-structure.

Finalement, la courbe force-déplacement de ces mélanges montre généralement un adoucissement plus ou moins important, comme le montre par ailleurs celle des polymères homogènes (*cf.* annexe I). Par contre, dans le MIPS et le HIPS par exemple (Sauer et Chen, 1983), aucune réduction de section, ni échauffement significatif ne sont observés. De plus, un blanchiment, attribué à la formation de craquelures multiples et s'accentuant à mesure que la déformation augmente, est observé dès que $S = R_c < R_m$. Or, l'adoucissement observé est plus important dans le MIPS que dans le HIPS. Malgré la prépondérance de la fissuration par craquelures, cet adoucissement ne peut être expliqué que par un effet de cisaillement. En effet, dans le cas du MIPS pour lequel la formation et la terminaison de craquelures sont moins efficaces et la taille des particules relativement faible, il semble qu'une certaine partie des plus fines particules initient des bandes de cisaillement. En outre, des mesures dilatométriques ont démontré (Maxwell et Yee, 1981) qu'un mélange de PXE/HIPS testé en tension montre une fissuration à la fois par formation de craquelures et par formation de bandes de cisaillement. Or, le montant de cisaillement dans ce mélange est proportionnel à la teneur en PXE, le polymère semi-ductile en l'occurrence. Un mode mixte de fissuration, comme dans le cas des polymères homogènes, peut être donc observé dans les mélanges-chocs.

1.1.2 Mélanges-chocs à matrice semi-ductile

En raison de l'importante perte d'enchevêtrements requise lors de la formation d'une craquelure dans les polymères semi-ductiles (*cf.* sect. I.5), une déformation par cisaillement (localisée ou diffuse) y est observée. À l'instar des mélanges-chocs à matrice fragile, les particules caoutchoutiques y constituent le site d'initiation de la déformation plastique (Bucknall, 1977). De plus, étant donné que le cisaillement produit une réorientation de la structure moléculaire de la matrice selon la contrainte principale τ_{max}, la formation de ces bandes s'oppose à la réorganisation selon la contrainte de tension nécessaire à la formation des craquelures. Finalement, il semble que la taille critique des particules pour obtenir un comportement tenace lors d'une déformation par cisaillement diminue progressivement avec une augmentation de ductilité de la matrice.

La différence entre la formation de craquelures et la déformation par cisaillement peut être illustrée par des essais de traction et de compression réalisés sur le MIPS (Sauer, Trent et Chen, 1989; Sauer et Chen, 1983). Comme le HIPS, le MIPS montre, en tension comme en compression, une ténacité supérieure à celle du PS. Par contre, l'aire sous la courbe force-déplacement du MIPS en compression est presque deux fois plus grande que l'aire sous la courbe en tension. Il en va de même pour la limite d'écoulement en compression $R^c_{e0.2}$ par rapport à la limite d'écoulement en tension $R^t_{e0.2}$ ($R^c_{e0.2}/R^t_{e0.2} \approx 2$). Étant donné que la formation des craquelures ne survient qu'en tension (Sauer et Chen, 1983), un autre mécanisme doit être proposé pour rendre compte du comportement tenace obtenu en compression, comme le laissent à penser la limite d'écoulement ainsi que l'énergie à la rupture (aire sous la courbe force-déplacement) très différentes en tension et en compression. De plus, dans le cas où une déformation par cisaillement est observée en tension comme en compression, la différence entre les limites d'écoulement en tension et en

compression est nettement plus faible, comme dans le cas de l'ABS dont le rapport $R^c_{e0.2}/R^t_{e0.2} \approx 1.25$. Or, selon le critère d'écoulement de Coulomb (Tresca modifié) basé sur le critère du cisaillement maximal, le rapport théorique $R^c_{e0.2}/R^t_{e0.2}$ est donné par

$$\frac{R^c_{e0.2}}{R^t_{e0.2}} = \frac{1+\mu}{1-\mu} \tag{1.4}$$

où μ est le coefficient de frottement interne perpendiculaire au plan de cisaillement maximal. Kinloch et Young (1983) ont rapporté un rapport théorique $R^c_{e0.2}/R^t_{e0.2} = 1.2$ pour les polymères semi-ductiles en accord avec celui mesuré expérimentalement pour l'ABS montrant une déformation par cisaillement en tension comme en compression.

Dans les mélanges à matrice semi-ductile, la déformation a généralement lieu par initiation de bandes de cisaillement aux particules caoutchoutiques. En effet, les zone de concentration de contrainte qu'introduisent les particules caoutchoutiques facilitent la perte d'enchevêtrements requise pour la formation des bandes de cisaillement. Cette perte d'enchevêtrements est également facilitée par une interface particule-matrice faible y favorisant la décohésion ou, comme elle est désignée quelquefois, la cavitation. Cependant, une telle cavitation aux particules de diamètre élevé s'avère néfaste en raison des larges cupules qu'elle introduit dans la matrice. Notamment, dans un mélange 96/4 PC/HDPE, des bandes de cisaillement dans la matrice de PC ainsi qu'une cavitation aux particules de HDPE ont été observées (Maxwell et Yee, 1981; Yee, 1977). Le développement d'un champ de contrainte autour des particules au cours de la déformation de la matrice semble être responsable de cette cavitation. Il semble également que la cavitation précède le cisaillement (Borggreve, Gaymans, Shuijer et Ingenhousz, 1987; Parker, Sue, Huang et Yee, 1990; Tse, Shin, Hiltner, Baer et Laakso, 1991; Wu, 1985;

ibid., 1992). Ce mécanisme est généralement observé dans les mélanges dont la matrice semi-ductile est sensible aux concentrations de contrainte comme PC (Misaka et Kishi, 1978) par exemple. De plus, l'importance du mécanisme de cavitation augmente avec le taux de déformation, la réponse viscoélastique de la phase caoutchoutique n'ayant pas le temps de se manifester. Il est intéressant de noter que le comportement mécanique du mélange PC/HDPE est très différent de celui du mélange PC/LDPE à teneur égale en deuxième phase puisque le mélange PC/LDPE est fragile. Un écoulement par cisaillement de la matrice n'y est pas observé et les particules montrent une décohésion de la matrice importante. Cette décohésion accrue est due au plus faible module de cisaillement du LDPE par rapport au HDPE.

Un modèle pour expliquer la formation des cupules autour des particules caoutchoutiques basé sur la contraction latérale causée par la déformation élastique des particules a été présenté pour les mélanges-chocs à matrice semi-ductile (Lazzeri et Bucknall, 1993). Ce modèle prévoit que cette contraction engendre une contrainte hydrostatique de 8 à 20 MPa exercée sur la particule (en considérant un module de compressibilité typique de 2 GPa; Brandrup et Immergut, 1989). Cette contrainte hydrostatique exercée sur la particule est suffisante pour y causer la formation d'une cupule à de faibles allongements, soit de 1 à 3%. La présence de ces cupules relativement rapprochées les unes des autres dans la région soumise à un champ de contrainte triaxial favorise la formation de bandes de cisaillement, ce qui accentue l'augmentation de la ténacité. Étant donné que la formation de cupules autour des particules signifie la création de deux nouvelles surfaces, ce qui requiert une énergie non négligeable, la formation des cupules aux plus grosses particules est favorisée par rapport à leur formation aux plus petites particules car la somme des surfaces des petites particules est beaucoup plus grande que celle des grosses particules. Un diamètre minimum de particules est donc nécessaire pour obtenir un comportement tenace

(Dompas, Groeninckx, Isogawa, Hasegawa et Kadokura, 1994; Groeninckx, Dompas, Hasegawa, Isogawa et Kadokura, 1995). Un critère d'écoulement par cisaillement ainsi qu'une expression pour l'orientation de ce cisaillement basés sur les équations de Von Misès modifiées pour tenir compte de la pression hydrostatique sont proposés (Berg, 1970; Lazzeri et Bucknall, 1993).

La transition d'un comportement tenace à un comportement fragile d'un Nylon-choc a été étudiée (Wu, 1985). Deux principaux paramètres déterminent la ténacité de ces mélanges, soit la distribution des particules et l'adhésion particule-matrice. Cependant, bien qu'une augmentation de l'adhésion particule-matrice par compatibilisation permette d'augmenter la ténacité des mélanges, le critère du diamètre critique d_c des particules doit absolument être respecté afin d'obtenir un comportement tenace. De plus, ce diamètre critique varie en fonction de la teneur en phase caoutchoutique. Par conséquent, ni l'adhésion, ni la teneur en caoutchouc ne peuvent expliquer à elles seules le comportement tenace de ces mélanges. Un tel comportement n'est obtenu, dans les mélanges-chocs à matrice semi-ductile, que lorsque la taille des particules est inférieure à d_c, au contraire des mélanges-chocs à matrice fragile pour lesquels ce comportement est obtenu lorsque la taille des particules est supérieure à d_c.

Trois modèles morphologiques ont été proposés pour évaluer le diamètre critique des particules caoutchoutiques dans les mélanges à matrice semi-ductile. Le premier est basé sur l'aire interfaciale des particules (éq. 1.5), le deuxième est basé sur la concentration en particules (éq. 1.6) et le troisième est basé sur la distance interparticule (éq. 1.7).

$$d_c = 6\frac{\phi_r}{A_c} \tag{1.5}$$

$$d_c = \left(\frac{6\phi_r}{\pi N_c}\right)^{1/3} \tag{1.6}$$

$$d_C = T_C\left[\left(\frac{\pi}{6\phi_r}\right)^{1/3} - 1\right]^{-1} \qquad (1.7)$$

où ϕ_r est la fraction volumique de la phase caoutchoutique, A_C est l'aire interfaciale critique par unité de volume, N_C est la densité critique de particules et T_C est la distance critique interparticule. A_C, N_C et T_C sont calculés à partir des mesures de d_C. Une comparaison de l'évaluation de d_C à partir de ces trois modèles aux d_C mesurés expérimentalement montre que seul le modèle basé sur le critère de distance interparticule (éq. 1.7) est en accord avec les résultats expérimentaux. Ce critère est semblable à celui proposé par Matsuo, Wang et Kwei (1972) pour les mélanges-chocs à matrice fragile. Dans le cas d'une matrice semi-ductile, cependant, une forte interaction des champs de contrainte induite aux particules sans fissuration ou décohésion est souhaitée afin d'accentuer l'écoulement par cisaillement. Une adhésion minimale égale à l'énergie nécessaire pour arracher la particule à la matrice est proposée comme critère d'adhésion à l'interface particule-matrice. Dans le cas d'une matrice fragile, une interaction de ces champs est souhaitée, mais seulement dans le cas où elle favorise la formation de craquelures d'une particule à l'autre. Étant donné le critère de diamètre critique pour obtenir un comportement tenace ($d < d_C$) ainsi que le critère de diamètre minimum pour obtenir la cavitation nécessaire à l'initiation de bandes de cisaillement ($d > d_{min}$), la distribution des tailles de particules doit être rigoureusement contrôlée pour obtenir un comportement tenace dans les mélanges-chocs à matrice semi-ductile.

1.2 Mélanges PS/PE

Plusieurs tentatives ont été plus ou moins récemment entreprises (Appleby, Cser, Moad, Rizzardo et Stavropoulos, 1994; Barentsen et Heikens, 1973; Bousmina, Bataille, Sapieha et Schreiber, 1994; El Kadi, Denault, Tapin, Champagne, Utracki et Dumoulin, 1995; Fayt, Jérôme et Teyssié, 1981; *ibid.*, 1981*bis; ibid.*, 1987; Heikens et Barentsen, 1977; Lindsey, Paul et Barlow, 1981; Matos, Lomellini et Favis, 1994; Mekhilef, Favis et Carreau, 1997) pour développer des mélanges à base de polymères communément utilisés, tels le PS et le PE, dont le comportement mécanique en chargement statique (par exemple: traction, impact, etc.) et en fatigue est semblable à celui des mélanges-chocs traditionnels comme le HIPS. Cependant, étant donné l'immiscibilité du mélange PS/PE, ses performances mécaniques sans compatibilisation sont généralement faibles (Teh et Rudin, 1991).

Barentsen et Heikens (1973) ont montré que les propriétés en impact et en traction d'un mélange PS/LDPE (par mélangeur interne), relativement faibles par ailleurs, pouvaient être significativement améliorées par l'addition dans la phase mineure, soit le LDPE, d'un copolymère greffé 47/53 PS-*g*-LDPE. De plus, ces auteurs ont montré que la procédure de compatibilisation consistant à introduire le copolymère dans la phase mineure avant l'élaboration du mélange permet d'obtenir une certaine adhésion à l'interface PS/PE associée à l'amélioration des performances mécaniques du mélange compatibilisé. Le mélange PS/LDPE avec 30% de copolymère présente une limite d'écoulement et une contrainte ultime en traction données approximativement par une loi des mélanges entre les propriétés du PS et celles du LDPE. Cependant, une résistance à l'impact comparable à celle typiquement atteinte dans les HIPS n'est obtenue que dans le mélange 70/30 PS/copolymère. Ces auteurs ont également montré (Heikens et Barentsen, 1977) que la

morphologie des mélanges PS/LDPE au Brabender ainsi que leurs propriétés mécaniques sont influencées, en plus des effets du rapport de viscosité et des taux de cisaillement appliqués, par la présence et la teneur en copolymère greffé PS/LDPE. En effet, une diminution du diamètre moyen des particules de LDPE dans un mélange 75/25 PS-*g*-LDPE ainsi qu'une augmentation correspondante de la limite d'écoulement et de l'allongement à la rupture sont obtenues en fonction de la teneur en copolymère ajouté au LDPE. Cependant, il est difficile de séparer l'effet de la morphologie des mélanges de l'effet de la compatibilisation sur les propriétés mécaniques. Un effet semblable des copolymères greffés ou diblocs a été rapporté dans plusieurs mélanges PS/PE (Brahimi, Ait-Kadi, Ajji et Fayt, 1991; Schwarz, Barlow et Paul, 1988; Welander et Rigdahl, 1989).

Par ailleurs, Fayt, Jérôme et Teyssié (1981, 1981*bis*) ont évalué l'efficacité d'une compatibilisation des mélanges PS/LDPE et PS/HDPE à l'aide d'un copolymère greffé PB-*g*-PS et de deux copolymères diblocs PB-*b*-PS de masse moléculaire différente (une élevée et l'autre faible) mais de composition identique. À teneur égale en copolymère (9%), le copolymère greffé ne permet pas d'obtenir une augmentation intéressante de la ductilité du mélange. Par contre, le copolymère dibloc de faible masse moléculaire permet d'obtenir des propriétés en traction approximativement données par la loi des mélanges, alors que le copolymère dibloc de masse élevée permet d'obtenir des propriétés s'approchant de celles d'un HIPS, soit nettement supérieures à celles données par la loi des mélanges. La faible efficacité du copolymère greffé est attribuée aux contraintes spatiales imposées par sa structure moléculaire. Ces contraintes spatiales compliquent et peut-être même empêchent une disposition adéquate du copolymère greffé à l'interface PS/PE. Quant aux copolymères diblocs, leur disposition à l'interface PS/PE est plus facile en raison de leur structure linéaire. Des observations microfractographiques ont mis en évidence l'adhésion accrue en présence de copolymère dibloc. De plus, ces auteurs proposent que l'interface

PS/PE montre une cohésion accrue en présence de copolymère dibloc de masse élevée puisque celui-ci est plus résistant. Le cas échéant, le mélange PS/PE (phase mineure: PE) montre un comportement semblable aux mélanges-chocs précédemment décris. Fayt, Jérôme et Teyssié (1987) ont également montré qu'un copolymère tribloc SIB (styrène/isoprène/butadiène) ajouté à un mélange PS/LDPE se dispose à l'interface PS/PE lui procurant ainsi une résistance à l'impact intéressante.

Lindsey, Paul et Barlow (1981) ont étudié le mélange PS/HDPE compatibilisé à l'aide d'un copolymère tribloc SEBS (Kraton G-1652 produit par Shell Chemical Corp.). Leurs résultats montrent que l'addition de HDPE à une matrice de PS sans compatibilisation cause une diminution importante du module d'Young, de la limite d'écoulement et de l'allongement à la rupture par rapport à la loi des mélanges entre le PS et le HDPE, ce qui constitue le comportement typique d'un mélange immiscible non compatibilisé. Cependant, en présence de 20% (poids) en SEBS, l'allongement à la rupture augmente d'au moins un ordre de grandeur, alors que le module d'Young et la limite d'écoulement restent relativement faibles par rapport à la loi des mélanges. Il est proposé qu'un phénomène d'adhésion puisse être responsable de cette augmentation importante de ductilité bien qu'aucune observation microfractographique ne soit présentée. Des résultats semblables ont été publiés par Bousmina, Bataille, Sapieha et Schreiber (1994) dans un mélange PS/LLDPE au Brabender compatibilisé à l'aide d'un copolymère tribloc SEBS. Ces travaux montrent des propriétés en traction supérieures à la loi des mélanges à partir de 2% (poids) en SEBS ajouté préalablement à la phase mineure. De plus, des observations microfractographiques confirment la cohésion importante de l'interface PS/PE.

En outre, des essais d'impact réalisés par Appleby, Cser, Moad, Rizzardo et Stavropoulos (1994) dans un mélange 50/50 PS/LDPE avec 5% (poids) en SEBS ont montré une résistance à l'impact à peine 10% plus faible que celle d'un HIPS, alors que le mélange non compatibilisé correspondant comporte une résistance à l'impact 80% plus faible que celle du même HIPS. Ces auteurs ont également obtenu des observations microfractographiques montrant une décohésion complète de l'interface particule/matrice en l'absence de SEBS et une cohésion importante en présence de 5% de SEBS. Matos, Lomellini et Favis (1994) ont également montré que l'addition de 1.25 et 5% (volume) en SEBS à un mélange de 75/25 PS/caoutchouc EP (éthylène-propylène) permet d'obtenir une augmentation d'environ 350% et 750% de la résistance à l'impact, respectivement. De plus, une comparaison de la performance des mélanges compatibilisés à l'aide d'un copolymère tribloc linéaire et d'un copolymère tribloc en étoile montre que ce dernier est nettement moins efficace.

Mekhilef, Favis et Carreau (1997) ont publié, en même temps que les premiers travaux publiés du présent auteur (Bureau, El Kadi, Denault et Dickson, 1997), une étude sur des mélanges par extrusion double-vis (à 200°C) PS/HDPE et PS/HDPE/SEBS moulés par injection (à 200°C) très semblables au mélange étudié dans ce travail. À 200°C, la viscosité complexe du mélange 80/20 PS/SEBS est légèrement supérieure à celle du PS non modifié et ce, particulièrement à faible taux de cisaillement, alors que celle du mélange 80/20 HDPE/SEBS est la même que celle du HDPE non modifié. De plus, la courbe d'émulsification du mélange 90/10 PS/HDPE montre que, pour une teneur de SEBS supérieure ou égale à environ 10% (poids) par rapport à la teneur en HDPE, l'émulsification optimale du mélange est obtenue. Pour évaluer l'effet du SEBS sur la stabilité du mélange, ces auteurs ont observé la croissance de la phase mineure selon la durée d'un recuit à 200°C après injection dans un mélange 70/30 PS/HDPE et un mélange

30/70 PS/HDPE avec/sans 20% SEBS par rapport à la phase mineure. Leurs micrographies montrent une croissance de la phase mineure en fonction de la durée de recuit dans les deux mélanges non compatibilisés. Par contre, le mélange 70/30 PS/HDPE avec SEBS montre une croissance significativement plus faible de la phase mineure et le mélange 30/70 PS/HDPE avec SEBS montre à toute fin pratique une croissance nulle.

Ces auteurs attribuent la croissance de la phase mineure au cours du recuit à un effet de coalescence et ils expliquent la diminution de cet effet en présence de SEBS par une réduction de la tension interfaciale causée par la disposition du SEBS à l'interface PS/HDPE. Par la suite, une valeur de 5.6 mN/m de la tension interfaciale à 200°C est proposée. Cette valeur de tension interfaciale se compare très bien aux valeurs rapportées dans la littérature (Chen et White, 1993; Elemans, Janssen et Meijer, 1990; Wu, 1979). Finalement, ils montrent qu'en présence de SEBS, cette valeur de tension interfaciale diminue progressivement selon la teneur en SEBS. À partir de 10 à 15% en SEBS par rapport à la phase mineure, la tension interfaciale montre une valeur minimale d'environ 1.1 mN/m. Cette valeur est en accord avec la valeur de tension interfaciale d'un mélange semblable PS/HDPE compatibilisé à l'aide d'un copolymère dibloc SB (Elemans, Janssen et Meijer, 1990) ou d'un copolymère tribloc SEBS (Chen et White, 1993). Mekhilef, Favis et Carreau concluent donc que la diminution de la taille de la phase mineure ainsi que l'augmentation de sa stabilité au cours du recuit en présence de SEBS sont attribuables à la réduction de tension interfaciale.

Deux réserves sont cependant émises par le présent auteur quant au travail de Mekhilef, Favis et Carreau (1997). La première concerne les viscosités complexes obtenues. Les courbes de viscosité présentées montrent une augmentation de la viscosité du PS en présence de SEBS, alors qu'en présence de SEBS, aucun effet sur la viscosité du HDPE

n'est noté. Or, la disposition du copolymère SEBS à l'interface PS/HDPE devrait logiquement causer un effet très différent sur ces courbes. En effet, les deux groupes styrène, solubles dans le PS, devraient se disposer du coté du PS, tandis que le groupe éthylène-butylène, partiellement soluble dans le HDPE, devrait se disposer du côté du HDPE. La teneur en SEBS étant supérieure à la concentration critique de formation des micelles CMC (pour *critical micelle concentration* en anglais), le SEBS devrait donc se disposer en micelles dont la configuration est illustrée à la figure 1.1. Cette figure est tirée du quatrième article (fig. 5.3). En principe, une telle disposition du copolymère devrait causer une réduction de la viscosité dans le PS en raison de la présence des blocs styrènes mobiles à la surface des micelles d'une façon semblable à celle d'un plastifiant. Au contraire, la disposition du copolymère à l'interface PS/HDPE devrait causer une augmentation de la viscosité dans le HDPE en raison de la présence de blocs éthylène-butylène fixes à la surface des micelles. Par conséquent, il est possible que la procédure de mélange employée par ces auteurs ne permette pas une disposition optimale du copolymère à l'interface PS/HDPE.

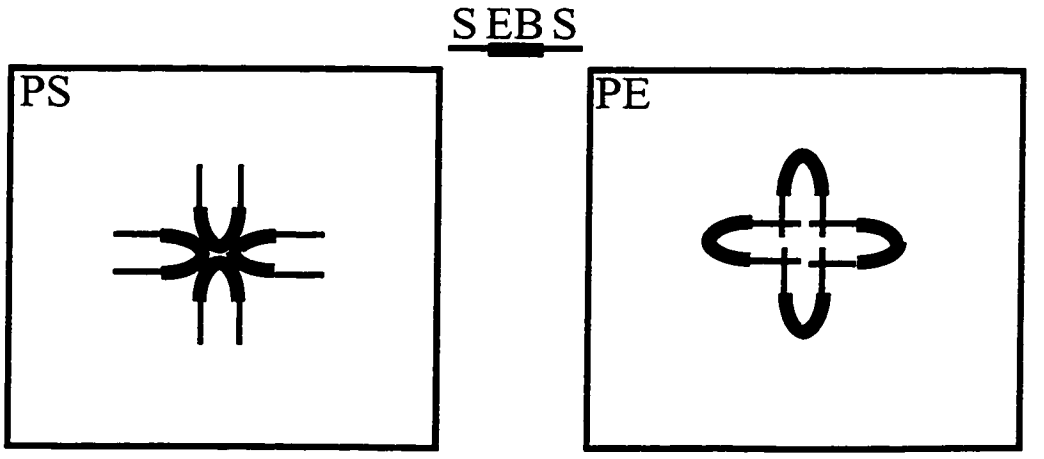


Figure 1.1. Représentation schématique de la disposition micellaire probable du terpolymère SEBS dans une matrice de PS et une matrice de PE.

La seconde réserve concerne l'explication proposée pour la croissance de la phase mineure au cours du recuit. En effet, ces auteurs stipulent qu'après une période inférieure à une minute, pendant laquelle les phénomènes de relaxation et de désintégration de Rayleigh des domaines de phase mineure se produisent, la croissance de la phase mineure est attribuable à un effet de coalescence. Or, le phénomène de coalescence implique un certain mouvement de ces domaines qui ne peut exister au cours d'un simple recuit à 200°C (cisaillement nul) et ce, même si leur concentration est supérieure à la fraction volumique critique de percolation ($f = 0.156$) d'une population monodisperse de domaines sphériques énoncée par DeGennes (1984) et par Stauffer (1985). De plus, si leurs courbes de viscosité sont exactes, la présence de SEBS dans un mélange PS/HDPE riche en PS devrait considérablement réduire les effets de coalescence en raison de l'augmentation de viscosité qu'elle cause. Au contraire, la présence de SEBS devrait avoir un effet beaucoup plus faible sur la coalescence dans un mélange PS/HDPE riche en HDPE puisqu'elle n'affecte pas significativement la viscosité. Effectivement, l'addition de SEBS au PS cause une réduction considérable des effets de croissance de la phase mineure. Par contre, son addition au HDPE cause une réduction encore plus importante des effets de croissance de la phase mineure. Aux termes de ce qui précède, il semble que le phénomène de coalescence est négligeable au cours d'un recuit sans déformation imposée, à l'opposé de ce qu'avancent Mekhilef, Favis et Carreau (1997), et qu'un autre phénomène doit être proposé pour expliquer la croissance de la phase mineure dans ces conditions. Les mesures de tension interfaciale en fonction de la teneur en copolymère restent cependant très intéressantes. De plus, ces résultats montrent qu'une teneur supérieure ou égale à environ 10% (poids) de SEBS par rapport à la phase mineure est suffisante pour obtenir la valeur minimale de tension interfaciale.

De récents travaux portant sur des mélanges de HPB et de HDPE (Crist et Nesarikar, 1995; Mirabella, 1994) et des mélanges de PS et de PB (Park et Roe, 1991), auquel un copolymère SB est ajouté, ont montré que la croissance des domaines de phase mineure au cours d'un recuit à l'état fondu ne pouvait être attribuée à un mécanisme de coalescence par cisaillement que dans les cas où la viscosité du mélange est très faible. Dans le cas où les viscosités sont plus importantes, le mécanisme de mûrissement d'Ostwald (Ostwald, 1901; Lifshitz et Slyozov, 1961), pour *Ostwald ripening* en anglais, a été proposé pour expliquer la croissance de la phase mineure observée au cours d'un recuit ou d'une mise en forme par compression (Crist et Nesarikar, 1995; Mirabella, 1994; Mirabella et Barley, 1994; Park et Roe, 1991; Roe et Kuo, 1990), c'est-à-dire lorsque le cisaillement dans le mélange est nul. Ce mécanisme d'Ostwald prévoit la dissolution des molécules de phase mineure de la surface des plus petits domaines, leur diffusion à travers la matrice fondue (et non pas la diffusion des particules dans la matrice dont la cinétique est extrêmement lente) et leur condensation à la surface des gros domaines thermodynamiquement plus stables. Les conditions favorisant l'activation du mécanisme d'Ostwald sont les suivantes:

- une matrice de masse moléculaire et de viscosité à l'état fondu importantes;
- une phase mineure de masse moléculaire relativement faible et dont la solubilité et la diffusivité dans la matrice sont élevées;
- un déplacement négligeable des domaines de phase mineure dans la matrice fondue au cours des traitements suivant l'incorporation de la phase mineure dans la matrice.

Mirabella (1994) a réuni ces conditions et a démontré que le temps requis pour la croissance des domaines de phase mineure par le mécanisme d'Ostwald au cours d'une mise en forme par compression est du même ordre de grandeur que le temps d'application de la charge

lors de cette mise en forme. Une relation simple a été proposée par Lifshitz et Slyozov (1961) pour décrire la cinétique du mécanisme d'Ostwald lors de la croissance du diamètre des domaines de phase mineure d en fonction du temps t, tel que

$$\left(\frac{d(t)}{d(t_o)}\right)^n = Kt + 1 \qquad (1.8)$$

où $d(t_o)$ est le diamètre initial des domaines de phase mineure, K est le taux de croissance de ces domaines et l'exposant n est égal à 3. Dans une récente revue des phénomènes d'évolution de la morphologie des mélanges polymères, Utracki et Shi (1992) rapportent que cet exposant varie, en fonction du taux de cisaillement subi au cours des différentes étapes de mélange, de 1.5 (taux de cisaillement important) à 3 (taux de cisaillement nul). Une façon simple de vérifier l'activation du mécanisme d'Ostwald consiste donc à mesurer le diamètre moyen des domaines de phase mineure en fonction de la durée de recuit (ou de compression) et de calculer la pente sur un graphique log-log du diamètre en fonction du temps. Finalement, il semble généralement établi que ce mécanisme devient négligeable lorsque le mouvement des domaines de phase mineure dans la matrice fondue est important et donc que les collisions domaine-domaine permettant la coalescence sont nombreuses. Ces conditions sont généralement satisfaites lors d'une mise en forme par injection étant donné les forts taux de cisaillement qui y sont générés. Le lecteur est référé à la section I.2 pour une revue plus complète des phénomènes d'évolution de la morphologie des mélanges polymères au cours des différentes étapes de leur élaboration ainsi que les références pertinentes y ayant trait.

1.3 Fissuration en fatigue des homopolymères vitreux

La formation des craquelures constitue généralement le mode principal de fissuration en fatigue mode I dans les homopolymères vitreux. Ces craquelures sont de la même nature que celles observées en chargement statique (*cf.* sect. I.5). Cependant, la surface de rupture de ces polymères en fatigue montre la formation successive de craquelures uniques en bandes dont l'espacement correspond à plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de cycles de fatigue. Ces bandes sont désignées par bandes de propagation discontinues ou DGB (pour *discontinuous growth bands* en anglais) et ont été initialement identifiées par Elinck, Bauwens et Homès (1971). Un exemple de ces bandes est présenté à la figure 1.2.



Figure 1.2. Exemple de DGB observées dans le PS. Direction de propagation de gauche à droite.

La formation des craquelures associées aux DGB est liée à l'initiation, la croissance et la coalescence de microvides causées par le désenchevêtrement des macromolécules et dont la présence permet la formation de fibrilles principalement selon la contrainte de tension. L'initiation des craquelures en fatigue a été observée par microscopie électronique à transmission (MET) ainsi que par diffraction des rayons X à faible angle d'émergence ou SAXS (pour *small angle X-ray spectroscopy* en anglais) dans différents polymères,

notamment le PS et le PC (Hristov, Yee, Xie et Gidley, 1994; Kramer, 1983; Kusenko et Tamuzs, 1981; Li, Hristov, Yee et Gidley, 1995; Liu, Yee et Gidley, 1992) dans lesquels des microvides d'une taille d'environ 60 nm selon la contrainte de tension et d'environ 150-200 nm perpendiculairement à cette contrainte ont été observés. De plus, d'autres travaux (Hristov, Yee et Gidley, 1994; Hristov, Yee, Xie et Gidley, 1994) ont permis de détecter des microvides dont la taille est inférieure ou égale à 2 nm après quelques cycles de fatigue. Ces microvides semblent correspondre à l'étape initiale de formation des craquelures en fatigue nommée étape protocraquelure. Ces microvides coalescent au cours de la déformation en fatigue pour former les microvides stables observés au MET. Comme dans le cas des craquelures en chargement statique, la formation de craquelures en fatigue s'accompagne donc d'un gain de volume.

Des patrons de diffraction obtenus par SAXS dans le PS à différents moments dans un cycle de fatigue et pour différents nombres de cycles (Brown, Kramer et Bubeck, 1987; *ibid.*, 1988; Mills, Kramer et Brown, 1985) mettent en évidence la formation des fibrilles principales selon la contrainte de tension et de fibrilles transversales en moyenne perpendiculaires à cette contrainte. Dans un cycle de fatigue donné, ces patrons de diffraction montrent une distribution d'orientation des fibrilles principales très étroite à $\sigma = \sigma_{max}$ et une distribution d'orientation beaucoup plus large des fibrilles transversales à $\sigma = \sigma_{min}$ révélant une forte désorientation. De plus, l'intensité de ces patrons est réduite à $\sigma = \sigma_{min}$. Or l'intensité des patrons de diffraction est proportionnelle au volume de matière dans la zone considérée (Brown, Kramer et Bubeck, 1987), soit la région de formation des craquelures. Étant donné que la contrainte nominale S est légèrement supérieure à R_C lors de la formation d'une craquelure stable (*cf.* sect. I.5), la contrainte que subit la craquelure lorsque S redevient nulle est négative, indiquant une contrainte de compression. Cette contrainte de compression exercée à σ_{min} provoque le flambage des

fibrilles, ce qui explique leur désorientation marquée. En supposant que la quantité de matériau dans la craquelure est constante lors de la portion du cycle à contrainte décroissante, un diamètre moyen de 6.3 nm à σ_{max} et de 7.7 nm à σ_{min} après 10 cycles ont été déterminés dans le PS (Mills, Kramer et Brown, 1985). Ce diamètre des fibrilles à σ_{max} dans une craquelure en début de formation est similaire à celui des fibrilles dans une craquelure en chargement statique (Beahan, Bevis et Hull, 1975; Dettenmaier et Kausch, 1980). Cependant, Mills, Kramer et Brown (1985) soutiennent que, en ne considérant qu'un effet de relaxation des fibrilles à σ_{min}, donc une déformation complètement réversible, ce diamètre moyen ne devrait pas dépassé 7.0 nm. À l'effet de relaxation des fibrilles s'ajoute donc probablement un effet de flambage qui explique, d'une part, l'augmentation supplémentaire du diamètre apparent des fibrilles et, d'autre part, l'élargissement des patrons de diffraction à σ_{min}. Cet effet de flambage est corroboré par la forme des boucles d'hystérisis observées, entre autres, par Sauer et Chen (1983) lors de la formation des DGB en fatigue dans le HIPS. La figure 1.3 montre ces boucles d'hystérisis pour une amplitude $\Delta\sigma/2$ = 17.2 MPa au 1er, 7e, 11e et 17e cycle pour une fréquence de 0.02 Hz ainsi qu'au 1er, 100e, 210e et 268e cycle pour une fréquence de 0.2 Hz.

La figure 1.3 montrent la formation des craquelures en fatigue en cinq étapes. L'étape 0-1 de la boucle d'hystérisis correspondant respectivement au 17e et au 268e cycle de fatigue à 0.02 et 0.2 Hz illustre le comportement élastique des fibrilles lors de la portion du cycle à contrainte croissante. L'étape 1-2 correspond à la période d'allongement des fibrilles par écoulement de la zone active à l'interface craquelure-matrice à contrainte constante (*cf.* sect. I.5). L'importance relative de cette étape semble dépendre de la fréquence d'essai (Mills, Kramer et Brown, 1985) comme le montre la figure 1.3. En effet, Sauer et Chen (1983) ont observé qu'à mesure que la fréquence diminue, l'importance de la région 1-2

augmente. Cette observation est probablement reliée au fait que le temps alloué à la déformation des fibrilles augmente avec une diminution de la fréquence. À contrainte constante, l'allongement des fibrilles n'est pas instantané en raison de leur comportement viscoélastique alors que l'interface craquelure-matrice a fortement tendance à s'écouler, ce qui provoque un effet semblable à un durcissement des fibrilles. La déformation est donc concentrée à l'interface craquelure-matrice, ce qui y favorise l'écoulement. L'étape 2-3 correspond à la déformation plastique des fibrilles accompagnée d'un durcissement. Cette étape est semblable au durcissement observé après la portion élastique de la courbe de traction d'un polymère (*cf.* sect. I.4). L'étape 3-4 correspond à la relaxation réversible des fibrilles. Finalement, les étapes 4-5 et 5-0 correspondent probablement à un effet de flambage des fibrilles et à un effet semblable à la fermeture en fond de fissure (Elber, 1971) dû à la contrainte locale de compression, respectivement.

La différence considérable entre la surface de la portion des boucles en tension et en compression lorsque les craquelures sont formées confirme que les craquelures ne sont formées qu'en tension. De plus, l'aspect des boucles d'hystérisis illustrées à la figure 1.3 est très semblable à l'aspect de la courbe $\sigma-\varepsilon$ d'une craquelure lors d'un essais de traction obtenue par Kambour et Kopps (1974) ainsi que par Hoare et Hull (1972). En outre, des essais de fatigue en compression répétée (rapport de charge $R > 1$) réalisés par Pruitt, Hermann et Suresh (1992) et Pruitt et Suresh (1994) dans des éprouvettes CT (pour *compact tension* en anglais; *cf.* ASTM E-647) de PC, de PS et de HDPE ont montré que la formation de craquelures est observée dans la région de contraintes résiduelles de tension causée par l'entaille mécanique de l'éprouvette. Lorsque les craquelures atteignent la zone de contrainte de compression, leur propagation est stoppée puisque la formation de craquelures n'est pas observée en compression.

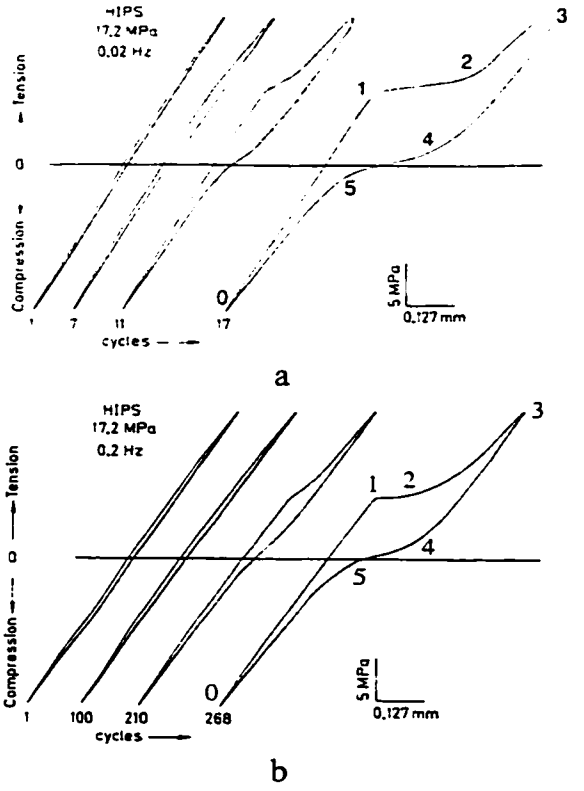


Figure 1.3. Évolution des boucles d'hystérisis dans le HIPS en fatigue ($\Delta\sigma/2$ = 17.2 MPa) montrant la formation de DGB dès a) le 7e cycle à 0.02 Hz et b) le 210e cycle à 0.2 Hz. (Sauer et Chen, 1983).

Les patrons de diffraction obtenus par SAXS à σ_{max} pour un nombre croissant de cycles de fatigue (Brown, Kramer et Bubeck, 1987) montrent que le volume de polymère dans les craquelures augmente peu avec le nombre de cycles alors que le diamètre des fibrilles augmente quant à lui de façon marquée. En effet, de 1 à 250 cycles, le volume de polymère dans la craquelure varie peu, alors que le diamètre des fibrilles passe d'environ 6.5 à 13.5 nm. Cette augmentation du diamètre des fibrilles implique deux mécanismes, soit l'écoulement de la matrice dans les fibrilles, tel que présenté précédemment, ou soit la coalescence des fibrilles. En effet, l'augmentation de la taille des microvides au cours de la croissance d'une craquelure observée par différents auteurs (Hristov, Yee, Xie et Gidley,

1994; Kramer, 1983; Kusenko et Tamuzs, 1981; Li, Hristov, Yee et Gidley, 1995; Liu, Yee et Gidley, 1992) indique que même si le diamètre des fibrilles augmente, leur espacement augmente également. Cette coalescence implique une mobilité moléculaire dans les fibrilles nettement supérieure à celle du polymère dans la matrice. Quant au flambage des fibrilles, des patrons de diffraction obtenus au cours de cycles successifs à σ_{max} constant mais à σ_{min} variable (Brown, Kramer et Bubeck, 1988) montrent que pour $R > 0.5$, la désorientation des fibrilles n'est pas observée. L'hypothèse que le flambage peut mener à un effet de fermeture est donc justifiée. Pour $R < 0.5$, la durée de vie de la DGB varie peu même si $\Delta\sigma$ diminue de façon importante car

$$\Delta\sigma_{effectif} = \sigma_{max} - \sigma_{flambage} \qquad (1.9)$$

où $\sigma_{flambage} > \sigma_{min}$, et non σ_{max}-σ_{min}.

Il a été observé (Liu, Yee et Gidley, 1992; Pruitt, Hermann et Suresh, 1992; Takemori, 1990) qu'un polymère, soumis à un chargement cyclique ne produisant ni DGB, ni craquelure et dont les propriétés en traction sont similaires avant et après ce chargement cyclique, présente une réduction de ténacité proportionnelle à l'amplitude de contrainte cyclique imposée. Or, cette réduction de ténacité présente certaines similitudes avec un effet de vieillissement (pour *physical aging* en anglais) semblable à l'effet d'un recuit de détente consistant à chauffer un polymère à une température inférieure mais relativement près de la température de transition vitreuse (T_g) pour une certaine durée dans le but de relaxer les zones de contraintes résiduelles produites lors de son élaboration. L'entropie, l'enthalpie (réorganisation de basse énergie) ainsi que la fraction du volume libre du polymère sont ainsi réduites. Par conséquent, la mobilité moléculaire y est considérablement réduite, ce qui contribue à augmenter la limite d'écoulement (c'est-à-dire par cisaillement) et par le fait même favorise la formation des craquelures (*cf.* sect. I.5). Le

vieillissement contribue donc au comportement fragile des polymères. Étant donné la fragilité accrue des polymères après l'imposition d'un nombre significatif de cycles de fatigue, Liu, Yee et Gidley (1992) ont proposé un phénomène de vieillissement activé par la fatigue (en anglais: *fatigue aging*).

Cependant, la formation des protocraquelures observées en fatigue implique une augmentation de l'entropie ainsi que du volume libre et non le contraire. La réduction de ténacité après un chargement cyclique ne peut donc être pas attribuée à une réduction de mobilité moléculaire dans la protocraquelure. Le concept de vieillissement en fatigue doit être rejeté. De plus, des mesures de masse moléculaire moyenne et de distribution de masse moléculaire par GPC (pour *gel permeation chromatography* en anglais) publiées par Li, Hristov, Yee et Gidley (1995) n'ont permis de révéler aucune variation significative de la distribution de masse moléculaire, indiquant que le mécanisme de rupture de chaînes n'est pas responsable de cette réduction de ténacité en fatigue. Au contraire, les observations par différentes techniques spectroscopiques (SAXS, MET ou microscopie électronique à transmission, etc.: Li, Hristov, Yee et Gidley, 1995; Hristov, Yee et Gidley, 1994; Hristov, Yee, Xie et Gidley, 1994) dans le PC suggèrent une localisation de la déformation aux noeuds d'enchevêtrements du réseau macromoléculaire par glissement des segments de chaînes. Cette déformation cause éventuellement la formation de microvides (*cf.* paragr. I.5.1) ou de protocraquelures dans le cas présent. Il semble donc que cette localisation de la déformation soit responsable de la réduction de ténacité après la fatigue. De plus, la mobilité moléculaire accrue dans les fibrilles (donc à un stade plus avancé de déformation que le stade de protocraquelure) nécessaire à la croissance des microvides observée dans une craquelure formée en fatigue est consistant avec le mécanisme de glissement des segments de chaînes.

Bien que la fissuration ait généralement lieu par formation de craquelures, une certaine partie de la déformation peut être accumulée en cisaillement. C'est le cas notamment dans le PC, le PEC, le PEI, l'ABS, le PMMA et le SAN (Sauer et Hara, 1990). Comme en chargement statique (*cf.* sect. I.5), la densité d'enchevêtrements constitue le paramètre déterminant le mode de déformation en fatigue. Dans le cas où une déformation par cisaillement est favorisée, les boucles d'hystérisis en fatigue montrent une augmentation symétrique de leur surface en tension et en compression en fonction du nombre de cycles de fatigue tant que ne survient la formation de craquelures (Sauer et Chen, 1983). La formation de bandes de cisaillement diffuses permet d'absorber une quantité importante d'énergie, comme le montrent les boucles d'hystérisis lors d'une déformation par cisaillement. De plus, dans le cas où un mode mixte de déformation est observé, la déformation par cisaillement contribue à retarder la formation des craquelures (*cf.* paragr. I.5.4) et ainsi à augmenter la durée de vie en fatigue.

Un tel mode mixte de fissuration en fatigue a été observé par Takemori (1990) dans certains polymères vitreux semi-ductiles (par exemple: PC). Le cas échéant, la zone plastique en avant du fond de fissure de fatigue rappelle la forme de la lettre grecque epsilon (ε) si bien qu'elle est désignée par fissuration par zones plastiques en epsilon. Cette zone plastique en epsilon correspond à la formation d'une craquelure simultanément accompagnée par la formation, de part et d'autre (± 45°) du plan de craquelure, d'une bande de cisaillement localisé. Ce type de zone plastique ne doit donc pas être confondu avec le cas d'une craquelure initiée par l'intersection de deux bandes de cisaillement (*cf.* paragr. I.5.4). Ces zones plastiques en epsilon sont associées à une fissure dont la longueur est inférieure à la longueur critique nécessaire à un état de déformation plane (Lankford, 1982; Miller, 1982; Suresh et Ritchie, 1984; Taylor et Knott, 1981). Dans ce cas, la craquelure formée en fond de fissure tend vers un état de contrainte plane, ou du moins pour lequel la différence entre

la contrainte principale maximale et la contrainte principale minimale est maximisée, ce qui favorise une déformation sur le plan de cisaillement. La présence des bandes de cisaillement permet de relaxer les contraintes dans la zone plastique et, ainsi, limiter la croissance de la craquelure. En résumé, les zones plastiques en epsilon sont associées à un effet de fissure courte qui se perpétue tant que la formation des craquelures peut se poursuivre. Ce type de fissuration produit sur la surface de rupture une morphologie en bandes dont l'aspect rappelle la forme d'une coquillage (en anglais: *clam-shell*). Le lecteur est référé aux travaux de Takemori *et al.* (Matsumoto et Takemori, 1983; *ibid.*, 1985; Takemori, 1982; *ibid.*, 1990; Takemori et Kambour, 1981; Takemori, Kambour et Matsumoto, 1983; Takemori et Matsumoto, 1982) pour une revue complète des phénomènes de cisaillement en fatigue ainsi que la compétition entre la formation des craquelures et la fissuration en cisaillement au cours de la fatigue.

1.4 Fissuration en fatigue des mélanges polymères à matrice vitreuse

Les mécanismes d'initiation des craquelures ainsi que des bandes de cisaillement dans les mélanges polymères sont les mêmes que ceux observés en chargement statique (*cf.* sect. I.5). Cependant, bien qu'une déformation par cisaillement puisse permettre d'absorber une partie importante d'énergie lors de la déformation, la rupture en fatigue a généralement lieu par formation de craquelures dans les mélanges à matrice vitreuse (Manson et Hertzberg, 1973; Hertzberg et Manson, 1980; Sauer et Chen, 1983) lorsque l'échauffement cyclique est négligeable, donc pas en rupture thermique.

La présence des particules caoutchoutiques introduit dans la microstructure des polymères vitreux des zones de concentration de contrainte qui constituent des sites d'initiation de la fissuration en fatigue (*cf.* sect. I.5). En effet, comme le montrent les courbes S-N du PMMA, du PS, du SAN, du HIPS, du HIPS/PPO, du PMMA-choc et de l'ABS

(Beardmore et Rabinowitz, 1974; Bucknall et Stevens, 1980; Bucknall et Marchetti, 1983; Hull, 1970; Sauer et Chen, 1983), la présence de ces particules engendre une réduction de la limite d'endurance ainsi que du nombre de cycles à la rupture à $\Delta\sigma$ donné. Le tableau 1.1 résume l'incidence des particules caoutchoutiques dans une matrice de PS sur le nombre de cycles à l'initiation des craquelures N_{ci} et le nombre de cycles à la rupture N_f selon l'amplitude de contrainte en chargement alterné à 21 Hz (Sauer et Chen, 1983). Ce tableau révèle que l'introduction de particules caoutchoutiques réduit la durée de vie en fatigue et qu'elle favorise l'initiation de craquelures. De plus, il montre qu'une augmentation de l'amplitude de contrainte réduit à la fois la durée de vie totale et la période d'initiation des craquelures. La présence des particules caoutchoutiques permet néanmoins d'augmenter la portion relative de la vie en propagation par rapport à la durée de vie totale.

Tableau 1.1. Période d'initiation de craquelures (N_{ci}), durée de vie à la rupture (N_f) et rapport N_{ci}/N_f pour différentes amplitudes de contrainte imposées $\Delta\sigma$ en chargement alterné à une fréquence de 21 Hz dans le PS et le HIPS.

Matériau	$\Delta\sigma$ (MPa)	N_{ci} (cycle)	N_f (cycle)	N_{ci}/N_f
PS	13.8	42 200	62 800	0.67
	20.2	2030	9150	0.23
HIPS	13.8	1150	2030	0.57
	17.2	10	183	0.05
	20.7	1	23	0.04

En outre, l'aspect des surfaces de rupture du polymère homogène et du mélange-choc correspondant dans des conditions mécaniques similaires est nettement différent puisque l'introduction de particules caoutchoutiques dans une matrice vitreuse y engendre la

formation de craquelures multiples. La figure 1.4 montre la surface de rupture du PS auquel 15% de HDPE a été ajouté. L'aspect rugueux de cette surface obtenue dans les mêmes conditions mécaniques que celle présentée à la figure 1.2 est associé à la formation de craquelures multiples initiées aux particules caoutchoutiques.

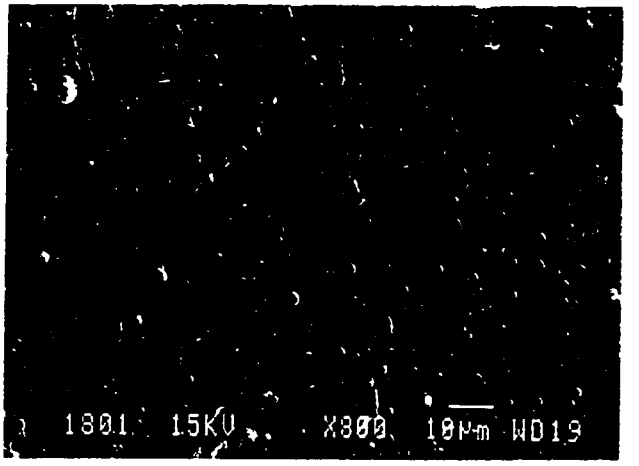


Figure 1.4. DGB typiques observées dans un mélange 85/15 PS/HDPE à faible ΔK (≈ 0.2 MPa$\sqrt{m}$). Direction de propagation de haut en bas.

Dans le cas où l'échauffement cyclique (*cf.* sect. I.3) est négligeable, la durée de vie en fatigue semble également être influencée par la fréquence d'essai. En effet, la durée de vie en fatigue d'éprouvettes lisses de PS et de HIPS augmente linéairement avec la fréquence d'essai sur une échelle log-log (Sauer et Chen, 1983). Étant donné que la formation des craquelures est reliée à une réorientation par désenchevêtrement de la structure moléculaire du polymère, lorsque la fréquence est élevée, le temps alloué pour cette réorientation est faible, ce qui défavorise le désenchevêtrement et la formation de craquelures. De plus, une augmentation de la fréquence réduit l'importance de l'étape 1-2 observée sur les boucles d'hystérisis d'un HIPS en fatigue (fig. 1.3), ce qui a une incidence non négligeable sur l'écoulement de la matrice dans les fibrilles responsable de la croissance des craquelures.

La morphologie des mélanges-chocs semblent également comporter une influence sur la durée de vie en fatigue. Cet effet est illustré par le HIPS et le MIPS dont la taille des particules de PB est d'environ 2.5-3 μm et 1 μm, respectivement, et la teneur en PB est de 35 et 17.5% (poids) respectivement (Sauer, Trent et Chen, 1989). En effet, des essais de fatigue d'éprouvettes lisses de PS, de MIPS et de HIPS montrent que la durée de vie diminue avec la teneur en particules de deuxième phase et ce, sans gain significatif de température. Étant donné que le nombre de particules caoutchoutiques est environ 10 fois plus faible dans le HIPS que dans le MIPS (*cf.* paragr. 1.1.1; Sauer, Trent et Chen, 1989), cette diminution de la durée de vie n'est pas associée au nombre de particules constituant des zones de concentration de contrainte, mais plutôt à l'importance de la concentration de contrainte. L'importance d'une concentration de contrainte associée à une particule étant proportionnelle à son diamètre (*cf.* paragr. 1.1.1; Goodier, 1933), le mélange-choc contenant les particules les plus grosses, soit le HIPS, montre la réduction de la période d'initiation des craquelures ainsi que de la durée de vie la plus marquée.

1.5 Propagation des fissures de fatigue dans les homopolymères

Le domaine de la propagation d'une fissure de fatigue, ou fatigue-propagation, tire son intérêt du fait que les pièces en service se brisant en fatigue contiennent habituellement des défauts de surface et/ou internes dès le début de leur utilisation qui constituent des sites extrinsèques d'initiation de fissures. Dans ce cas, les durées de vie d'éprouvettes lisses et libres de défauts tirées des courbes S-N ne permettent pas de prévoir celles de pièces réellement utilisées, puisque la période d'initiation y est beaucoup plus faible. Les critères de conception et d'inspection de telles pièces sont donc dans la majorité des cas basés sur l'extrapolation des résultats tirés de la fatigue-propagation.

La propagation d'une fissure de fatigue présente trois régimes, comme l'illustre la figure 1.5 sur un graphique log da/dN - log ΔK, soit le régime du seuil de propagation (I), le régime de Paris (II) et le régime de rupture rapide (III). Le régime du seuil de propagation est généralement défini comme le régime de propagation dont le taux est inférieur à environ 10^{-7} mm/cycle pour lequel un seuil ΔK_S est défini. Le deuxième régime est le régime linéaire de propagation ou régime de Paris (Paris et Erdogan, 1963) généralement décrit par

$$\frac{da}{dN} = C \cdot \Delta K^n \tag{1.10}$$

où C est une constante et n est la pente dans la région de Paris sur un graphique log da/dN - log ΔK. Ce régime correspond aux vitesses de propagation intermédiaires, soit typiquement de 10^{-6} à 10^{-3} mm/cycle. De plus, le régime de Paris constitue une partie importante de la durée de vie des pièces en service si les défauts que contiennent ces pièces satisfont aux critères du seuil. Finalement, le régime de rupture rapide correspond aux derniers cycles de fatigue pour lesquels la longueur de fissure, dans les conditions mécaniques qu'elle subit, est près de la longueur critique pour laquelle la rupture en chargement statique est observée. Dans ce cas, K_{max} est près de K_{Ic}, la rupture peut donc survenir. Le lecteur est référé, entre autres, à la monographie de Broek (1982) pour une description complète de la LEFM en fatigue.

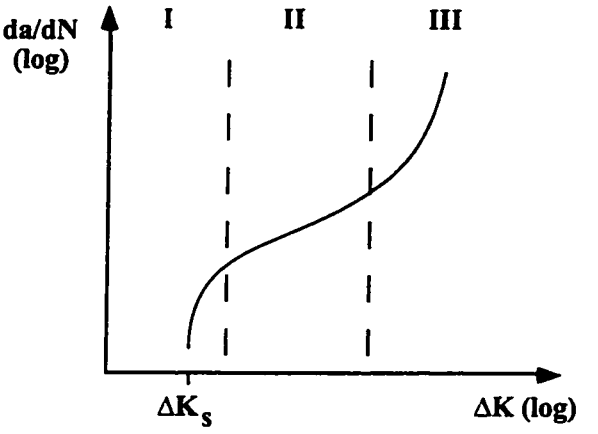


Figure 1.5. Représentation schématique de la courbe de fatigue-propagation log da/dN - log ΔK montrant le régime du seuil de propagation (I), le régime de Paris (II) et le régime de rupture rapide (III).

1.5.1 Modèle de l'enveloppe de fissure

Comme la fissuration en fatigue des polymères est presque toujours précédée par la formation de craquelures (Manson et Hertzberg, 1973; Hertzberg et Manson, 1980), un modèle proposé pour décrire le taux de propagation en fatigue doit tenir compte leur formation. En fait, au moins deux paramètres doivent être considérés, soit la longueur de fissure dans les conditions mécaniques imposées, constituant le paramètre classique sur lequel sont basées toutes les théories décrivant la propagation d'une fissure de fatigue, et l'évolution de la zone déformée autour de la fissure dans les polymères. Le modèle de l'enveloppe de fissure de fatigue ou modèle FCL (en anglais: *fatigue crack layer*) a été proposé (Botsis, Chudnovsky et Moet, 1987; *ibid.*, 1987*bis*; Chudnovsky et Moet, 1982) pour décrire la propagation des fissures de fatigue dans les polymères vitreux. Ce modèle est basé sur les observations suivantes:

- une zone de craquelures multiples nommée zone active (à ne pas confondre avec la zone active décrivant l'interface craquelure-matrice) est observée en avant de la fissure de fatigue et précède sa propagation;

- la taille de la zone active ainsi que la distribution des craquelures dans cette zone correspond à celle prévue par Dugdale (1960);

- la taille de la zone active ainsi que la densité de craquelures dans cette zone dépendent des conditions mécaniques d'essai;

- l'énergie nécessaire pour la formation des craquelures dans la zone active est plusieurs ordres de grandeur supérieure à l'énergie associée à la propagation de la fissure dans la zone active.

Il est donc considéré dans le modèle FCL que la propagation d'une fissure de fatigue dans les polymères est contrôlée par la formation et le déplacement de la zone active en avant de cette dernière. Ce modèle s'applique à la période de propagation discontinue associée à la formation des DGB. Une expression pour le taux de propagation da/dN d'une fissure en fatigue basée sur le modèle FCL (Chudnovsky et Moet, 1982) est donnée par

$$\frac{da}{dN} = \frac{\delta \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{S}{R_c}\right)^2 s^2 - \frac{EQ}{\pi S^2}}{\frac{w(s)}{w_c} s_c - s} \qquad (1.11)$$

où δ est l'angle de perte, s est la taille de la zone plastique donnée par Dugdale, E est le module d'élasticité, Q est la portion d'énergie dissipée en chaleur, w(s) est la largeur de la zone active, w_c et s_c sont la largeur critique et la longueur critique de la zone active, respectivement. En prenant K donné (Broek, 1982) par

$$K^2 = \sigma^2 \pi s \qquad (1.12)$$

un accord entre le taux de propagation de la fissure de fatigue prévu par le modèle FCL (éq. 1.11 et 1.12) et les taux de propagation mesurés expérimentalement est obtenu (Chudnovsky et Moet, 1982).

Cependant, cette expression est basée sur des observations morphologiques de la zone active au cours du chargement cyclique. Or, il a été démontré depuis la proposition de ce modèle que la taille des DGB observées notamment dans le PS et le PC (Botsis, Chudnovsky et Moet, 1987) ainsi que le PP (Chudnovsky, Moet, Bankart et Takemori, 1983) ne correspond pas toujours à la taille de la zone plastique de Dugdale donnée par

$$r_p = \frac{\pi}{8}\left(\frac{K_{max}}{R_{e0.2}}\right)^2 = \frac{\pi}{8}\frac{EG_I}{R_{e0.2}^2} \qquad (1.13)$$

où K_{max} est le facteur d'intensité de contrainte maximal et G_I est le taux de dissipation d'énergie élastique en mode I. Par contre, la densité de craquelures dans la zone active semble très bien correspondre au taux de dissipation d'énergie élastique critique G_{Ic} lors de la rupture en fatigue (Botsis, Chudnovsky et Moet, 1987; *ibid.*, 1987*bis*). Cette observation a permis de proposer l'expression semi-empirique suivante pour da/dN basée sur l'énergie γ^*, propre à chaque polymère, nécessaire pour transformer le polymère non déformé de la matrice en craquelures

$$\frac{da}{dN} = \frac{\beta s_a G_I}{G_{Ic}\left(\frac{w}{w_c} - \frac{G_I}{G_{Ic}}\right)} \qquad (1.14)$$

où β est un coefficient phénoménologique semblable à un coefficient de rendement mécanique basé sur γ^* et s_a est la longueur de la zone active. Le terme dénominateur souligne l'importance de la déformation dans la zone active. Un bon accord entre da/dN mesuré et da/dN estimé au moyen de l'équation 1.14 a été obtenu pour le PS (Botsis, Chudnovsky et Moet, 1987*bis*; Botsis, 1987) et le HDPE (Kasakevich, Moet et

Chudnovsky, 1990; Sehanobish, Moet et Chudnovsky, 1987), ce qui appuie l'hypothèse que la formation des craquelures a lieu par écoulement de la matrice dans les fibrilles (*cf.* sect. I.5). De plus, une expression basée sur la morphologie de la zone active est proposée (Botsis et Gregory, 1989) pour G_{Ic}

$$G_{Ic} = \frac{\pi l_c \left(P_c f(l_c/w)\right)^2}{A^2 E} \tag{1.15}$$

où l_c est la longueur critique de la fissure à la rupture, P_c est la force critique à la rupture, $f(l_c/w)$ est un facteur de correction relatif à la géométrie de l'éprouvette (Tada, Paris et Irwin, 1975) et A est la section de l'éprouvette. Cette équation montre un bon accord avec les taux de dissipation d'énergie élastique critique G_{Ic} mesurés pour le PS (Botsis, Chudnovsky et Moet, 1987). Cependant, dans toutes ses expressions, le modèle FCL comprend un paramètre empirique, dont la valeur n'a pas de signification physique, ce qui en limite l'intérêt.

1.5.2 Fatigue-propagation des homopolymères

Les courbes log da/dN - log ΔK, obtenues pour une variété d'homopolymères amorphes et semi-cristallins (Hertzberg et Manson, 1980), montrent que les taux de propagation y sont élevés et les facteurs d'intensité de contrainte faibles par rapport aux métaux en général. La pente dans le domaine de Paris est généralement plus élevée dans les polymères, variant de 4 à 20, que dans les métaux, en général d'environ 2 (Hertzberg, Skibo et Manson, 1979). De plus, outre les conditions mécaniques d'essai (R, ΔK, K_{max}, K_{min}, etc.), le comportement en fatigue-propagation des polymères est influencé par la fréquence d'essai, la température absolue et relative (T/T_g), la structure moléculaire du polymère, etc.

1.5.2.1 Effet de fréquence

Étant donné que la déformation est confinée en fond de fissure au cours d'un essai de fatigue-propagation, l'échauffement cyclique généralisé de l'éprouvette testée n'est généralement pas observé, au contraire des essais de durée de vie sur des éprouvettes lisses (*cf.* annexe I). Néanmoins, un effet de fréquence y a été observé en fatigue-propagation (Elinck, Bauwens et Homès, 1971; Manson et Hertzberg, 1973; Hertzberg et Manson, 1980; Radon, 1973). Dans le cas du PS, du PMMA et du PVC par exemple, les taux de propagation en fatigue diminuent à mesure que la fréquence augmente. Dans d'autres polymères comme le PC, le PSF, le Nylon 66 et le PVDF, les taux de propagation ne sont cependant pas influencés par la fréquence d'essai.

Un facteur de sensibilité de fréquence ou FSF, défini comme le multiple du changement de taux de propagation par décade de fréquence, a été proposé par Hertzberg, Manson et Skibo (1975) pour évaluer l'effet de fréquence. Le tableau 1.2 montre le FSF pour différents polymères. Il semble que les polymères dont le FSF > 1 montrent également une forte tendance à la formation de craquelures en chargement statique (par exemple: PMMA, PS, PPO/HIPS, PVC), alors que ceux dont le FSF $\approx$ 1 sont en général plus résistants à ce mode de déformation (par exemple: PC, PSF, Nylon 66, PVDF). Cependant, la fissuration en fatigue a lieu dans presque tous les cas par formation de craquelures. De plus, cet effet de fréquence ne semble pas être associé à une modification des propriétés mécaniques des polymères en fonction du taux de déformation ou de la fréquence, car ces polymères sensibles à la fréquence sont généralement vitreux et rigides. Or, le seuil d'écoulement des polymères vitreux varie peu en fonction de la vitesse de déformation (Haward, 1973; Ward, 1979). Il n'en reste pas moins qu'une variation de la fréquence influence la durée d'application de la force. À l'effet de variation du taux de déformation

s'ajoute donc un effet potentiel de fluage. Toutefois, cet effet de fluage est généralement négligé.

Tableau 1.2. Facteur de sensibilité de fréquence FSF pour différents polymères (Hertzberg et Manson, 1980).

Matériau	FSF	Matériau	FSF
PMMA	2.5-3.3	PC	1
PS	2.3	PSF	1
PPO/HIPS	2	Nylon 66	1
PVC	1.8	PVDF	1
XPS	1-1.5		

En outre, l'effet de fréquence dans le cas du PMMA testé à température ambiante n'est pas clair puisque certains travaux (Döll, Könczöl et Schinker, 1983; Schirrer, 1990) montrent des taux de propagation en fatigue identiques pour quatre fréquences différentes variant de 0.4 à 50 Hz (FSF = 1). Toutefois, à partir d'une fréquence de 100 Hz, un échauffement cyclique important, causant une augmentation des taux de propagation à ΔK donné, est rapporté dans le PMMA testé à température ambiante. Pour des fréquences de 0.1 à 20 Hz, Hertzberg et Manson (1980) ont tout de même obtenu pour le PMMA un FSF considérablement différent d'environ 2.9 à température ambiante. Certaines contradictions subsistent donc encore quant à l'effet de fréquence en fatigue-propagation.

Hertzberg, Manson *et al.* (Hertzberg, Manson et Skibo, 1975; Hertzberg, Manson et Skibo, 1978; Hertzberg, Skibo et Manson, 1979; Manson, Hertzberg, Kim et Skibo, 1975; Skibo, Hertzberg et Manson, 1977) ont observé que les polymères sensibles à la fréquence montrent une valeur de tan δ élevée généralement associée à la transition viscoélastique

secondaire β (*cf.* sect. I.3) dans les conditions d'essai. De plus, ces auteurs ont observé que, peu importe le FSF d'un polymère donné à la température ambiante, lorsque la température d'essai correspond à la température de transition β ($T - T\beta \approx 0$), le FSF est maximal. Comme la quantité d'énergie dissipée en chaleur est proportionnelle à tan δ et que tan δ présente un maximum aux différentes transitions viscoélastiques (*cf.* sect. I.3), ces auteurs ont proposé que l'effet de fréquence est relié à un effet d'échauffement. Dans le cas où une fissure est présente et la déformation est localisée dans le fond de fissure, cet échauffement ne survient que dans la région déformée. Il est donc proposé que la chaleur dissipée puisse y causer une hausse de température, ce qui entraîne une diminution du seuil d'écoulement, une augmentation de la déformation et, par conséquent, un émoussement supplémentaire du fond de fissure. Cet émoussement réduit le facteur d'intensité de contrainte réel que subit le fond de fissure, d'une façon semblable à un effet de fermeture induite par déformation plastique observé dans les métaux (Elber, 1971), ce qui explique la réduction du taux de propagation en fatigue à fréquence élevée.

À température ambiante, une hausse de température d'environ 20°C a été observée dans le PVC et le PMMA à 11 Hz par spectroscopie infrarouge (Attermo et Östberg, 1971) ainsi qu'une hausse de 100°C dans le Nylon 66 à 30 Hz au moyen de thermocouples (Hahn, Hertzberg, Manson et Sperling, 1986; Hertzberg, Skibo et Manson, 1980). Dans ce dernier cas cependant, un échauffement généralisé a été observé, ce qui engendre l'effet contraire, soit une augmentation du taux de propagation avec une augmentation de la fréquence. La présence d'une transition viscoélastique importante peut donc également causer un échauffement généralisé plutôt que localisé dans la zone déformée.

Indépendamment de l'échauffement, une transition d'un mode de rupture par DGB à un mode de craquelures multiples a été observée (Takemori, Morelli et McGuire, 1989) lorsque la fréquence augmente. De plus, les taux de propagation associés à la formation de craquelures multiples sont nettement inférieurs à ceux associés aux DGB et ce, sans hausse de température significative. Un effet du temps de maintien de la charge, évoquant un effet de fluage, doit donc être considéré. De plus, le mécanisme de fibrillation, c'est-à-dire l'écoulement de la zone active dans les fibrilles, contrôlant la croissance des craquelures implique l'écoulement du polymère de la matrice à contrainte constante (fig. 1.3), ce qui suggère fortement un mécanisme de fluage. Bien qu'il ne soit pas impossible que l'échauffement localisé soit responsable de l'effet de fréquence sur le taux de propagation en fatigue, aucune étude systématique de l'effet de la fréquence sur la température en fond de fissure n'a été présentée pour les polymères dont les taux de propagation diminuent avec une augmentation de fréquence. Cette hypothèse reste donc à être vérifiée.

1.5.2.2 Effet de la température

Quant à l'effet de la température sur la propagation de fissure de fatigue, il est similaire à l'effet de la température d'essai sur les propriétés mécaniques en chargement statique (*cf.* sect. I.4). En effet, à mesure que la température augmente, la contrainte de craquelures R_c diminue et l'allongement des craquelures augmente. Dans ces conditions, Mai et Williams (1979) ont observé que le taux de propagation augmente avec la température dans le PS. Cependant, la déformation accommodée dans une craquelure diminuant avec la température, ces auteurs ont montré que la valeur de K_{max} critique diminue également avec la température. Lorsque la température est telle que la formation de craquelures en chargement statique n'est peu ou pas observée, la résistance à la propagation en fatigue devient très faible (Hahn, Hertzberg, Manson et Sperling, 1986).

1.5.2.3 Effet de la structure moléculaire

La formation des craquelures est fortement affectée par la structure moléculaire des polymères, notamment par la masse moléculaire moyenne, l'indice de polydispersité, le degré de réticulation, le taux de cristallinité, la teneur en plastifiant, etc. (*cf.* annexe I). Étant donné que la fissuration en fatigue s'effectue par formation de craquelures, ces paramètres affectent également les taux de propagation en fatigue. Par exemple, une augmentation de la masse moléculaire du PMMA (Kim, Skibo, Manson et Hertzberg, 1977), du PVC (Hertzberg et Manson, 1980; Rimnac, Hertzberg et Manson, 1981), du HDPE (Yeh et Runt, 1991) et du PET (Ramirez, Hertzberg et Manson, 1982) permet de déplacer la courbe log da/dN - log ΔK vers la droite, soit à des valeurs de ΔK plus élevées. Cet effet est similaire à celui de la masse moléculaire en chargement statique (*cf.* annexe I). De plus, la présence de chaînes de masse moléculaire élevée dans une matrice de faible masse moléculaire permet d'augmenter la stabilité des craquelures (Hertzberg et Manson, 1980). L'effet de la distribution de masse moléculaire doit donc être considéré en terme de proportion de chaînes de masse moléculaire élevée. Quant à l'effet du degré de réticulation, il est également le même qu'en chargement statique (*cf.* annexe I), c'est-à-dire qu'un degré de réticulation relativement élevé réduit considérablement la mobilité des segments de chaînes dans le polymère et, par conséquent, sa ductilité, causant ainsi le déplacement de la courbe log da/dN - log ΔK vers la gauche, soit à des valeurs de ΔK plus faibles (Hertzberg, Manson et Wu, 1973).

D'une façon semblable, la présence d'un plastifiant externe (par mélange) ou interne (par copolymérisation) permet d'augmenter la taille de la zone plastique à ΔK donné, ce qui entraîne une augmentation du taux de propagation en fatigue. Cet effet a été observé dans le PVC + 6% DOP (Skibo, Hertzberg, Manson et Kim, 1977) et le PMMA (Kim, Skibo,

Manson et Hertzberg, 1977). Finalement, le taux de propagation en fatigue est fortement influencé par le taux de cristallinité et, dans une plus faible mesure, par la taille des sphérulites, comme il a été observé dans le HDPE (Yeh et Runt, 1991) et le Nylon (Hertzberg et Manson, 1980). Étant donné que la formation de craquelures et, par conséquent, la fissuration en fatigue se produisent dans la phase amorphe (*cf.* sect. I.5), une augmentation du taux de cristallinité réduit l'importance des zones amorphes et entraîne donc un déplacement de la courbe log da/dN - log ΔK vers la droite, soit à des valeurs de ΔK plus élevées.

1.6 Aspects fractographiques des homopolymères en fatigue-propagation

L'étude des aspects fractographiques que présentent les polymères en fatigue permet une compréhension des mécanismes de fissuration et de propagation qui y ont lieu. Deux régimes de propagation respectant la LEFM (pour *linear elastic fracture mechanics* en anglais) sont généralement observés , soit le régime de DGB à faible da/dN et le régime de stries à da/dN élevé, comme il a été observé dans le PC, le PVC, le PSF, le PS, le PMMA, le LDPE, le Nylon 66, le PVDF, l'époxy (Döll et Könczöl, 1990; Elinck, Bauwens et Homès, 1971; Hertzberg et Manson, 1980; Skibo, Hertzberg, Manson et Kim, 1977), etc.

1.6.1 Bandes de propagation discontinues

Les DGB sont généralement observées dans les polymères en fatigue-propagation pour des taux de propagation faibles à moyens, soit de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4} mm/cycle, et leur taille varie typiquement de 5 à 30 µm. Le nombre de cycles nécessaires à leur formation est donc d'environ 50 à 30 000 cycles. Dès leur identification sur les faciès de fatigue, il a été proposé (Elinck, Bauwens et Homès, 1971; Kurobe et Wakashima, 1972; Manson et Hertzberg, 1973) que les DGB correspondent à des craquelures dont la taille est décrite par

Dugdale (éq. 1.13). Des mesures de la taille des DGB (s_{DGB}) selon ΔK rapportées par certains auteurs (Elinck, Bauwens et Homès, 1971; Mills et Walker, 1976; Skibo, Hertzberg et Manson, 1976; Skibo, Hertzberg, Manson et Kim, 1977) montrent s_{DGB} varie avec ΔK^2, ce qui est en accord avec le modèle de Dugdale. De plus, en posant comme hypothèse que l'équation de Dugdale estime correctement s_{DGB}, une contrainte de formation des DGB (R_{DGB}), hypothétiquement égale à celle des craquelures R_c, est déduite (Skibo, Hertzberg et Manson, 1976) de telle sorte que

$$R_{DGB} = \sqrt{\left(\frac{\pi}{8}\frac{K_{max}^2}{s_{DGB}}\right)} \qquad (1.17)$$

La valeur R_{DGB} ainsi estimée montre un bon accord avec les valeurs de R_c rapportées dans la littérature (Skibo, Hertzberg, Manson et Kim, 1977). Cependant, en prenant la taille des DGB comme la taille de la zone plastique et en imposant une loi de puissance deux, deux ajustements sont introduits dans une seule équation. Cet accord ne peut donc être considéré comme une démonstration que Dugdale prévoit correctement la taille des DGB.

Le profil des DGB a été observé dans le PVC et le PMMA par interférométrie optique (Döll et Könczöl, 1990). Ces résultats montrent que la longueur et la largeur des DGB augmentent avec ΔK d'une façon approximativement linéaire et non selon une loi de puissance deux. De plus, l'évolution du profil des DGB pour plusieurs cycles consécutifs dans le PVC montrent que la longueur initiale et l'épaisseur initiale d'une DGB représentent environ la moitié de celles de la DGB précédente. Il semble donc que la propagation de la fissure dans une DGB ne se poursuit pas jusqu'en tête de fissure, comme le suggérait initialement l'accord supposé entre Dugdale et la taille des DGB, mais qu'elle stoppe à une certaine fraction de la DGB (environ 1/2 à 2/3 de la DGB). Des résultats similaires ont été

présentés dans le PVC (Mills et Walker, 1976) et le PC (Pitman et Ward, 1980). De plus, l'épaisseur à σ_{min} $2\upsilon_o$ est constante au cours de la formation de la DGB, telle qu'observée par SAXS (Brown, Kramer et Bubeck, 1987), ce qui appuie l'hypothèse d'un flambage assisté d'un effet de fermeture (*cf.* sect. 1.3). Cependant, seule une très faible augmentation de $2\upsilon_o$ d'une DGB à la DGB suivante n'est observée, ce qui, à première vue, contredit l'hypothèse que le mécanisme de croissance des DGB est le même que celui des craquelures, soit l'écoulement de la zone active dans les fibrilles (*cf.* annexe I). La densité des craquelures étant faible en fatigue, le flambage des fibrilles ne permet probablement pas de remplir tout le volume de la craquelure à σ_{min}. Dans ce cas, l'effet de l'allongement des fibrilles par écoulement de la zone active n'est donc pas très visible sur les mesures de $2\upsilon_o$. La présence d'une zone plus déformée au centre des fibrilles (en anglais: *midrib*; *cf.* annexe I) dans les craquelures ainsi que le durcissement des fibrilles dans une DGB (fig. 1.3: région 2-3) suggèrent que le mécanisme contrôlant la croissance des craquelures est une combinaison de l'écoulement de la matrice dans les fibrilles (fibrillation) et de la déformation des fibrilles (étirement).

Un modèle pour la propagation de la fissure dans la DGB, schématisé à la figure 1.6, a été proposé par Schinker, Könczöl et Döll (1984). Ce modèle comporte 5 étapes. Lorsque l'allongement des fibrilles est presque maximal (étape 1), la contrainte de rupture des fibrilles est atteinte et la fissure se propage à travers la DGB (étape 2). La propagation de la fissure et la formation de la craquelure deviennent donc simultanées (étape 3). Lorsque la contrainte diminue (étape 4), la propagation de la fissure et la formation de la craquelure cesse et, à σ_{min}, la contrainte de compression appliquée sur la craquelure cause le flambage des fibrilles (étape 5).

La déformation des fibrilles dans la DGB tout juste après la propagation de la fissure et tout juste avant la propagation suivante de la fissure a été mesurée par Döll et Könczöl (1990) dans le PVC. Leurs résultats montrent que la déformation des fibrilles est uniforme le long de la DGB en début de formation sauf en tête de DGB où elle chute abruptement. Cependant, en fin de formation, leur déformation est uniforme sur une distance correspondant à la taille initiale de la DGB, mais elle diminue progressivement dans la nouvelle portion représentant 1/2 à 2/3 de la DGB. De plus, la déformation uniforme des fibrilles passe d'environ 150% dans la DGB en début de formation à environ 200 à 250% dans la DGB en fin de formation, ce qui appuie l'hypothèse d'un mode mixte de croissance des craquelures (fibrillation et étirement). En effet, une déformation élevée mais constante des fibrilles suggère un écoulement important de la zone active dans les fibrilles tandis que la déformation élevée mais décroissante dans la nouvelle portion de la DGB suggère un étirement des fibrilles. Cependant, étant donné que la zone initiale est la zone la plus déformée et qu'elle est, de surcroît, la zone où la propagation de fissure a lieu, l'écoulement de la zone active peut être considéré comme le mécanisme contrôlant la formation des DGB. En outre, le diamètre des fibrilles de même que la distance entre les fibrilles diminuent dans la deuxième portion de la DGB (Hertzberg et Manson, 1973), en accord avec l'hypothèse d'une coalescence importante des fibrilles au cours de leur déformation en fatigue (*cf.* sect. 1.3).

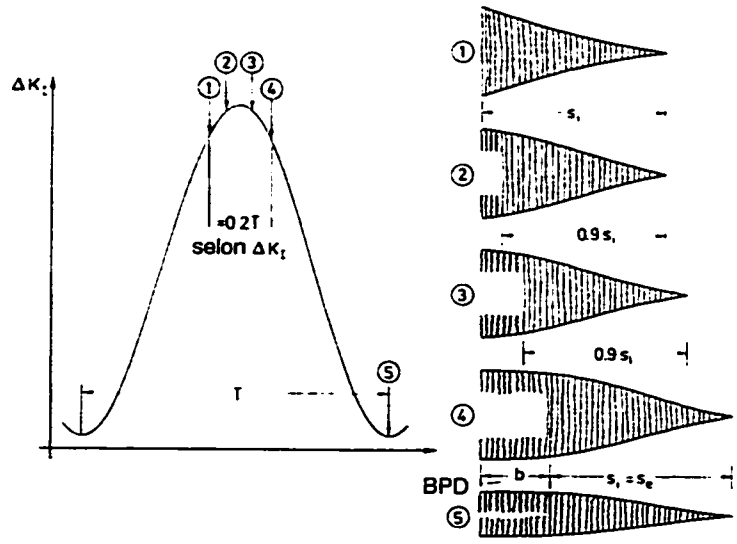


Figure 1.6. Modèle pour la propagation de la fissure dans la DGB proposé par Schinker, Könczöl et Döll (1984).

Döll et Könczöl (1990) ont montré que la taille de la craquelure augmente régulièrement avec le nombre de cycles dans le PVC + 6% DOP jusqu'à ce qu'elle atteigne N_{DGB}, le nombre de cycles à la formation de la DGB. De plus, leurs résultats montrent un très bon accord entre les mesures de longueur relative de DGB (s/s_{DGB}) en fonction du nombre de cycles relatif (N/N_{DGB}) obtenues par des techniques d'observations différentes (interférométrie optique et microscopie optique). Ces résultats diffèrent considérablement des résultats de Hertzberg, Skibo *et al.* (Hertzberg, Skibo et Manson, 1979; Rimnac, Hertzberg et Skibo, 1983; *ibid.*, 1984) montrant une cinétique de croissance des DGB selon une courbe à trois stades (progression rapide suivie d'un plateau et finalement d'une autre progression rapide) telle que souvent observée dans les mécanismes de fluage (Meyers et Chawla, 1984). Cette différence est probablement causée par une mauvaise évaluation de la durée de vie des DGB ainsi que de leur longueur de la part de Hertzberg, Skibo *et al.* puisqu'une propagation de la fissure à travers toute la craquelure, et non à travers une partie seulement, est considérée. De plus, la courbe à trois stades de la

croissance d'une craquelure en fatigue ne montrent aucun point expérimental au cours du présumé deuxième stade. Or, ce deuxième stade est supposé représenter plus de 70% de la durée de vie de la DGB si bien que plusieurs mesures expérimentales auraient dû y être recueillis. Il semble donc raisonnable de rejeter l'analogie entre une courbe de fluage à trois stades et la croissance des craquelures, ce qui confirme l'importance du mécanisme de fibrillation.

Un effet de fréquence est néanmoins observé sur la taille des DGB. En effet, à faible fréquence, la morphologie des DGB est plus nette et l'importance de la région des DGB sur la surface de rupture en fatigue-propagation augmente (Hertzberg et Manson, 1980; Skibo, Hertzberg et Manson, 1977). Cet effet de fréquence provient vraisemblablement du temps alloué à l'écoulement de la matrice dans les fibrilles. Étant donné que cet écoulement a lieu à contrainte constante (étape 1-2, fig. 1.3), plus le temps de maintien de la contrainte est long, donc plus la fréquence est faible, plus l'écoulement est important. Par conséquent, la notion de fluage de la zone active à l'interface craquelure-matrice et non pas des fibrilles doit être considérée comme l'ont proposé certains auteurs (Mills, Kramer et Brown, 1985; Moskala, 1993). Aucun mécanisme clair basé sur des observations expérimentales n'a cependant été présenté pour appuyer un tel mécanisme.

1.6.2 Stries de fatigue

Les stries de fatigue sont généralement observées dans les polymères en fatigue-propagation pour des taux de propagation moyens à élevés, soit supérieurs à environ 10^{-4} mm/cycle. La figure 1.7 présente un exemple de stries de fatigue observées dans le PS similaires aux stries de fatigue dans le PS, le PMMA, le PSF, le PC, l'époxy, le PE, le Nylon 66 et le PVDF rapportées dans la littérature (Hertzberg et Manson, 1980; Kitagawa, 1975; Skibo, Hertzberg, Manson et Kim, 1977; Tomkins et Biggs, 1969; White et Teh,

1979). Le régime des stries de fatigue est caractérisé par une propagation de la fissure continue de sorte que, comme dans le cas des stries ductiles en fatigue observées dans le régime de Paris, chaque strie correspond à un cycle. En effet, Hertzberg, Skibo et Manson (1979*bis*) ont obtenu un excellent accord entre les taux macroscopique de propagation en fatigue, donné par da/dN, et les taux microscopiques de propagation en fatigue, donné par l'espacement interstrie, dans le PMMA, le PSF, le PC, le PS et l'époxy. Cette correspondance a également été observée dans certains polymères semi-cristallins tels que le Nylon 66, le LDPE et le PVDF (Hertzberg et Manson, 1980; Tomkins et Biggs, 1969; White et Teh, 1979). De plus, Kitagawa (1975) a montré dans le PMMA que ces stries ont un profil plat dont le rapport entre l'espacement et la profondeur est typiquement de 100 pour 1. Par contre, Könczöl, Schinker et Döll (1984) ont observé dans le PVC que la formation des stries survient uniquement pendant environ 20% de la durée du cycle, soit près de σ_{max}.

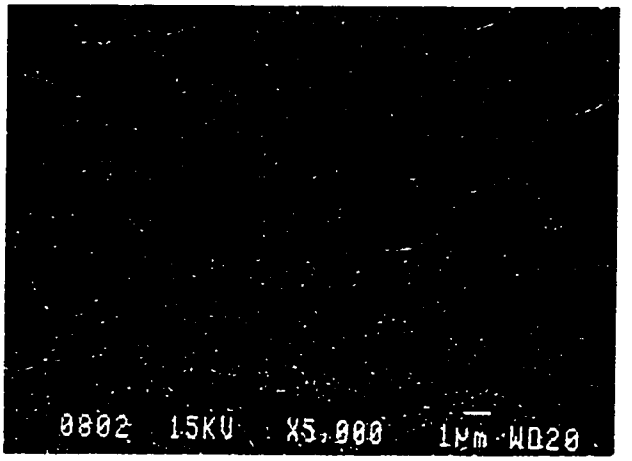


Figure 1.7. Stries de fatigue typiques observées dans le PS. Direction de propagation de haut en bas.

Le modèle de l'émoussement en fond de fissure proposé par Laird et Smith (1962) pour expliquer la formation des stries ductiles en fatigue dans les métaux a été retenu pour expliquer la formation des stries en fatigue dans les polymères (Feltner, 1967; McEvily, Boettner et Johnston, 1964). Ce modèle, illustré à la figure 1.8, est basé sur une succession d'émoussements du fond de fissure et de réinitiations du glissement sur les plans de cisaillement maximum en fond de fissure causés par la contrainte cyclique. Lorsqu'une contrainte de tension est appliquée sur une fissure (étape a, fig. 1.8), un glissement est activé sur les plans de cisaillement en tête de fissure (étape b). La fissure s'ouvre donc (étape c) pendant que le fond de fissure s'émousse en raison de la déformation plastique activée sur les plans de cisaillement, ce qui permet la propagation de la fissure. Lorsque la contrainte passe en compression (étape d), le glissement en fond de fissure est inversé et les deux faces de la fissure se referment l'une vers l'autre (étape e). Le glissement inversé cause alors une réduction de l'émoussement en fond de fissure, ce qui permet la réinitiation du glissement lorsque la contrainte repasse en tension (étape f). Ce modèle prévoit la formation de stries semblables à des dépressions séparées les unes des autres par des régions plates pouvant, dans le cas où un effet de fermeture existe, montrer des traces de frottement ou de matage. Le profil plat observé des stries appuie donc un tel mécanisme.

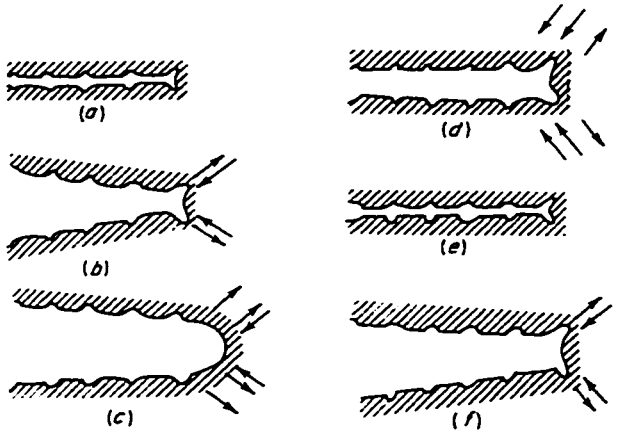


Figure 1.8. Modèle de formation de stries ductiles en fatigue proposé (Laird et Smith, 1962) basé sur l'émoussement en fond de fissure.

Cependant, des stries en dents de scie s'imbriquant les unes dans les autres de part et d'autre du plan de fissuration ont été observées dans le PMMA (Feltner, 1967). Ce type de stries rappellent les stries cristallographiques observées dans les métaux à ΔK faible, soit dans la région du seuil ou près du seuil. Ce type de stries n'est donc pas en accord avec le modèle de Laird et Smith présenté plus haut. De plus, l'espacement de ces stries n'est pas en accord avec les taux macroscopiques en fatigue. Des résultats semblables ont été présentés dans le LDPE et le Nylon 66 (Tomkins et Biggs, 1969; White et Teh, 1979) à faible ΔK. Bref, bien qu'un accord soit généralement admis dans les polymères entre l'espace interstrie et la vitesse macroscopique de propagation, leur mécanisme de formation ne semble pas être entièrement compris. De plus, il semble que des stries de fatigue aient été observées dans les DGB d'un PS (Sauer et Chen, 1983), ce qui suggère que la propagation de la fissure dans une DGB peut être discontinue plutôt que d'avoir lieu d'un seul coup, au contraire des observations de Döll et Könczöl (1990) mentionnées précédemment. Des travaux supplémentaires sont donc nécessaires pour comprendre les mécanismes de formation des stries de fatigue.

1.7 Fatigue-propagation des mélanges polymères

Comme en chargement statique, les mélanges polymères étudiés en fatigue-propagation sont généralement les mélanges-chocs. Cette section traite donc dans une large mesure du comportement en fatigue-propagation des mélanges-chocs à matrice vitreuse. Des travaux réalisés sur les mélanges-chocs à matrice semi-cristalline ainsi qu'à matrice thermodurcissable sont également mentionné à l'occasion étant donné la faible quantité de résultats originaux dans ce domaine.

Alors que l'addition d'une phase caoutchoutique à une matrice polymère y favorise l'initiation de fissure en fatigue (*cf.* sect. 1.4), sa présence semble produire l'effet inverse en fatigue-propagation, comme le suggère l'augmentation de la portion relative de la vie en propagation par rapport à la durée de vie totale rapportée par Sauer et Chen (1983) entre autres. En effet, le taux de propagation d'une fissure en fatigue dans un mélange-choc est habituellement plus faible, à ΔK donné, que celui du polymère de la matrice, comme il a été observé dans le HIPS (Bucknall, 1977; Hertzberg et Manson, 1980), le PPO/HIPS (Bucknall, Clayton et Keast, 1972; Hertzberg et Manson, 1980; Maxwell et Yee, 1981; Morelli et Takemori, 1983), le PVC/MBS (Hertzberg et Manson, 1980), le Nylon 66/Zytel ST801 (Hertzberg, Skibo et Manson, 1980; Wyzgoski et Novak, 1994), l'ABS (Bucknall, 1978; Hertzberg et Manson, 1980), le PC/COP-choc (Moskala, 1993; *ibid.*, 1996), l'époxy-choc (Azimi, Pearson et Hertzberg, 1994; *ibid.*, 1996; Hwang, Manson, Hertzberg, Miller et Sperling, 1989; Sue, Bertram, Garcia-Meitin, Wilchester et Walker, 1994) et le PMMA-choc (Bucknall, 1978; Bucknall et Marchetti, 1983; Hur, Manson, Hertzberg et Sperling, 1990). Ces travaux montrent que l'addition d'une phase caoutchoutique permet généralement de déplacer la courbe log da/dN - log ΔK vers la droite, soit à plus faible da/dN pour une valeur de ΔK donné, donc d'augmenter la

résistance à la fatigue-propagation. De plus, il semble que l'addition d'une telle phase retarde le stade III en fatigue, ce qui est cohérent avec l'augmentation du K_{Ic} généralement recherchée lors de la modification de la matrice. Pour ce qui est du stade I, aucune étude, à la connaissance de l'auteur, n'en fait mention. De plus, il a été observé pour un mélange miscible PS/PPO (Morelli et Takemori, 1983) ainsi qu'un mélange immiscible SAN/PMMA (Koster, Altstädt, Kausch et Cantwell, 1995) que les taux de propagation en fatigue du mélange sont compris entre ceux de ses deux constituants.

Les mécanismes de propagation en fatigue ont été étudiés, entre autres, dans un mélange PPO/HIPS/PS (Bucknall, Clayton et Keast, 1972; Hertzberg et Manson, 1980; Maxwell et Yee, 1981; Morelli et Takemori, 1983; Takemori, Morelli et McGuire, 1989). Dans ce type de mélange, la propagation en fatigue a lieu par initiation de craquelures multiples aux particules caoutchoutiques en avant du front de fissure (1), croissance de ces craquelures sans propagation de la fissure (2) et coalescence des craquelures par déchirement des ligaments non brisés entre les craquelures (3), ce qui provoque la propagation discontinue de la fissure. Manson et Hertzberg (1973) ont observé sur la surface de rupture en fatigue propagation à da/dN relativement élevé (2.5×10^{-4} mm/cycle < da/dN < 2.5×10^{-3} mm/cycle) dans le HIPS la présence de fibrilles brisées et recroquevillées autour des particules caoutchoutiques avec, à l'occasion, des craquelures secondaires plus ou moins perpendiculaires au plan de fissuration. De plus, les particules auxquelles sont associées des craquelures (principales ou secondaires) montrent une certaine cavitation interne associée à la présence de sous-inclusions dans les particules caoutchoutiques (gouttes composites, *cf.* sect. I.2). Ces observations sont en accord avec l'hypothèse d'un phénomène de craquelures multiples (*cf.* sect. I.5).

Des observations de lames minces d'un mélange PPO/HIPS/PS (Morelli et Takemori, 1983) ont permis de montrer que la formation et la terminaison des craquelures sont clairement associées aux particules caoutchoutiques, comme l'ont observé initialement Matsuo *et al.* (Matsuo, Wang et Kwei, 1972; Wang, Matsuo et Kwei, 1971). De plus, une relation linéaire entre la taille de la zone de craquelures et K_{max}^2 a été obtenue en fatigue-propagation pour le 0/25/75, le 50/25/25 et le 50/0/50 PPO/HIPS/PS, ce qui est en accord avec le modèle de Dugdale. En outre, le mélange ne contenant pas de caoutchouc (50/0/50 PPO/HIPS/PS) comporte les tailles de zone de craquelures les plus faibles, alors que les mélanges contenant des particules caoutchoutiques montrent des tailles de zone de craquelures beaucoup plus grandes pour la même contrainte appliquée, puisque la présence de particules caoutchoutiques cause une diminution de R_c. Ainsi, l'hypothèse que la présence de particules favorise la formation des craquelures est confirmée.

Un exemple typique de surface de rupture en fatigue-propagation sans DGB apparente dans un mélange 85/15 PS/HDPE est présenté à la figure 1.9. Cependant, ce type de surface de rupture semble témoigner de la formation de craquelures multiples initiées aux particules caoutchoutiques en fatigue-propagation, de la même façon qu'en chargement statique. De plus, des bandes présentes sur la surface de rupture en fatigue-propagation, probablement associées à des DGB et dont l'espacement correspond à plusieurs dizaines de cycles de fatigue, ont récemment été observées dans le COP-choc (Moskala, 1996) et le Nylon 66-choc (Wyzgoski et Novak, 1994). Bien que les DGB n'y soient pas clairement identifiées, la propagation en fatigue n'en est pas moins discontinue.

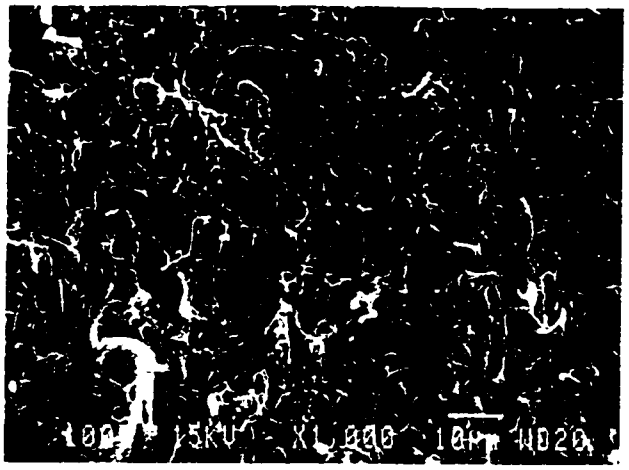


Figure 1.9. Surface de rupture en fatigue-propagation sans DGB apparente dans un mélange 85/15 PS/HDPE. Direction de propagation de bas en haut.

Des résultats semblables ont été observés pour différents types de mélanges-chocs à matrice d'époxy (polymère thermodurcissable). Dans ce type de matrice, la déformation a généralement lieu par cavitation interne (dans les particules caoutchoutiques) et/ou par cavitation interfaciale (décohésion) accompagnées de la formation de bandes de cisaillement aux particules caoutchoutiques (*cf.* sect. I.5). Des observations fractographiques des surfaces opposées ont montré (Hwang, Manson, Hertzberg, Miller et Sperling, 1989) que la cavitation interne et interfaciale peuvent être observées simultanément. Dans les deux cas, la cavitation favorise une déformation par cisaillement. De plus, ces observations montrent la présence de lignes de rivière, parallèles à la direction de propagation, joignant les particules à leur équateur, ce qui indique une fissuration à partir des particules et entre ces dernières selon les équations de Goodier. Lors de l'élaboration de ce type de mélange-choc, des contraintes thermiques importantes (Azimi, Pearson et Hertzberg, 1994; *ibid.*, 1996) sont créées autour des particules caoutchoutiques. Sous l'effet d'une contrainte extérieure, un champ intense de contraintes triaxiales se développe dans la région des particules, ce qui accentue la déformation plastique due à la cavitation et au cisaillement

puisque la différence entre la contrainte principale maximale et la contrainte principale minimale est maximisée.

Ce comportement a également été observé dans un mélange XPMMA/PU (Hur, Manson, Hertzberg et Sperling, 1990). Or, une cavitation importante associée aux particules caoutchoutiques est notée dans le cas où ces dernières montrent un diamètre élevé, alors qu'un cisaillement prononcé de la matrice est observé lorsque leur diamètre est faible (Hwang, Manson, Hertzberg, Miller et Sperling, 1989; Sultan et McGarry, 1973), comme en chargement statique. Il semble que la déformation puisse également être absorbée par des particules retenant les deux faces de la fissure, phénomène désigné par effet de pont (en anglais: *bridging effect*), lorsque la cohésion à l'interface est très grande (Azimi, Pearson et Hertzberg, 1994; *ibid.*, 1996; Hwang, Manson, Hertzberg, Miller et Sperling, 1989). Ce dernier mécanisme d'absorption de l'énergie mécanique n'est cependant pas considéré par ces auteurs pour expliquer la résistance accrue à la fatigue-propagation.

De plus, les courbes log da/dN - log ΔK des mélanges-chocs à matrice d'époxy (Azimi, Pearson et Hertzberg, 1994; *ibid.*, 1996) montrent que pour $\Delta K < \Delta K_o$, le comportement de l'époxy avec et sans phase caoutchoutique ajoutée est équivalent, alors que lorsque $\Delta K > \Delta K_o$, le mélange-choc montre des taux de propagation inférieurs à ceux de l'époxy seule, à ΔK donné. À partir des tailles de zones plastiques cycliques $r_p^{cycl.}$ données par Irwin

$$r_p^{cycl.} = \frac{1}{6\pi}\left(\frac{\Delta K}{2R_{e0.2}^{cycl.}}\right)^2 \qquad (1.18)$$

où $R_{e0.2}^{cycl.}$ est la limite d'écoulement cyclique, il semble qu'à $\Delta K = \Delta K_o$, la taille de la zone plastique est comparable à celle des particules caoutchoutiques. À $\Delta K < \Delta K_o$, la taille de la zone plastique est donc plus faible que celle des particules, et, à $\Delta K > \Delta K_o$, la taille de la

zone plastique est plus grande que celle des particules. Dans le cas où la zone déformée est grande par rapport aux particules, la cavitation aux particules caoutchoutiques et la formation de bandes de cisaillement entre ces particules sont favorisées. Dans le cas contraire, la déformation se concentre dans la matrice, ce qui y provoque éventuellement la formation de craquelures. Ces observations sont en accord avec l'effet mentionné précédemment du diamètre des particules sur le mécanisme de déformation. À $\Delta K > \Delta K_O$, la réduction des taux de propagation dans ce type de mélange s'explique probablement par deux effets, tels qu'illustrés schématiquement à la figure 1.10. Premièrement, le K_{max} et le K_{min} sont diminués d'une certaine valeur en raison de la cavitation et de la formation de bandes de cisaillement qui permettent de relaxer les contraintes dans la zone déformée (fig. 1.10a). Deuxièmement, le K_{min} est augmenté d'une certaine valeur en raison d'un effet de fermeture induite par la déformation plastique (fig. 1.10b). L'effet global de ces deux effets est de diminuer le ΔK que subit réellement le fond de fissure, ce qui réduit les taux de propagation à ΔK appliqué donné.

Cependant, il a récemment été proposé (Dompas et Groeninckx, 1994; Moskala, 1996) qu'une taille minimale de particules caoutchoutiques est requise pour obtenir la cavitation nécessaire à la formation de bandes de cisaillement, permettant la réduction des taux de propagation en fatigue telle que l'illustre la figure 1.10. Le lecteur est référé à ces études récemment publiées (Azimi, Pearson et Hertzberg, 1994; *ibid.*, 1996; Dompas et Groeninckx, 1994; Moskala, 1996) pour une discussion complète de la propagation de fissure de fatigue dans des mélanges-chocs ne montrant pas la formation de craquelures.

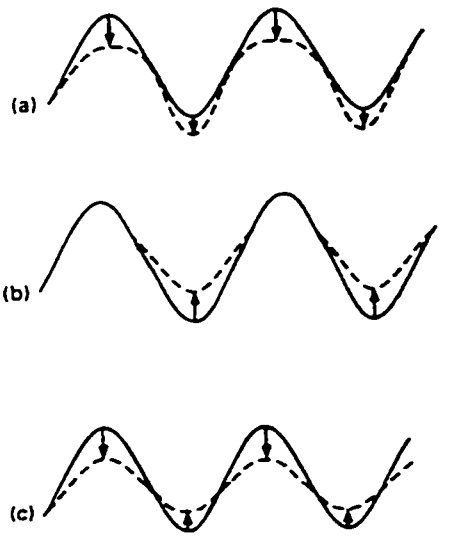


Figure 1.10. Variation du facteur d'intensité de contrainte en fonction de l'interaction entre la déformation et la microstructure: a) réduction de K_{max} et de K_{min} en raison de l'émoussement en fond de fissure; b) réduction de K_{min} en raison du phénomène de fermeture; c) effet global des mécanismes présentés en a) et en b). (Azimi, Pearson et Hertzberg, 1994).

Un effet semblable quant à la taille des DGB par rapport à la morphologie d'un mélange polymère immiscible SAN/PMMA a été observé (Koster, Altstädt, Kausch et Cantwell, 1995). En effet, des observations fractographiques ont montré que lorsque la taille des domaines de la phase mineure est plus petite que celle des DGB observées, les DGB sont uniformes et ne semblent pas être influencées par la phase spécifique qu'elles rencontrent, mais plutôt par les propriétés globales du mélange. Cependant, lorsque la taille des domaines est plus grande que celle des DGB observées, ces DGB montrent un changement progressif de taille lorsqu'elles rencontrent l'une ou l'autre des deux phases selon leurs propriétés mécaniques respectives. De plus, ces DGB sont courbées et l'interface SAN/PMMA montre des fissures secondaires. Ces observations confirment l'interaction entre la morphologie d'un mélange donné et la zone plastique observée dans l'époxy-choc.

Par conséquent, les mécanismes de fissuration sont influencés à la fois par les propriétés globales des mélanges, par les propriétés spécifiques des domaines respectifs que la fissure rencontre ainsi que par leur taille.

1.7.1 Effet de fréquence

Comme pour les polymères homogènes, l'effet de la fréquence d'essai a été observé dans les mélanges-chocs en fatigue-propagation (Hertzberg et Manson, 1980; Hertzberg, Skibo et Manson, 1980; Hwang, Manson, Hertzberg, Miller et Sperling, 1989; Moskala, 1993; Takemori, Morelli et McGuire, 1989). Selon le mélange-choc étudié, l'effet de fréquence peut être positif, c'est-à-dire qu'une augmentation de fréquence engendre une augmentation de la résistance en fatigue-propagation, négatif ou nul. Un effet de fréquence positif a été observé dans le PPO/HIPS (Hertzberg, Skibo et Manson, 1975; Skibo, Janiszewski, Kim, Hertzberg et Manson, 1978; Takemori, Morelli et McGuire, 1989) et le PVC/MBS (Hertzberg et Manson , 1980), alors qu'un effet négatif dans le Nylon 66-choc (Hertzberg, Skibo et Manson, 1980) et un effet nul dans l'ABS (Skibo, Janiszewski, Kim, Hertzberg et Manson, 1978) ont été rapportés. Dans le cas du Nylon 66-choc, un échauffement généralisé en cours d'essai a été noté.

Conformément au paragraphe 1.5.2, il semble que le FSF d'un mélange soit relié à son comportement viscoélastique, via un échauffement cyclique localisé ou généralisé proportionnel à tan δ dans les conditions d'essai. Cependant, un effet négatif de fréquence a été observé pour un mélange-choc à matrice d'époxy (Hwang, Manson, Hertzberg, Miller et Sperling, 1989) pour lequel aucune transition viscoélastique et aucun gain de température ne sont observés. Dans ce cas, les auteurs suggèrent que l'effet de fréquence est plutôt relié à une variation du taux de déformation subit par le mélange, comme l'ont proposé certains auteurs (Kinlock, Gilbert et Shaw, 1986; Yee et Pearson, 1986; *ibid.*, 1986*bis*)

pour les polymères semi-cristallins ou les polymères réticulé. En effet, dans ce type de polymère, un changement d'une décade de fréquence entraîne une augmentation de la contrainte d'écoulement et une diminution de la ductilité du polymère, ce qui cause une augmentation des taux de propagation en fatigue. Cette explication ne peut cependant être valide pour les polymères vitreux qui ne montrent pas de variations importantes de propriétés mécaniques en fonction du taux de déformation (Haward, 1973; Ward, 1979).

De plus, un effet positif de fréquence considérable sans échauffement important (vérifié par caméra infrarouge) et sans transition viscoélastique dans les conditions d'essai a été observé dans le PC/COP-choc (Moskala, 1993). Il semble donc que l'effet de fréquence soit plutôt associé au temps de maintien de la charge, rappelant le phénomène de fluage; à fréquence élevée, le temps de maintien de la charge est plus faible, ce qui réduit la déformation induite à chaque cycle. Cet effet est en accord avec l'effet de fréquence sur les boucles d'hystérisis en fatigue obtenues dans le HIPS (fig. 1.2). En outre, Takemori, Morelli et McGuire (1989) ont observé dans le PPO/PS qu'une fréquence élevée favorise la formation de craquelures multiples, telles que généralement observées dans les mélanges-chocs, au détriment des DGB. En déplacement imposé (statique), ces auteurs ont également observé que la propagation d'une fissure par formation de craquelures multiples est associée à une valeur de K plus élevée que la propagation d'une fissure par formation d'une craquelure unique, comme le prévoit le modèle de Hull (1975) présenté à l'annexe I. Cet effet peut donc, en partie du moins, expliquer le fait qu'une résistance accrue en fatigue-propagation est obtenue à fréquence élevée dans les polymères homogènes ainsi que dans les mélanges-chocs.

En outre, Moskala (1993) a proposé qu'un effet de fluage peut expliquer l'effet de fréquence en fatigue-propagation selon la relation suivante

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{total} = \left(\frac{da}{dN}\right)_{fatigue} + \left(\frac{da}{dt}\right)_{fluage} \cdot \frac{dt}{dN} \qquad (1.19)$$

permettant d'évaluer l'importance de chacune des contributions. À fréquence élevée (dt/dN faible), la contribution de la fatigue est forte, alors qu'à fréquence faible (dt/dN élevé), la contribution du fluage est importante. Cette explication est en accord avec le mécanisme de formation des craquelures discuté précédemment faisant intervenir le concept d'écoulement d'une zone active dans les fibrilles de la craquelure. De plus, un tel mécanisme est très sensible aux variations de taux de déformation.

1.7.2 Ténacité versus fatigue dans les mélanges-chocs

Bien que l'introduction de particules caoutchoutiques dans un polymère produise généralement une augmentation de la résistance à la propagation en fatigue, il semble que la relation entre la ténacité K_{Ic} et la courbe log da/dN - log ΔK ne soit pas évidente. En effet, des travaux sur les Nylons-chocs (Wyzgoski et Novak, 1994) ont notamment montré que le Nylon-choc haute performance (Noryl GTX900) dont la résistance à l'impact est 40 fois supérieure à celle du Nylon 66 comporte une résistance en fatigue-propagation d'un ordre de grandeur inférieure à celle du Nylon 66. De plus, l'addition de 7% (poids) d'un mélange-choc composé de Nylon amorphe et de caoutchouc au Noryl, causant une réduction de la résistance à l'impact par rapport à celle du Noryl, permet d'obtenir à peu près la résistance en fatigue-propagation obtenue pour le Nylon 66 seul. Cependant, la résistance à l'impact du Nylon 66 est beaucoup plus faible que celle du mélange 93/7 Noryl/Nylon-choc amorphe. En fait, de tous les mélanges à base de Nylon testés, le mélange Nylon 66/Nylon-choc amorphe est celui dont la résistance à la propagation en fatigue est la plus grande. Or, la résistance à l'impact de ce mélange est presque la même que celle du Nylon 66. Peut-être le fait que le Nylon-choc amorphe puisse assurer une distribution optimale des particules de caoutchouc dans le Nylon 66 (semi-cristallin) peut-il

expliquer la performance de ces mélanges en fatigue-propagation? Des observations fractographiques de ce mélange ont révélé une fissuration par craquelures avec cavitation et déformation des particules caoutchoutiques. Le Nylon amorphe autour des particules caoutchoutiques 100% miscible au Nylon 66 semble permettre une accommodation plus facile du désenchevêtrement nécessaire à la cavitation aux particules caoutchoutiques. Ces auteurs concluent néanmoins que la résistance à la propagation en fatigue doit être associée à la phase cristalline du mélange.

Des conclusions contraires ont été proposées pour des mélanges-chocs à matrice d'époxy (Hwang, Manson, Hertzberg, Miller et Sperling, 1989; Sue, Bertram, Garcia-Meitin, Wilchester et Walker, 1994) ainsi que pour tous les mélanges semblables au HIPS (Bucknall, 1977; Hertzberg et Manson, 1980; Sauer et Chen, 1983; Sauer, Trent et Chen, 1989). Une relation linéaire entre ΔK à da/dN intermédiaire et K_{Ic} a notamment été présentée pour plusieurs types d'époxy-choc (Hwang, Manson, Hertzberg, Miller et Sperling, 1989). Cependant, la variation des mécanismes de déformation en fonction de ΔK mentionnée précédemment souligne le risque d'une extrapolation des résultats obtenus en chargement statique pour estimer les performances en fatigue-propagation. De plus, la durée de vie en fatigue-propagation étant principalement contrôlée par les taux de propagation à faible ΔK, une telle extrapolation néglige la différence de tailles de zone plastique en chargement statique et en fatigue, typiquement de 100 pour 1 à 200 pour 1, pouvant modifier le mode de déformation plastique. La conclusion pouvant être tirée de ces effets contradictoires est que les conditions nécessaires pour une ténacité maximale ne sont pas systématiquement les mêmes que celles nécessaires pour une résistance maximale en fatigue-propagation. L'influence des facteurs microstructuraux et mécaniques doit être évaluée avant de se livrer à ce type d'extrapolation.

CHAPITRE II

INJECTION AND COMPRESSION MOLDING OF POLYSTYRENE/HIGH-DENSITY POLYETHYLENE BLENDS - PHASE MORPHOLOGY AND TENSILE BEHAVIOR

Les effets du procédé d'élaboration ainsi que de la compatibilisation sur la morphologie et le comportement en traction du mélange PS/HDPE ont été étudiés. Les taux de cisaillement importants produits lors du malaxage ont permis d'obtenir une émulsification extensive de la phase mineure dans le mélange. L'effet d'émulsification additionnelle du SEBS utilisé comme compatibilisant dans ce mélange n'a donc pas pu être observé. Au cours des étapes subséquentes de mise en forme, la désintégration des domaines de phase mineure, leur relaxation conformationnelle (pour *shape relaxation* en anglais) et leur croissance sont responsables de l'évolution morphologique du mélange. Au cours de la mise en forme par compression, le taux de croissance de la phase mineure correspond aux taux prévus par le mécanisme d'Ostwald, en accord avec les courbes de viscosité des différents constituants du mélange à l'état fondu. Au cours de la mise en forme par injection, l'évolution de la phase mineure est attribuée à un mécanisme de coalescence. Le comportement mécanique en traction des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE dépend fortement de l'orientation de la matrice, de la morphologie de la phase mineure ainsi que de son orientation. L'effet de la compatibilisation sur la stabilité morphologique de la phase mineure ainsi que sur le comportement mécanique en traction de ces mélanges dépend également de leur composition et de leur comportement rhéologique. Une certaine adhésion entre la phase PS et la phase HDPE en présence de SEBS dans le mélange PS/SEBS/HDPE a été observée.

CHAPITRE II

INJECTION AND COMPRESSION MOLDING OF POLYSTYRENE/HIGH-DENSITY POLYETHYLENE BLENDS - PHASE MORPHOLOGY AND TENSILE BEHAVIOR

2.1 Abstract

Processing and compatibilization effects on the phase morphology and the tensile behavior of PS/HDPE blends and PS/SEBS/HDPE were investigated. As predicted by theory, high shear rates encountered during extrusion blending led to efficient minor phase emulsification in immiscible PS/HDPE blends for which the viscosity ratio approaches unity. Consequently, the emulsifying effect of an SEBS compatibilizer was found to be negligible. In the subsequent molding process, disintegration, shape relaxation and coarsening of the minor phase domains were found to be responsible for the morphological evolution. In the compression molding process, morphological observations showed that the rate of minor phase coarsening followed the predictions of the Ostwald ripening theory, in agreement with the rheological analysis. In the injection molding process, minor phase coarsening was attributed to shear coalescence. Tensile tests performed on compression molded and injection molded blends showed that the mechanical behavior of PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends depends strongly upon the matrix orientation as well as the dispersed phase morphology and orientation. In both postforming operations, compatibilization effects on the morphological stability and the tensile behavior of PS/HDPE blends were found to be dependent upon the composition and the rheological behavior of the blend. Evidence of adhesion between the PS and HDPE phases was observed in the presence of SEBS in HDPE-rich blends.

2.2 Introduction

The development of phase morphology in immiscible polymer blends, such as PS/HDPE blends, depends on the thermodynamic and the rheological properties of each phase as well as on the applied stress and thermal conditions of the blending process [1]. Physical as well as mechanical properties of such polymer blends are influenced by the blend composition, the phase morphology and orientation, and the phase interactions [2,3]. Moreover, for semicrystalline polymer blends, the mechanical properties are strongly related to the crystalline morphology, which depends on the stress and thermal history. Consequently, the performance of PS/HDPE blends depends on the compounding as well as the subsequent processing technologies employed. An understanding of the effect of thermal and stress history on the development of phase morphology as well as on crystallization behavior is therefore important and will be considered subsequently.

It is well known that the morphological evolution in polymer blends processed by compression or injection molding is related to mechanisms such as elongated drop disintegration [4], minor phase relaxation and coarsening. Minor phase coarsening is known to be important during injection molding [5,6] because of the high shear conditions of this process. However, it was also observed that phase coarsening can also be important during compression molding [6]. Recent studies on minor phase coarsening in quiescent melt conditions in hydrogenated polybutadiene/high-density polyethylene blends [7,8] and polystyrene/polybutadiene blends with small addition of styrene-butadiene copolymer [9] have shown that particle size evolution can be attributed to shear coalescence only in blends of low viscosity matrix. Ostwald ripening [10,11] based on dissolution of the minor phase molecules from the surface of smaller domains having higher surface energy, diffusion of the molecules through the liquid matrix, and condensation on the more

thermodynamically stable larger domains was recently proposed [7-9,12,13] as the dominant coarsening mechanism in quiescent melts (as encountered in compression molding) of polymer blends of high molecular weight and high viscosity matrices. Moreover, the coarsening time, when Ostwald ripening has been identified as the coarsening mechanism, was of the order of magnitude of the time involved during the compression molding process [7]. As well, a large molecular weight and a high viscosity for the matrix, and a low molecular weight, high solubility and high diffusivity for the minor phase have been identified as the conditions for which Ostwald ripening occurred. When no evidence is found for domain motion while the domain size increases significantly, Ostwald ripening is reported to be dominant [8]. This mechanism is described, as proposed by Lifshitz and Slyozov [11], by a simple relation between the average drop diameter, d, and the coarsening time, t

$$d^3(t) = d^3(t_o) + Kt \qquad (2.1)$$

where $d(t_o)$ is the initial average diameter and K is the rate of coarsening. However, at a significant level of shear in the molding process, allowing for particle motion, the identification of the coarsening mechanism is difficult because coalescence is also described by a third degree power law relationship between the drop diameter and the coarsening time [14].

While the size and the shape of the minor phase domains are critical parameters governing the mechanical behavior of polymer blends [15,16], the influence of matrix and domain orientation [17] cannot be neglected, particularly for injection molded blends characterized by high levels of anisotropy [18,19].

The objective of this study is to investigate the effects of blending conditions and subsequent compression or injection molding processes on the morphological characteristics and the tensile behavior of PS/HDPE blends. The effects of a SEBS triblock copolymer added as compatibilizer [20-31] are also discussed.

2.3 Experimental

The materials employed were an HDPE *HBL-455A* ($\overline{M}_w = 171000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 20.3$), an atactic extrusion grade PS *GPPS103* ($\overline{M}_w = 270000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.0$) supplied by Novacor, and a SEBS triblock copolymer *Kraton G1652* supplied by Shell Development Corp. These polymers were blended at 200°C in a 34-mm Leistritz co-rotating twin-screw extruder, with the screw speed set at 180 rpm. Two sets of screw configuration were employed. The first configuration, denoted A, consisted of a melting zone composed of eight kneading discs staggered at +60° followed by four discs staggered at -30° and a mixing zone composed of two pairs of 7.5 mm discs staggered at 90°. No reverse element was employed. The second configuration, denoted B, was more severe. While the melting zone was similar to that for configuration A, the mixing zone consisted of 17 kneading discs staggered at +30° and one left-handed conveying element placed at two-thirds of the screw length.

Two groups of granulated blends were obtained for each configuration, the first containing no compatibilizer, and the second containing 10% of SEBS by weight of the minor phase. SEBS was added to the minor phase before the PS/SEBS/HDPE blending in order to optimize the compatibilization. The compositions of the blends without SEBS were 95/5, 85/15, 50/50, 15/85, and 5/95 PS/HDPE and the compositions of the blends with SEBS were 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5), 45/10/50, (13.5/1.5)/85, and (4.5/0.5)/95 PS/SEBS/HDPE, which when present is included in the composition of the minor phase.

The rheological behavior of PS and HDPE as well as 90/10 PS/SEBS and 90/10 HDPE/SEBS was determined by dynamic shear flow measurements carried out using a Rheometric Mechanical Spectrometer (RMS) model 605 in frequency sweep test mode at 200°C under a dry nitrogen atmosphere.

The configuration A and B blends were injection molded into 75 mm x 100 mm plates with a thickness of 1, 3 and 5 mm. An Engel 75-ton injection machine was employed at a constant flow rate of 63.5 mm/s. A relatively high melt temperature at the injection nozzle of 265°C was used due to the extrusion grade nature of the PS employed. The temperature of the mold was 65°C. The holding pressure was set at 2 MPa and the holding time was 10 s. The configuration B blends were also compression molded into 150 mm x 150 mm plates with a thickness of 3 mm. Compression molding was performed with a programmable Wabash hydraulic press permitting reproducible cycles. Molding was done at different temperatures ranging from 150 to 240°C under a pressure of 0.8 MPa.

Tensile stress-strain tests were performed following the ASTM D-638 Standard Test Method at 23°C using a computer-controlled Instron tester at a crosshead speed of 5 mm/min. A longitudinal extensometer was employed for strain measurements. The tensile specimens were similar to ASTM D-638 type IV specimens with an overall length of 75 mm. For the injection molded blends, specimens normal and parallel to the injection flow were tested. The Young's modulus was estimated at a strain lower than 0.4% by the tangent modulus of elasticity and the ultimate tensile strength by the first maximum stress on the nominal stress-elongation curves. The Young's modulus, the ultimate tensile strength and the failure strain values reported are averages determined from four to eight tests. The standard deviation of the reported values was always lower than 5%.

Computer-assisted image analysis of cryomicrotomed surfaces obtained using a Reichert-Jung LN20 microtome device was employed to characterize the morphology of the minor phase domains in the blends. In order to evaluate their shape and aspect ratio, the domains of the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends were also isolated by dissolving the PS matrix in THF. Isolated HDPE domains, cryomicrotomed surfaces, tensile and cryogenic fracture surfaces were observed using a JEOL JSM-6100 SEM.

2.4 Results and Discussion

2.4.1 Morphological Characterization

SEM observations of cryogenic fracture surfaces of 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) extruded blends obtained from configuration A and B blends normal to the extrusion direction are presented in Figure 2.1. The average minor phase particle diameter normal to the extrusion direction was measured for both blending configurations (Table 2.1). This diameter was found to be almost unaffected by the blending conditions in the noncompatibilized blends. However, while the domain size of configuration A blends was appreciably reduced by the presence of SEBS, that of configuration B blends was basically not affected by its presence.

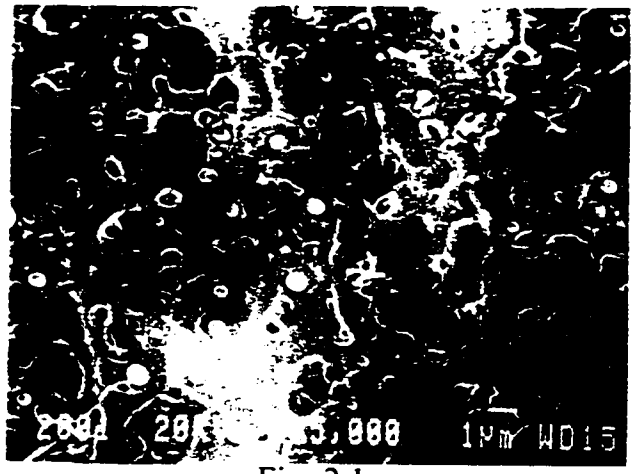


Fig. 2.1a

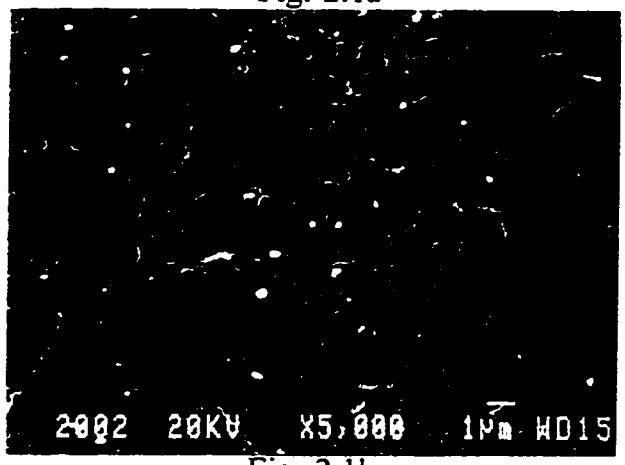


Fig. 2.1b

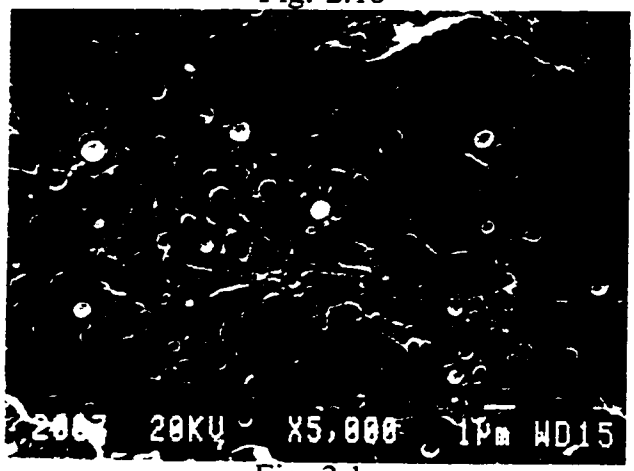


Fig. 2.1c

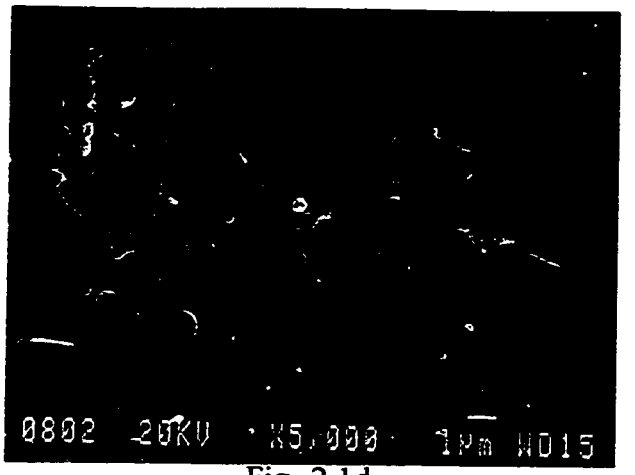


Fig. 2.1d

Figure 2.1. Micrographs of cryogenic fracture surface of extrudates normal to the extrusion direction in blends of a) configuration A 95/5 PS/HDPE, b) configuration A 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), c) configuration B 95/5 PS/HDPE, and d) configuration B 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE).

Table 2.1. Morphological characterization of minor phase domains normal to the extrusion direction for configuration A and B 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends ($d_n=\Sigma d_i n_i/\Sigma n_i$ and $d_v=\Sigma n_i d_i^4/\Sigma n_i d_i^3$).

Blend composition	Configuration	d_n (μm)	d_v/d_n
95/5 PS/HDPE	A	0.31	1.5
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	A	0.26	1.2
95/5 PS/HDPE	B	0.33	1.4
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	B	0.31	1.5

In order to understand these results, a more detailed morphological analysis was performed by isolating HDPE domains by dissolution of the PS matrix. This investigation showed that the morphology of configuration B blends was mostly characterized by globular HDPE domains of equivalent size for the compatibilized and noncompatibilized blends. For

configuration A blends, which were obtained in low shear conditions, the noncompatibilized blends showed a globular morphology. In contrast, the morphology of the compatibilized configuration A blends was mostly fibrillar. These observations are in agreement with theoretical predictions [32,33] showing that the addition of a compatibilizer reduces the interfacial tension, which leads to more elongated minor phase domains and a more stable fibrillar structure. Disintegration is therefore delayed to higher shear levels not available in the configuration A blending conditions. Moreover, since the drop diameter of disintegrated fibrils is theoretically twice the diameter of the original fibrils [4], it can be expected that the HDPE morphology observed in the plane normal to the extrusion direction (Figure 2.1) for the configuration A compatibilized blends was finer than that of the noncompatibilized blends. All these morphological observations indicate that the high shearing conditions of the configuration B blends led to more complete mechanical mixing by promoting extensive disintegration of the HDPE fibrils into globular particles. These observations also suggest that for such a polymer blend, characterized by a viscosity ratio approaching unity (see rheological behavior presented below), common shearing conditions encountered during extrusion blending can lead to a very high level of minor phase emulsification without the presence of a compatibilizer.

After extrusion blending, configuration A and B blends were compression and injection molded into plates. The influence of the post-blending processes on the morphological characteristics was evaluated. In compression molding, it was observed that the morphology of these blends is considerably affected by the molding temperature in quiescent melt conditions. In the blend molded at 150°C, HDPE domains were elongated while in the blends molded at 200 and 240°C, they were spherical, indicating the occurrence of shape relaxation. The results of Table 2.2 show that the HDPE domain size increased with increasing molding temperature, as already observed by Wagner [34]. It

can also be observed that the latter effect was considerably enhanced by the presence of SEBS. This enhanced coarsening in the presence of SEBS is surprising considering its recognized ability to compatibilize blends such as PS/HDPE [20-31]. Since very low shearing forces are involved in compression molding, it is improbable that coarsening of dispersed domains with increasing molding temperature could be the result only of shear coalescence, which requires motion of dispersed domains through the matrix resulting in collisions to form larger domains. In addition, shear coalescence kinetics in low second phase content blends, such as 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), should also be relatively slow. Therefore, another coarsening mechanism could be considered.

Since the extended drops present in the extrudates were not at thermodynamic equilibrium, at least three interfacial tension-driven changes should have taken place during compression molding, namely: 1) disintegration by capillary instability of highly extended fibrils into chains of small spheres, each with a diameter approximately twice that of the original fibril, 2) shape relaxation with elongated particles contracting back into spheres with volume conservation, and, subsequently, 3) minor phase coarsening either by Ostwald ripening when molecular diffusion allows particles to tend toward their thermodynamic equilibrium or by coalescence when particle motion and collision are responsible for particle growth. As already mentioned, recent studies [7-9,12] have provided evidence for Ostwald ripening as a coarsening mechanism in polymer blends in the absence or at very low levels of shear.

For compression molding at a temperature of 240°C, fibril disintegration and shape relaxation of elongated domains was found to occur rapidly. Consequently, the HDPE domains in compatibilized and noncompatibilized blends showed a spherical shape. The rate of coarsening at 240°C was evaluated by measuring the number average minor phase particle diameter, d_n, in compatibilized and noncompatibilized configuration B blends for

different molding times. Figure 2.2 shows that a linear relation exists between d_n^3 and the molding time, in agreement with the theoretical predictions by Lifshitz and Slyozov [11], with a rate of coarsening, K, of 1.1 x 10^{-3} and 1.4 x 10^{-4} $\mu m^3 s^{-1}$ and a correlation factor of 0.9766 and 0.99974 for the compatibilized and noncompatibilized blend, respectively. These values of K are coherent with the results reported in other similar studies [8,12] in which Ostwald ripening was identified as the coarsening mechanism. However, the rates of coarsening reported were 1-2 orders of magnitude lower than the rates measured here, with the difference in molding temperature employed probably accounting for this difference in the rates of coarsening [34]. This effect of reduction of the coarsening rate as the molding temperature is decreased can be observed in Table 2.2 by the reduction of the particle diameter for a given molding time when the molding temperature is decreased. In the absence or at very low levels of shear, such as in compression molding, the present results suggest that Ostwald ripening is probably responsible for particle coarsening.

Table 2.2. Morphological characterization of minor phase domains in compression molded configuration B 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) for a molding time of 10 minutes and a molding temperature of 150, 200, and 240°C.

Blend	d_n (μm)		
composition	150°C	200°C	240°C
95/5 PS/HDPE	0.37	0.50	0.58
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	0.43	0.60	1.13

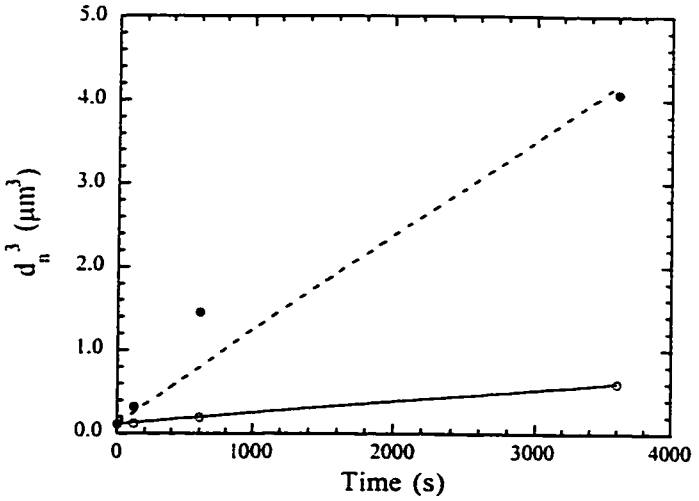


Figure 2.2. Evolution of d_n^3 with the compression molding time at 240°C in configuration B blends of 95/5 PS/HDPE (○) and of 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) (●). Linear correlation is drawn for the compatibilized (- - -) and noncompatibilized (——) blends.

Figure 2.2 also shows that the rate of coarsening of the HDPE particles was found to increase significantly in the presence of SEBS, which suggests that the compatibilizing agent played an important role in the coarsening mechanism. To explain this effect, the rheological behavior of pure PS and HDPE matrices as well as 90/10 PS/SEBS and 90/10 HDPE/SEBS at 200°C was characterized (Figure 2.3). The addition of SEBS to HDPE resulted in a significant increase in the low deformation rate viscosity. In contrast, the addition of SEBS to PS resulted in a decrease in the low deformation rate viscosity. The most probable explanation for these effects is that, in HDPE/SEBS blends, SEBS domains were large, with a PS core and a highly solvated HDPE matrix shell, interacting with each other. In PS/SEBS blends, however, SEBS domains must have been in the form of a compact EB core with short terminal blocks of PS engendering higher mobility of the PS macromolecules in the same way that a plasticizer would. Thus, the larger coarsening

effect of HDPE domains during compression molding in compatibilized PS-rich blends compared with noncompatibilized PS-rich blends could be attributed to this enhanced mobility of the PS molecules at the interlayer of the HDPE domains, which favored diffusion of the HDPE macromolecules. This interpretation of the SEBS effect at the PS-HDPE interlayer in PS-rich blends is supported by results obtained for HDPE-rich blends, in which an opposite effect is observed. As expected, micrographs of the cryogenic fracture surface of the 15/85 PS/HDPE and (13.5/1.5/85) (PS/SEBS)/HDPE compression molded blends provided in Figure 2.4 show smaller PS domains in the presence of SEBS. In this case, the enhanced morphological stability of the compatibilized blend is probably due to the increased *local* viscosity of the HDPE matrix at the interlayer of the PS domains, which results in a decreased diffusivity of the PS macromolecules. In this case, SEBS acts as a barrier at the PS-HDPE interlayer and stabilizes the HDPE-rich blend morphology. Moreover, the presence of a large number of broken PS particles when SEBS is added to the HDPE-rich blend observed in Figure 2.4 in contrast with the well debonded PS particles observed in the absence of SEBS provides additional indication of the presence and the effect of SEBS at the PS-HDPE interlayer.

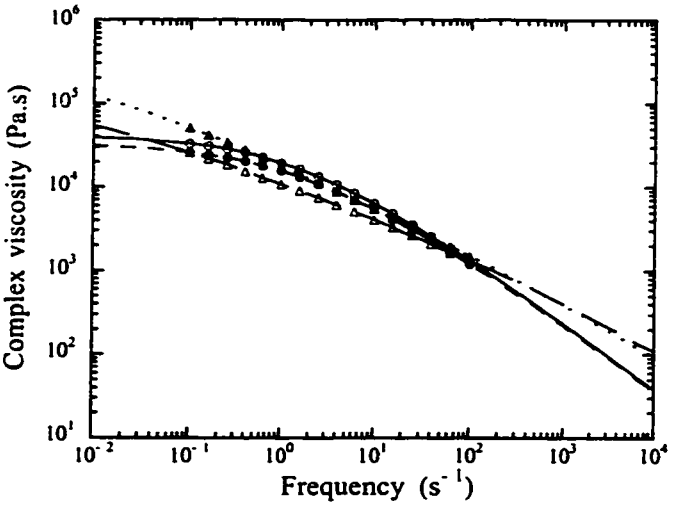
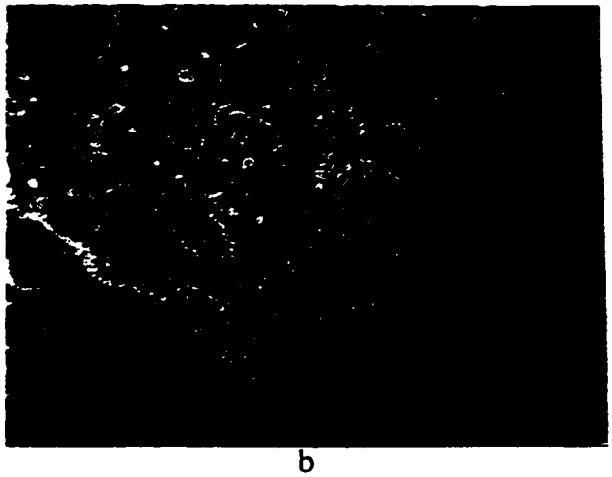


Figure 2.3. Complex viscosity of PS (○), HDPE (△), 90/10 HDPE/SEBS (▲), and 90/10 PS/SEBS (●) as a function of frequency or shear rate. The extrapolated curve using the modified Carreau equation [35] is drawn for PS with (– – –) and without (——) SEBS and HDPE with (· · ·) and without (— — —) SEBS.

Assuming that shear coalescence was the operating mechanism for minor phase coarsening during compression molding, an equivalent coarsening effect should have been observed in PS-rich and HDPE-rich PS/HDPE blends because the viscosity of PS and HDPE are similar at very low deformation rates corresponding to the conditions of compression molding. All these results indicate that the role of SEBS concerning the stabilization of the morphology in a postforming process like compression molding is strongly dependent on the blend composition. These results indicate that the presence of SEBS stabilizes the morphology of the HDPE-rich blends and favors domain coarsening in the PS-rich blends.



a



b

Figure 2.4. Micrographs of cryogenic fracture surface of a) 15/85 PS/HDPE and b) (13.5/1.5/85) (PS/SEBS)/HDPE blends compression molded at 240°C.

As expected, the morphological characterization of injection molded blends is considerably more complex than that of compression molded blends. Flow orientation and skin/core effects [5,6,18,19] are a few of the factors complicating the full characterization of the morphology of injection molded blends. During injection in the mold, the skin layer, in close contact with the mold, quenches. The minor phase morphology in this layer is frozen in almost instantaneously. Thus, contact with the mold surface locally hinders the fibril disintegration and coalescence that take place in the core. Therefore, the minor phase

morphology of this essentially quenched layer is very different from that of the core of the injection molded blends.

HDPE domains isolated by dissolving the PS matrix of the injection molded 5-mm-thick plates of configuration A 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends are shown in Figure 2.5. In agreement with the observations of the HDPE domain morphology in the extrudates, HDPE domains in injection molded blends showed smaller transverse diameters and more elongation with SEBS than without SEBS. Moreover, occasional HDPE domains showing the sinusoidal profile characterizing capillary instabilities were also observed in the presence of SEBS (Figure 2.5b). Such observations indicate retardation of the disintegration process of the fibrillar structure of the minor phase resulting from the presence of the compatibilizer. For the injection molded configuration B blends, no significant difference in the HDPE domain size was noted between the compatibilized and the noncompatibilized specimens, in agreement with the observations of HDPE domain morphology in configuration B extrudates (Figure 2.1 and Table 2.1).

In order to properly interpret the mechanical behavior of injection molded specimens, quantitative morphological characterization of SEM observations was carried out in injection molded 5-mm plates of configuration A 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends. This characterization was performed at mid-thickness perpendicular to the longitudinal L direction and to the transverse T direction (designated as the TS plane and LS plane, respectively), corresponding respectively to the planes normal and parallel to the injection orientation in the injection molded plates. Four locations, denoted I, II, III, and IV, were chosen to properly represent the configuration of the injection molded plates (Figure 2.6). The results of this characterization presented in Table 3 indicate a similar morphological polydispersity (d_v/d_n) and aspect ratio

(d_{max}/d_{min}) in injected plates for every condition considered. These results also indicate a relatively small reduction of the minor phase domain average diameters d_n and d_v in the compatibilized blends compared with the noncompatibilized blends. An important increase of the average domain diameters d_n (≈70%) and d_v (≈260%) in going from extrudates to injected plates for the compatibilized as well as the noncompatibilized blends can also be observed from Tables 2.1 and 2.3. Not indicated in Table 2.3 are the average HDPE domain orientations basically unaffected by the presence of SEBS, at least in the core region.

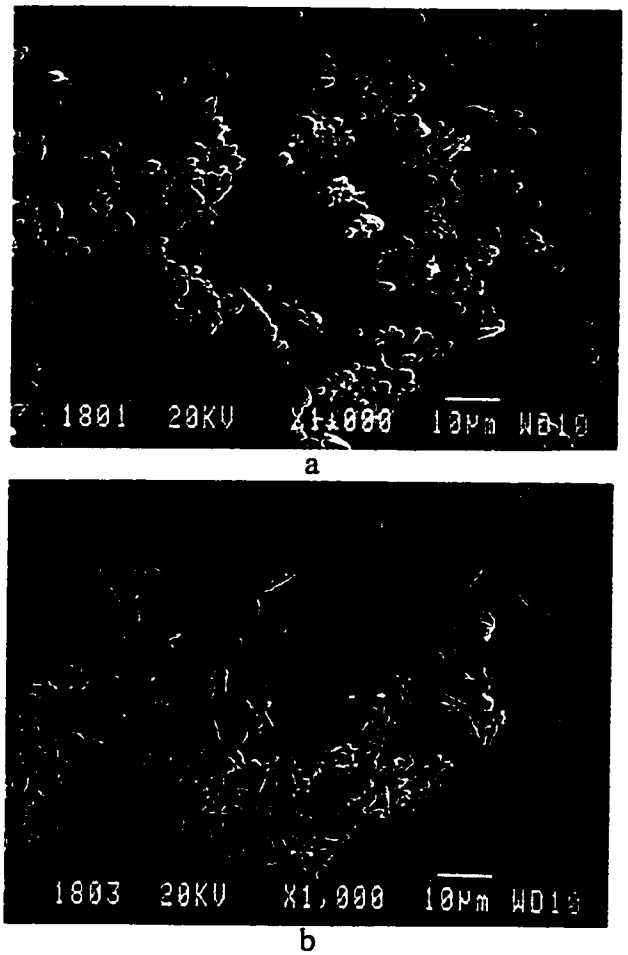


Figure 2.5. Micrographs of isolated HDPE domains of configuration A a) 95/5 PS/HDPE and b) 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) injection molded 5-mm plates.

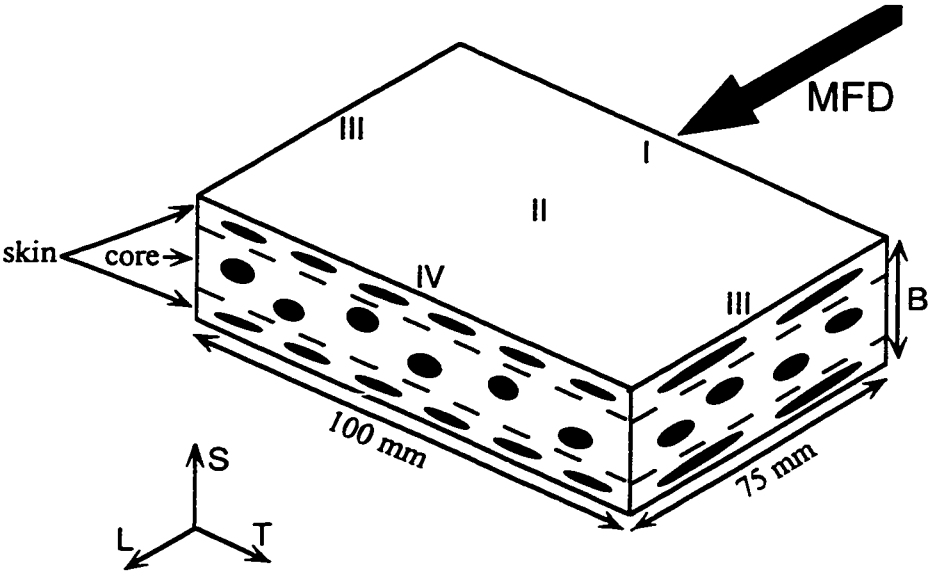


Figure 2.6. Qualitative representation of the general HDPE morphology in configuration A 95/5 PS/HDPE injection molded 5-mm plates. Analysis positions are indicated by symbols I, II, III, and IV. The width and depth of the plates with respect to the MFD are respectively 100 mm and 75 mm. Symbol B represents the plate thickness (1, 3, or 5 mm). Symbols S, T, and L are respectively the short axis, the transverse axis, and the longitudinal axis.

That the average diameters d_n and d_v were considerably higher in the injected plates than in the extrudates not only reflects an effect of relaxation of the HDPE elongated domains contracting back into spherical particles, but also indicates a significant effect of HDPE domain coarsening. In the presence of high shear rates such as in injection-molding, the most important coarsening mechanism is known to be shear coalescence [6,14] because particle motion is important. Consequently, the rate of coarsening in this case is mainly related to the viscosity of the matrix and to the ability of the minor phase particles to coalesce when in contact with each other. Thus, in the case of injection molding, it can be expected that lower coarsening is obtained in HDPE-rich blends than in PS-rich blends

since the complex viscosity extrapolated to a shear rate of 10^4 s^{-1} using the modified Carreau equation [35] is significantly higher in HDPE-rich blends, as shown in Figure 2.3.

Table 2.3. Morphological characterization of HDPE domains in the core region of the injection molded plates of configuration A 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends. Positions I, II, III, and IV and planes of observation LS and TS are indicated in Figure 2.6.

Blend composition	Position (core)	Plane	d_n (μm)	d_v (μm)	d_v/d_n	Aspect Ratio (d_{max}/d_{min})
95/5 PS/HDPE	I	LS	0.48	1.19	2.51	1.94
	I	TS	0.58	1.33	2.26	1.96
	II	LS	0.55	1.43	2.62	1.43
	II	TS	0.55	1.41	2.57	1.44
	III	LS	0.53	2.05	3.89	1.63
	III	TS	0.53	1.64	3.10	1.35
	IV	LS	0.48	1.23	2.54	1.28
	IV	TS	0.42	1.20	2.86	1.31
	I, II, III, IV	LS, TS	0.52	1.44	2.80	1.54
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	I	LS	0.44	1.08	2.47	1.41
	I	TS	0.42	1.33	3.21	1.49
	II	LS	0.49	1.10	2.25	1.48
	II	TS	0.46	1.53	3.34	1.58
	III	LS	0.48	1.44	3.03	1.49
	III	TS	0.50	1.07	2.15	1.28
	IV	LS	0.38	1.25	3.32	1.55
	IV	TS	0.44	1.18	2.70	2.13
	I, II, III, IV	LS, TS	0.45	1.25	2.81	1.55

In addition to the morphological characteristics of the core region, a significant skin effect was observed in the injection molded plates 1, 3 and 5 mm thick. By SEM observations, the skin was defined as the highly oriented layer over which the HDPE domains displayed aspect ratios (length/diameter) considerably higher than those measured in the mid-section of the plates [5,6]. This oriented layer was caused by the very high shear experienced by the skin during injection, resulting in minor phase domains and matrix macromolecules highly oriented in the flow direction. HDPE domain aspect ratios in the flow direction were estimated by SEM observations to vary between 5 to 20. The skin ratios (thickness associated with skin to the total thickness) were estimated as 0.9, 0.8, and 0.4 for the plates 1, 3, and 5 mm thick, respectively. Because minor phase domains are oriented in the flow direction in the injection molded plates, high domain aspect ratios also suggest strong macromolecule orientation in the matrix. Such a skin effect is very likely to influence the mechanical behavior of the injection molded plates. Considering the strong influence of the matrix orientation on the mechanical behavior of thermoplastic polymers [17], injection molded plates in which the skin occupies a major part of the full thickness, such as 1 mm thick plates, can be expected to show particularly strong anisotropy in mechanical behavior.

2.4.2 Tensile Behavior

The tensile behavior of configuration A and B blends was studied to evaluate 1) the influence of the molding process, 2) the effect of compatibilization and, 3) the importance of the microstructural parameter. While error bars are not indicated, it should be noted that the standard deviation for every tensile data reported was lower that 5%.

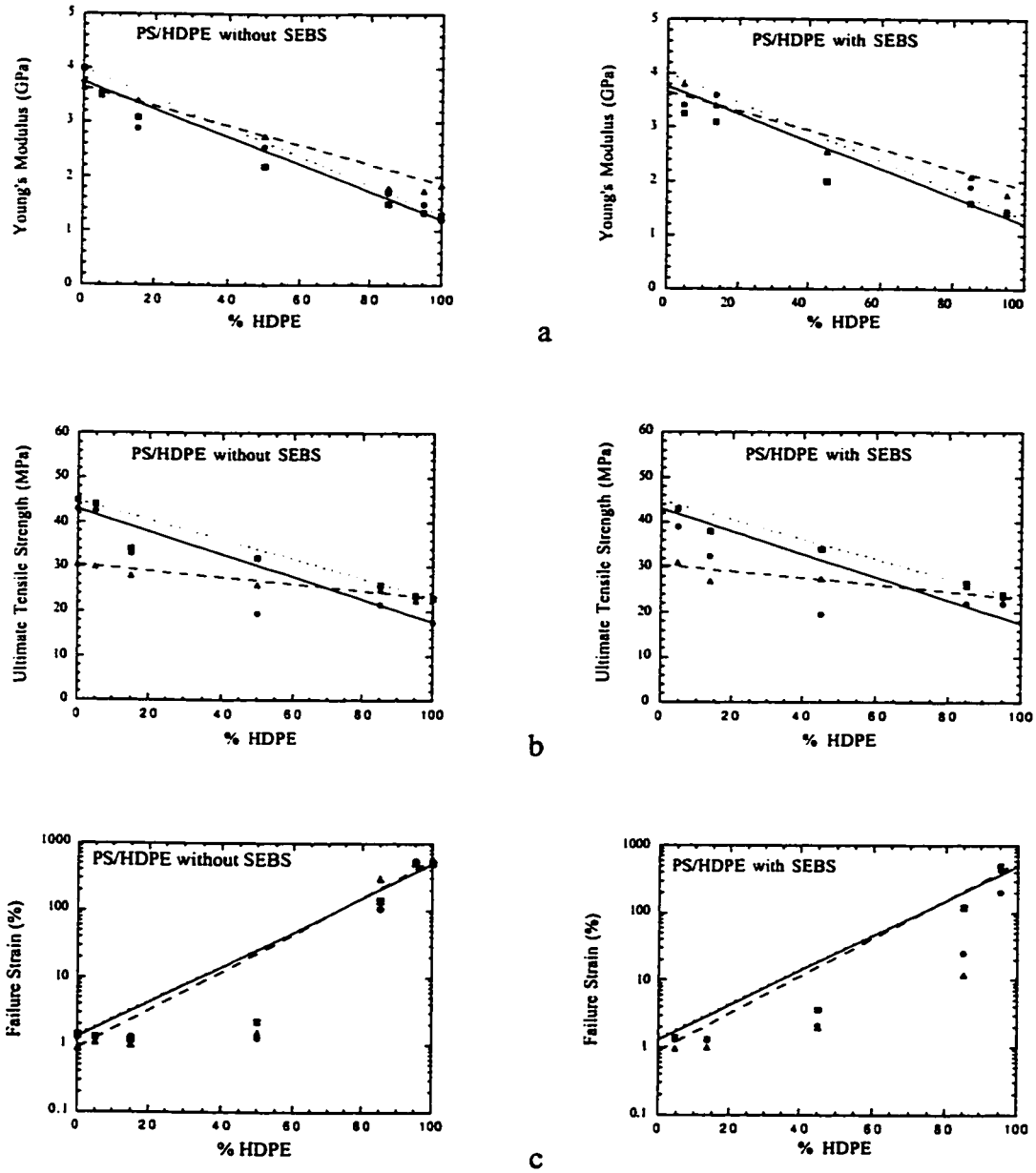


Figure 2.7. Effect of the molding process on a) Young's modulus, b) ultimate tensile strength, and c) failure strain of configuration B 3 mm thick PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends of various compositions. Symbol ● represents compression molded specimens; ▲ , injection molded transverse specimens; ■ , injection molded longitudinal specimens. The law of mixtures is traced from pure PS and HDPE data for compression molded specimens (——), injection molded transverse specimens (– – –) and longitudinal specimens (· · ·).

The results of tensile tests performed on 3-mm-thick specimens of compression molded and injection molded configuration B blends are presented in Figure 2.7. It should be noted that all tensile data for compression molded specimens were obtained from plates molded at 240°C. For injection molded blends, transverse specimens compared to longitudinal specimens showed similar Young's modulus and fracture strain, but significantly lower ultimate tensile strength. From these results, it can be observed that the ultimate tensile strength is particularly dependent upon the macromolecular orientation and that this effect is more important for PS-rich blends.

While failure strains showed strong negative deviation from the law of mixtures for most compression molded and injection molded blends tested, such deviations in Young's modulus and ultimate tensile strength were mostly observed for the PS-rich blends (Figure 2.7), especially in the presence of the SEBS compatibilizer. This can probably be attributed to the larger minor phase coarsening observed in the presence of SEBS in PS-rich blends, as shown in Figure 2.2 and Table 2.2 for 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends. Moreover, it should be noted that while some minor phase coarsening was also observed in HDPE-rich blends, it did not lead to negative deviation in ultimate tensile strength.

In the case of injection molded plates of configuration B blends, which showed similar minor phase morphology for the compatibilized and noncompatibilized blends, the tensile test results presented in Figure 2.7 indicate that the compatibilized and noncompatibilized blends behaved similarly.

The effect of the presence of SEBS in injection molded blends is illustrated by the results of tensile tests performed on 5-mm-thick injection molded configuration A and B specimens loaded longitudinally and transversely to the injection flow (Figure 2.8). While the

compatibilizer showed only a small influence on the mechanical properties of PS-rich blends, those of 50/50 and 15/85 PS/HDPE were greatly affected by the presence of SEBS. However, while the addition of SEBS increased the ductility of the 45/10/45 PS/SEBS/HDPE blend when compared to that of the 50/50 PS/HDPE blend, it caused a significant drop in ductility in the (13.5/1.5)/85 (PS/SEBS)/HDPE blend when compared to that of the 15/85 PS/HDPE blend. These results can be understood from the difference of morphology of these blends. While the morphology of the 15% minor phase content blend consisted of well-separated individual spherical PS domains, the 50% minor phase content blend was characterized by a co-continuous morphology. As in the case of rigid particulate reinforcements in ductile matrix composites, the 15% minor phase content blend is composed of rigid particles (PS) in a highly ductile matrix (HDPE). In such a case, the plastic deformation of the ductile matrix was promoted by the interface debonding between the particles and the matrix [36]. This debonding resulted in enhanced deformation of the matrix away from the particles. In the (13.5/1.5)/85 (PS/SEBS)/HDPE blend, the presence of SEBS increased the adhesion between the PS rigid particles and the HDPE ductile matrix. Consequently, the ability of the material to debond at the interface and to deform was reduced, resulting in a lower ductility. These results thus show that compatibilization can either reduce or improve the desired mechanical properties by promoting interfacial adhesion.

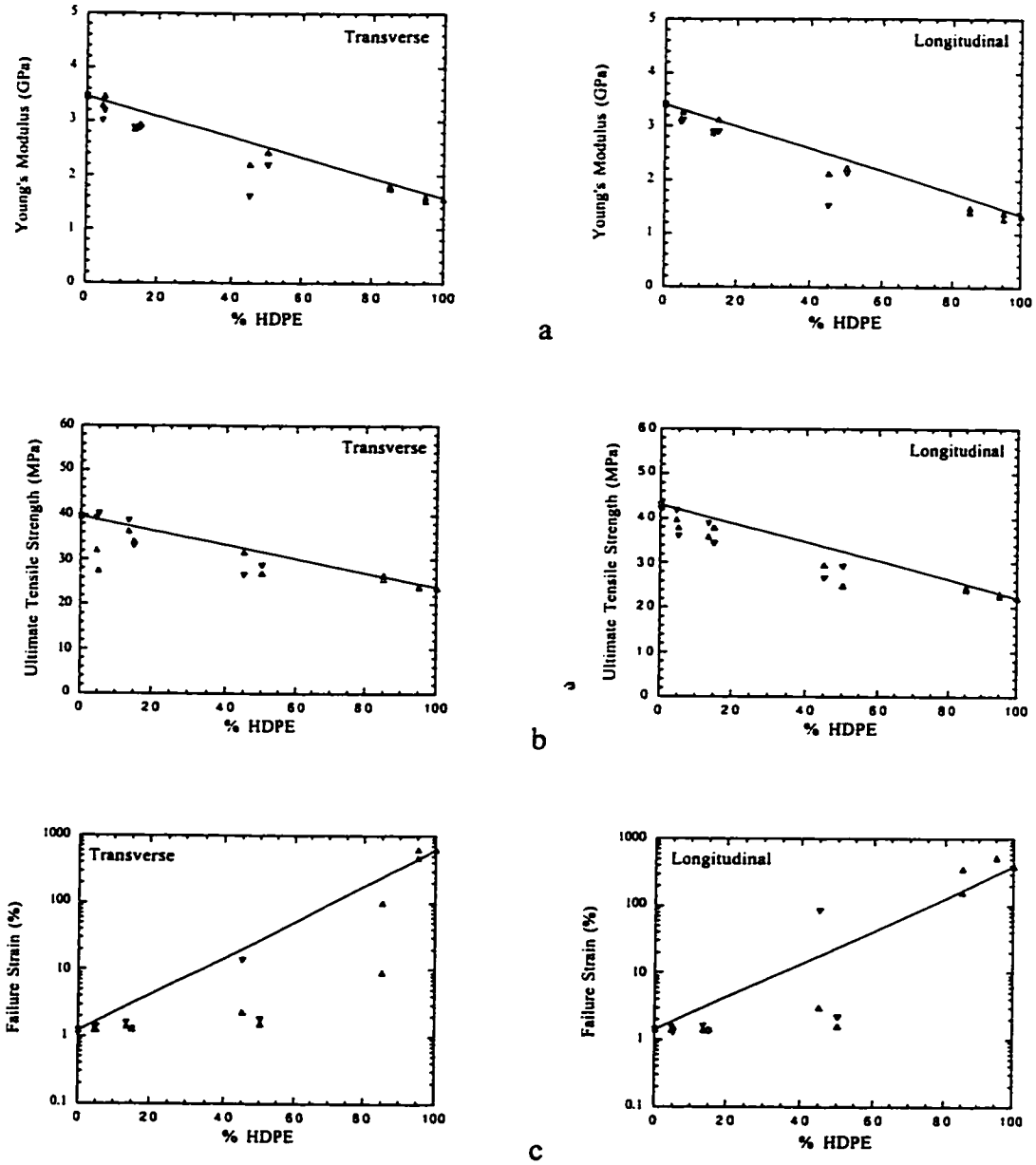
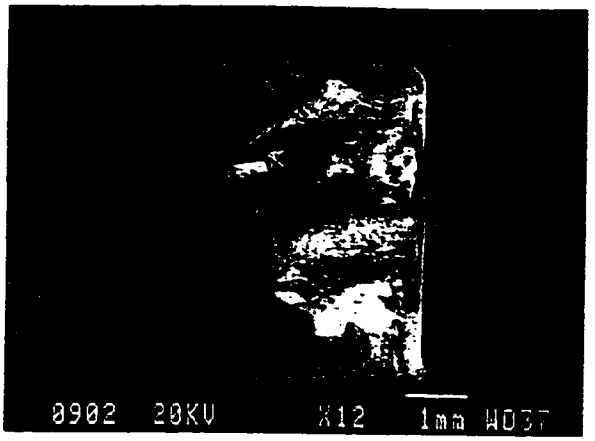
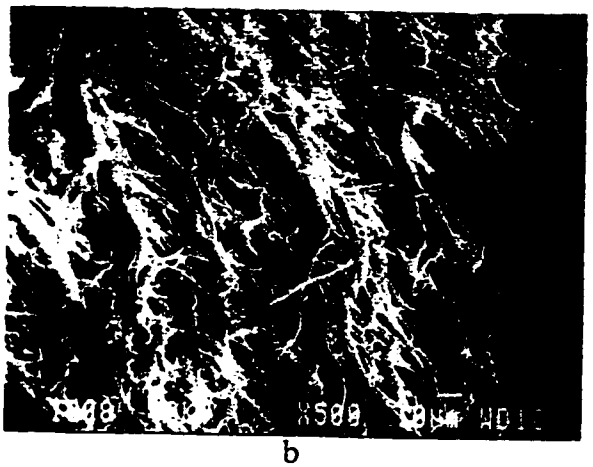


Figure 2.8. Effect of the blend configuration and compatibilization on a) Young's modulus, b) ultimate tensile strength, and c) failure strain of injection molded configuration A (▽,▼) and B (△,▲) 5 mm thick transverse and longitudinal PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends of various compositions. Open symbols represent specimens without SEBS; closed symbols, specimens with SEBS. The law of mixtures obtained from pure PS and HDPE data is represented by straight line.

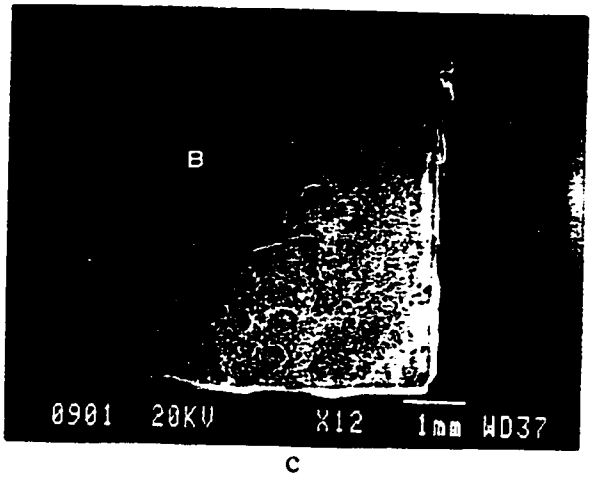
Figure 2.9 shows SEM micrographs of the tensile fracture surface of 15/85 PS/HDPE and (13.5/1.5)/85 (PS/SEBS)/HDPE blends tested in the transverse direction. Important necking was observed in the 15/85 PS/HDPE tensile specimens and fracture occurred in the necked region, as shown at low magnification in Figure 2.9a. At higher magnification, the tensile fracture surface (Figure 2.9b) showed a highly elongated HDPE matrix with PS domains hidden by the HDPE fibrils. The tensile fracture surface of the (13.5/1.5)/85 (PS/SEBS)/HDPE blend (Figure 2.9c) was very different. Fracture occurred predominantly perpendicular to the tensile axis and the fracture surface showed two zones. The first or crack initiation zone (denoted zone A in Figure 2.9c) covered approximately 40% of the total fracture surface and consisted of a craze-like area. Micrographic observations in this zone showed a similar aspect to that of the noncompatibilized blend (Figure 2.9b) with the HDPE matrix less elongated. The second zone (denoted zone B in Figure 2.9c) covered the remainder of the fracture surface and corresponded to the zone where rapid fracture occurred, as indicated by the presence of river lines. The observation of the tensile fracture surface of the 15/85 PS/HDPE specimens thus confirmed the increased deformation of the HDPE matrix as a result of interface debonding in the absence of SEBS. In the presence of SEBS, the deformation of the HDPE matrix was restrained by the strong interface between the rigid PS particles and the ductile HDPE matrix resulting in a relatively brittle fracture. A good indication in support of this strong interface between phases in the presence of SEBS is provided in Figure 2.4 for the same blends showing that the noncompatibilized blend presents well-debonded minor phase domains while the compatibilized blend shows evidence of interfacial cohesion by the presence of a large amount of fractured minor phase particles.



a



b



c

Figure 2.9. Micrographs of tensile fracture surface of configuration B 5-mm-thick injection molded transverse specimens of a) 15/85 PS/HDPE at low magnification, b) 15/85 PS/HDPE at high magnification and c) (13.5/1.5)/85 (PS/SEBS)/HDPE at low magnification. In c), A indicates a craze-like initiation zone; B indicates the rapid fracture zone.

In the case of the 45/10/45 PS/SEBS/HDPE blends, the addition of SEBS led to a large increase in ductility only for the configuration A blends. While both configuration A and B compatibilized blends were characterized by a co-continuous morphology, the co-continuous phases, as shown by cryogenic fracture surfaces presented in Figure 2.10, were more elongated and finer for the compatibilized configuration A blends than for the compatibilized configuration B blends. This difference in morphology is probably responsible for the higher ductility observed for configuration A blends. The loading direction effect observed on the mechanical behavior of the 45/10/45 PS/SEBS/HDPE injection molded blends (Figure 2.8) can be attributed to the important orientation of the co-continuous network. The failure strain of 45/10/45 PS/SEBS/HDPE blend (Figure 2.8c) was considerably higher in longitudinal specimens than in transverse specimens since the co-continuous network was oriented parallel to the longitudinal direction. To illustrate the difference in failure strain between configuration A and B injection molded 45/10/45 PS/SEBS/HDPE blends tested in the longitudinal direction, tensile fracture surfaces are shown in Figure 2.11. Only 20% of the fracture surface of configuration A specimens (Figure 2.11a) was perpendicular to the tensile axis; the other 80% was considerably inclined to this axis and indicated a shear fracture. Highly stretched HDPE ligaments were present in this shear portion of the fracture surface. In contrast, the fracture surface of configuration B specimens (Figure 2.11b) was predominantly perpendicular to the tensile axis, with only small shear lips present. Highly elongated HDPE fibrils in configuration B specimens, indicating a craze-like initiation zone, were observed in an area covering less than 10% of the total fracture surface, as indicated by the arrow in Figure 2.11b.

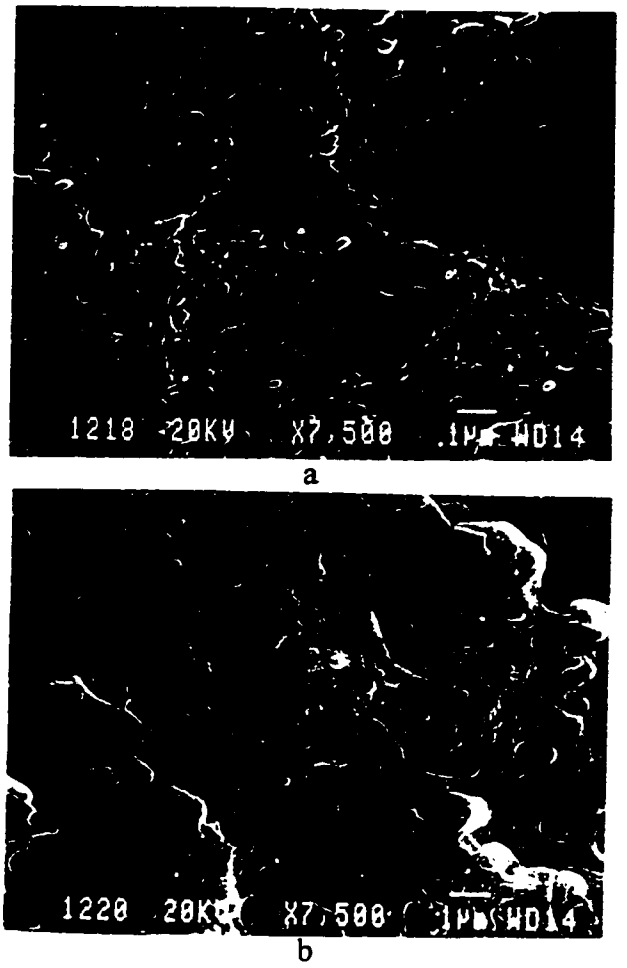


Figure 2.10. Micrographs of cryogenic fracture surface of 45/10/45 PS/SEBS/HDPE 5-mm-thick injection molded specimens: a) configuration A and b) configuration B.

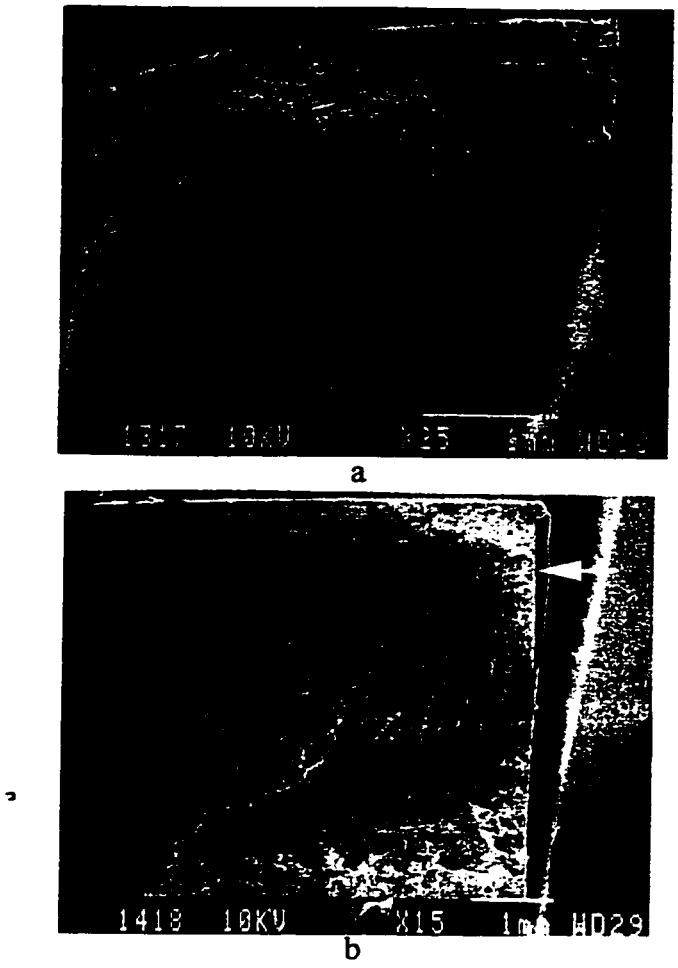


Figure 2.11. Micrographs of tensile fracture surface of 45/10/45 PS/SEBS/HDPE 5-mm-thick injection molded longitudinal specimens: a) configuration A and b) configuration B (craze-like initiation zone indicated by the arrow).

All the tensile test results presented suggest that the mechanical behavior of PS/HDPE blends is controlled by a combination of the matrix orientation of the blends, the particle size, and the PS-HDPE interface cohesion.

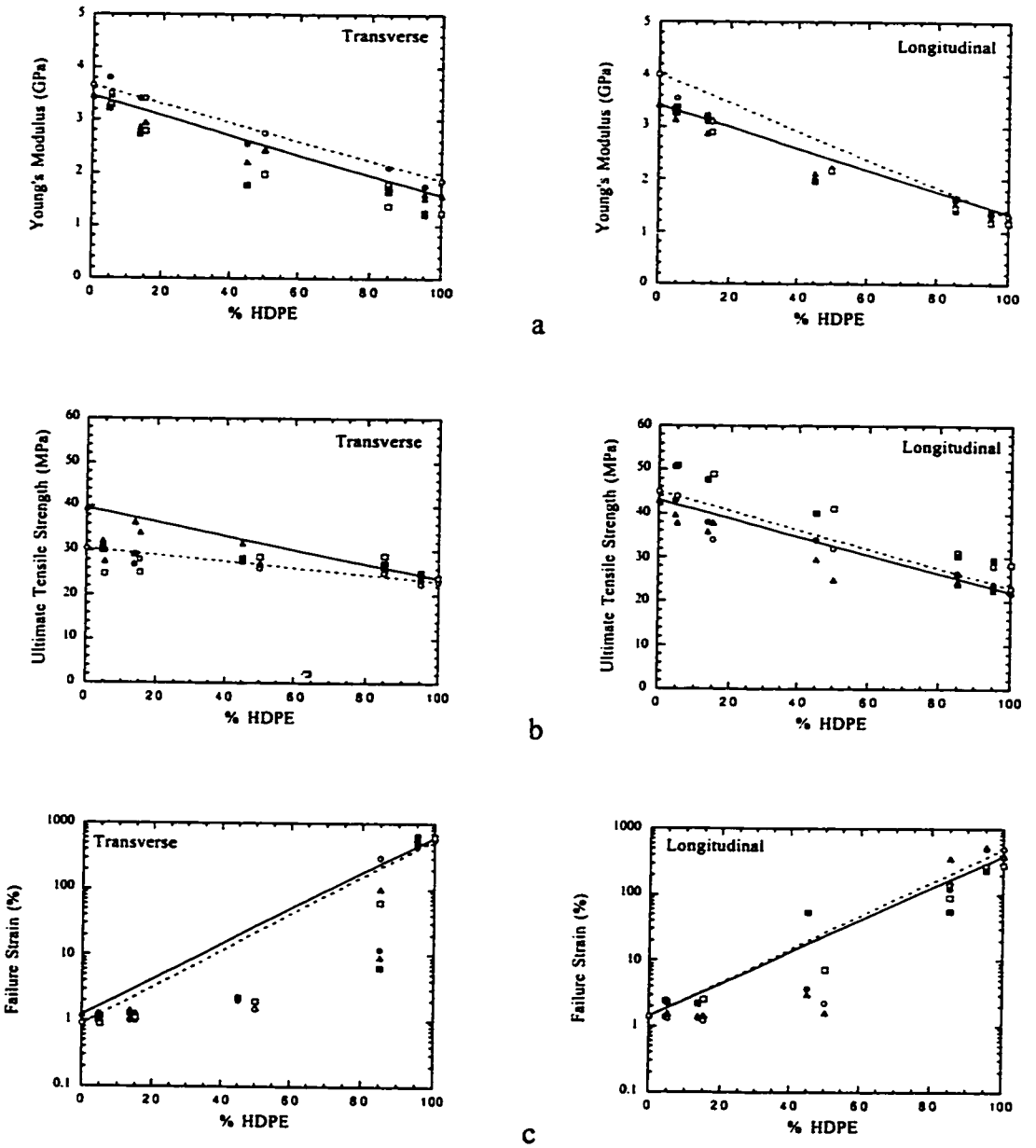


Figure 2.12. Effect of specimen thickness (□,■: 1 mm, ○,●: 3 mm, and △,▲: 5 mm) on a) Young's modulus, b) ultimate tensile strength and c) failure strain of injection molded configuration B PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends. Open symbols represent specimens without SEBS; closed symbols, specimens with SEBS. Results are presented for transverse and longitudinal specimens. The law of mixtures is traced from pure PS and HDPE data for 3-mm-thick specimens (- - -) and 5-mm-thick specimens (——).

The effect of the thickness of injection molded specimens on the mechanical behavior of the PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends is presented in Figure 2.12. As mentioned earlier, the differences in tensile behavior with specimen thickness may be attributed to the skin effect. Since all specimens were injection molded under similar conditions, the orientation and morphological characteristics of minor phase domains and matrix macromolecules in the skin layer and core were assumed, in a first approximation, to be qualitatively equivalent for specimens of different thickness. The influence of the specimen thickness on the tensile properties should then arise primarily from the relative importance of the skin compared to the full thickness of the specimens (skin ratio). The results in Figure 2.7 show that the ultimate tensile strength of pure PS and HDPE depended on the loading direction (longitudinal versus transverse), displaying a considerable orientation effect. The same effect was observed for PS/HDPE and PS/SEBS/HDPE blends of various compositions and was attributed to the macromolecule orientation of the matrix. Accordingly, the ultimate tensile strength for similar blends of different thickness (Figure 2.12b) demonstrated a strong loading direction effect. Moreover, the ultimate tensile strength increased with decreasing thickness in longitudinal specimens and decreased with decreasing thickness in transverse specimens. The effect of the specimen thickness on the ultimate tensile strength seemed to be less pronounced in the presence of SEBS, particularly for the HDPE-rich blends, probably because of an increased adhesion, which promotes efficient stress transfer between phases in the blends. Thinner specimens (1 mm), in which the skin represented almost the entire thickness (skin ratio $\approx$ 0.9), exhibited a strong anisotropy as a result of the orientation of the skin, explaining the thickness effect on the ultimate tensile strength. The failure strain of longitudinal specimens increased with decreasing specimen thickness for PS-rich blends with and without SEBS (Figure 2.12c). Also, failure strain considerably increased in the presence of SEBS for the 1-mm-thick

45/10/45 PS/SEBS/HDPE specimens. This effect of increased failure strain in the presence of SEBS is very similar to that of 45/10/45 PS/SEBS/HDPE configuration A 5-mm-thick specimens (Figure 2.8) and was attributed to the very fine highly oriented co-continuous morphology. Finally, no clear effect of the specimen thickness on the failure strain of HDPE-rich blends was observed (Figure 2.12c). While failure strain seems to decrease with decreasing thickness in HDPE-rich longitudinal specimens, failure strain in HDPE-rich transversal specimens did not show a systematic variation with specimen thickness.

2.5 Conclusions

From the results of this study, it can be concluded that, for the PS/HDPE blend employed:

- High shear rates encountered during extrusion blending can lead to considerable minor phase emulsification by promoting extensive disintegration of fibrils into particles without compatibilization for such a PS/HDPE blend characterized by a viscosity ratio approaching unity.

- Evidence of adhesion between the PS and HDPE phases was observed in the presence of SEBS in HDPE-rich blends.

- In subsequent postforming operations, fibril disintegration into spherical domains, shape relaxation of elongated domains and minor phase coarsening were observed. In compression molding, observations of the morphological evolution and of the rheological behavior indicate that minor phase coarsening could be attributed to the Ostwald ripening mechanism. Compatibilization was found to affect minor phase coarsening, with this effect being dependent upon the composition of the blend.

- For compression molding and injection molding, the minor phase coarsening as well as the macromolecule orientation involved strongly affected the tensile behavior of the blend. Thus, compatibilization affected the tensile behavior of the blend, with this effect being also composition dependent.

Finally, the effect of SEBS on the phase morphology as well as on the mechanical behavior of PS/HDPE blends leads to the conclusion that compatibilization of a given immiscible polymer blend can have either a beneficial or a detrimental effect, depending on the blend composition, the compounding process and the postforming process.

2.6 Acknowledgments

The authors are grateful to Dr. L. A. Utracki for useful comments. Financial assistance from the NSERC (Canada) and FCAR (Québec) research support programs is gratefully acknowledged.

2.7 References

1. L. A. Utracki, in *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser, Munich (1989).

2. H. El Kadi, J. Denault, D. Tapin, M. F. Champagne, L. A. Utracki, and M. M. Dumoulin, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 41, 3143 (1995).

3. M. N. Bureau, H. El Kadi. J. Denault, J .I. Dickson, and S. Fréchinet, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 42, 2220 (1996).

4. S. Tomotika, *Proc. Roy. Soc.*, 150, 322 (1935).

5. M. R. Kamal, L. Song, and P. Singh, *Polym. Compos.*, 7, 323 (1986).

6. F. Ghiam and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 76 (1991).

7. F. M. Mirabella, Jr., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 32, 1205 (1994).

8. B. Crist and A. R. Nesarikar, *Macromolecules*, 28, 890 (1995).

9. D.-W. Park and R.-J. Roe, *Macromolecules*, 24, 5324 (1991).

10. W. Z. Ostwald, *Phys. Chem.*, 34, 495 (1901).

11. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 35 (1961).

12. F. M. Mirabella, Jr. and J. S. Barley, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 32, 2187 (1994).

13. R.-J. Roe and C.-M. Kuo, *Macromolecules*, 23, 4635 (1990).

14. L. A. Utracki and Z. H. Shi, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1824 (1992).

15. C. B. Bucknall, in *Toughened Plastics*, L. Holliday and A. Kelly, eds., Applied Science Publishers, London (1977).

16. Wu, S., *Polymer*, 26, 1855 (1985).

17. I. M. Ward, in *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd Ed., John Wiley & Sons (1983).

18. M. R. Kamal, M. A. Sahto, and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 637 (1983).

19. P. F. Bright and M. W. Darlington, *Plast. Rubber Process Appl.*, 1, 139 (1981).

20. W. M. Barentsen and D. Heikens, *Polymer*, 14, 579 (1973).

21. D. Heikens and W. M. Barentsen, *Polymer*, 18, 69 (1977).

22. D. Heikens, N. Hoen, W. M. Barentsen, P. Piet, and H. Ladan, *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.: Mechanical Properties and Morphology of Copolymer Modified Polymer Blends*, 62, 309 (1978).

23. R. Fayt, R. Jérôme, and Ph. Teyssié, *J. Polym. Sci.: Polym. Let. Ed.*, 19, 79 (1981)

24. *ibid.*, 19, 1269 (1981).

25. M. Matos, P. Lomellini and B. D. Favis, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 40, 1517 (1994).

26. T. Appleby, F. Cser, G. Moad, E. Rizzardo, and C. Stavropoulos, *Polym. Bull.*, 32, 479 (1994).

27. M. Bousmina, P. Bataille, S. Sapieha, and H. P. Schreiber, *Compos. Interf.*, 2, 171 (1994).

28. C. R. Lindsey, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1 (1981).

29. M. C. Schwarz, J. W. Barlow, and R. D. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 2053 (1988).

30. R. Fayt, R. Jérôme, and Ph. Teyssié, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27, 775 (1989).

31. H. Welander and M. Rigdahl, *Polymer*, 30, 207 (1989).

32. G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, A138, 41 (1932).

33. *Ibid.*, A146, 501 (1934).

34. C. Wagner, *Z. Electrochem.*, 65, 581 (1961).

35. L. A. Utracki, in *Current Topics in Polymer Science*, R. M. Ottenbrite, L. A. Utracki and S. Inoue, eds., Hanser, Munich (1987).

36. J. Denault and T. Vu-Khanh, *Polym. Compos.*, 9, 360 (1988).

CHAPITRE III

COMPARISON OF THE FATIGUE PROPAGATION BEHAVIOR OF POLYSTYRENE AND 95/5 POLYSTYRENE/POLYETHYLENE BLENDS

Le comportement en fatigue-propagation du PS pur et des mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) moulés par injection à une fréquence de 0.2, 2 et 20 Hz a été étudié. À 2 et 20 Hz, les taux de propagation de fissure en fatigue (da/dN) mesurés dans les mélanges sont inférieurs à ceux mesurés dans le PS, particulièrement en présence de SEBS. Dans le PS, des DGB associées à la rupture des craquelures sont observées à faible da/dN, de larges cupules à da/dN intermédiaire et des stries de fatigue à da/dN élevé. Dans les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE), des DGB également associées à la rupture des craquelures sont observées à da/dN faible et élevé et de larges cupules à da/dN intermédiaire. La réduction des taux de propagation en fatigue causée par l'addition de HDPE est associée à la présence de particules de HDPE étirées. La rupture de ces particules survient en arrière du front de fissure. De plus, une augmentation de l'adhésion particule-matrice en présence de SEBS est notée. Les résultats montrent qu'une augmentation de la fréquence d'essai cause une réduction des taux de propagation en fatigue. Les observations fractographiques des surfaces de fatigue indiquent que cet effet est associé à une réduction de la déformation cyclique dans la zone de rupture en avant du fond de fissure lorsque la fréquence augmente, semblable au fluage

CHAPITRE III

COMPARISON OF THE FATIGUE PROPAGATION BEHAVIOR OF POLYSTYRENE AND 95/5 POLYSTYRENE/POLYETHYLENE BLENDS

3.1 Abstract

The FCP behavior of PS, of 95/5 PS/HDPE and of 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) was studied at cycling frequencies (f) of 0.2, 2 and 20 Hz. At the latter two frequencies, the FCGR's in the blends were lower than in PS, especially when a SEBS triblock copolymer was added as a compatibilizer. The fractographic features observed were analyzed in detail. DGB's, associated with the fracture of crazes, formed at low FCGR's in PS and at low and high FCGR's in the blends. Large dimple-like features formed at intermediate FCGR's in PS and in the blends and fatigue striations at high FCGR's were observed in PS. The observations indicated that the reduction in FCGR when HDPE was added to PS was associated with the presence of stretched HDPE particles which fractured behind the crack front, with increased particle-matrix adhesion favored by the compatibilizer. An increase in cycling frequency decreased the FCGR's, with the fractographic observations indicating that this effect was associated with a decrease in the time-dependent deformation in the fracture process zone slightly ahead of the crack tip.

3.2 Introduction

Blends, in which rubber is added to a glassy thermoplastic such as polystyrene, are well known for their improved mechanical properties, particularly their impact strength [1]. More recently, blends of low glass transition temperature thermoplastics, such as PE or PP, as the minor phase in glassy thermoplastics have been developed [2-10]; however, a well-dispersed distribution of minor phase particles with a diameter of approximately

1-5 μm as well as a high strength particle-matrix interface are required in order to obtain significant toughening effects in multiple crazing conditions [11-17]. Because of the importance of fatigue failures in practical applications, a good understanding of the fatigue crack propagation behavior of polymer blends is desirable.

A number of studies [18-33] have considered the behavior of thermoplastic polymers under cyclic loading. DGB's have been observed on the fracture surfaces at low cyclic stress intensity factors, ΔK, [18] and have been associated with crazed material in the cyclic plastic zone, r_p [18-20]. Some authors reported a second degree power-law relationship between the DGB spacing and ΔK [18,34-36], in agreement with the Dugdale plastic zone size [37] given by

$$r_p = \frac{\pi}{8}\left(\frac{K_{max}}{\sigma_y}\right)^2 \qquad (3.1)$$

where K_{max} is the maximum stress intensity factor and σ_y is the conventional tensile strength, while others [35,38,39] have reported a linear relationship between the DGB spacing and ΔK. In such DGB's, CTOD measurements have indicated that only a fraction (1/2 to 2/3) of the craze is fractured during a discontinuous crack propagation event and that a new DGB is formed simultaneously with crack propagation through the former DGB [39,40].

Fatigue striations, characterized by the interstriation spacing in agreement with the macroscopic FCGR [25,36], suggesting that a striation is formed during each stress cycle, have also been reported on the fracture surface of various polymers at relatively high ΔK [29,36,41]. Over a wider range of ΔK, however, some results have indicated that the striation spacing does not always agree with the macroscopic FCGR [31,42,43].

In pre-notched specimens, a decreasing FCGR with increasing f has been observed, usually for thermoplastic polymers showing a secondary viscoelastic transition (β-peak) at the fatigue testing temperature and frequency [18,20,21,34,44-50]. An increase in FCP resistance with increasing f is designated as a positive frequency effect. When a secondary viscoelastic transition is not observed in the fatigue testing conditions, however, the FCGR does not usually vary with f [21,25,51]. Since the β-peak represents a region of maximum loss compliance, hysteretic heating caused by energy dissipation during fatigue loading should occur near this peak. In the case of confined deformation as in plane strain FCP tests, a localized temperature rise in the plastic zone near the crack tip may occur. With a significant increase in temperature, yielding in the material near the crack tip should be enhanced, leading to an increase in crack tip radius. It has been argued that the FCGR can be expected to be lowered [26], as a result of the crack tip region experiencing a lower effective ΔK. However, despite the general agreement between the presence of a β-peak secondary viscoelastic transition and the frequency effect on FCGR, very few experimental observations of a significant temperature rise in the crack tip region accompanying FCGR reduction with increasing f have been reported [30,52].

The objectives of this paper is to investigate the FCP behavior of PS and of 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends, to identify the mechanisms of fatigue propagation by means of fractographic observations and to verify and explain the existence of a loading frequency effect on the FCGR. The effects of a SEBS triblock copolymer added as a compatibilizer in order to increase the PS-HDPE interface cohesion [3-7,53-58] are also discussed.

3.3 Experimental Procedure

3.3.1 Material Preparation

The materials employed were a HDPE *HBL-455A* ($\overline{M}_w = 171000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 20.3$, where $\overline{M}_w$ and $\overline{M}_n$ are respectively the weight average and the number average molecular weight), an atactic extrusion grade PS *GPPS103* ($\overline{M}_w = 270000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.0$) supplied by Novacor, and a SEBS triblock copolymer *Kraton G1652* as compatibilizer supplied by Shell Development Corp. These polymer grades were chosen for their melt viscosity ratio approaching unity at high shear rates [10]. They were blended at 200°C in a 34 mm Leistritz co-rotating twin screw extruder, with the screw speed set at 180 rpm. The screw configuration consisted of a melting zone composed of eight kneading discs staggered at +60° followed by four discs staggered at -30° and a mixing zone composed of two pairs of 7.5 mm discs staggered at 90°. No reverse element was employed. Two groups of granulated blends were obtained, the first containing no compatibilizer, and the second containing 10% of SEBS compatibilizer by weight of the minor phase (*i.e.*, HDPE), added to this phase before the PS/(SEBS/HDPE) blending in order to optimize the compatibilization. The composition of the blend without the addition of SEBS was 95/5 PS/HDPE and, the composition of the blend with SEBS was 95/(4.5/0.5) PS/(HDPE/SEBS). The blends were injection-molded into 75 mm x 100 mm plates with a thickness of 5 mm. An Engel 75-ton injection machine was employed at a constant flow rate of 63.5 mm/s. A relatively high melt temperature at the injection nozzle of 265°C was used due to the extrusion grade nature of the PS employed. The temperature of the mold was 65°C. The holding pressure was set at 2 MPa and the holding time was 10 s.

3.3.2 Dynamic Testing

Dynamic shear modulus measurements were performed on PS specimens using a Rheometric's model 605 rheometric mechanical spectrometer. The tests were done at frequencies of 1 and 16 Hz over a temperature range extending between -40°C to +100°C, with the test temperature increasing at a constant rate of 2°C/min. The applied strain was 0.2% in rotation. For these RMS measurements, the pellets were vacuum-dried for 12 hours at 75°C, before the specimens were compression-molded at 210°C into 3 mm x 12 mm x 45 mm bars.

3.3.3 Tensile Testing

Tensile stress-strain tests were performed following ASTM D-638 standard test method at 23°C using a computer-controlled Instron tester. The crosshead speeds employed were 0.5, 5 and 50 mm/min, which resulted in engineering strain rates of 3×10^{-4} s^{-1}, 3×10^{-3} s^{-1} and 3×10^{-2} s^{-1}, respectively. A longitudinal extensometer 25.4 mm in length was employed to measure the engineering strain. The reduced section of the tensile specimens were conform to ASTM D-638 type IV specimens, with the over-all length being 75 mm. The specimen thickness was that of the molded plates (5 mm). Young's modulus was estimated at very low strain (< 0.4%) by the tangent modulus of elasticity. Young's modulus, the tensile strength and the tensile strain (*i.e.*, the engineering stress and strain reached when the load is maximum) and the engineering strain at failure reported are averages determined from four to eight tests. Standard deviation of the reported values was lower than 5%.

3.3.4 Fatigue Crack Propagation Testing

The FCP tests were performed at 23°C and 50% of humidity following the ASTM E-647 standard test method, employing a computer-controlled servo-hydraulic Instron tester, a sinusoidal waveform, a cycling frequency of 2 and 20 Hz and a R-ratio ($R = P_{min}/P_{max}$, where P_{min} and P_{max} are respectively the minimum and maximum load applied) of 0.1. Compact tension (CT) specimens (Figure 3.1) were employed, with a thickness, B, equal to that of the injection-molded plates (5 mm), a specimen width, W, of 50 mm, a notch depth of 9 mm and a notch opening width of 2.5 mm. A razor-blade cut was introduced manually at the notch tip just prior to the start of precracking. The specimens were loaded for propagation normal to the injection direction (Figure 3.1). On-line crack length monitoring was performed employing the compliance method, with the compliance measured by a clip-on COD gage. Each FCGR measurement was obtained over a minimum propagation distance of 0.15 mm. The crack length, a, was also measured manually using a traveling microscope to verify the crack length monitoring by the compliance method. The measured compliance function U was converted into crack length using the appropriate equation taken from ASTM E-647. All specimens were precracked at $R = 0.1$ under constant ΔK such that the final K_{max} in precracking was less than the minimum K_{max} value of the following FCP test. A ΔK-gradient of 0.09 mm^{-1} given by $(K^{-1})(dK/da)$ was employed to generate ΔK data.

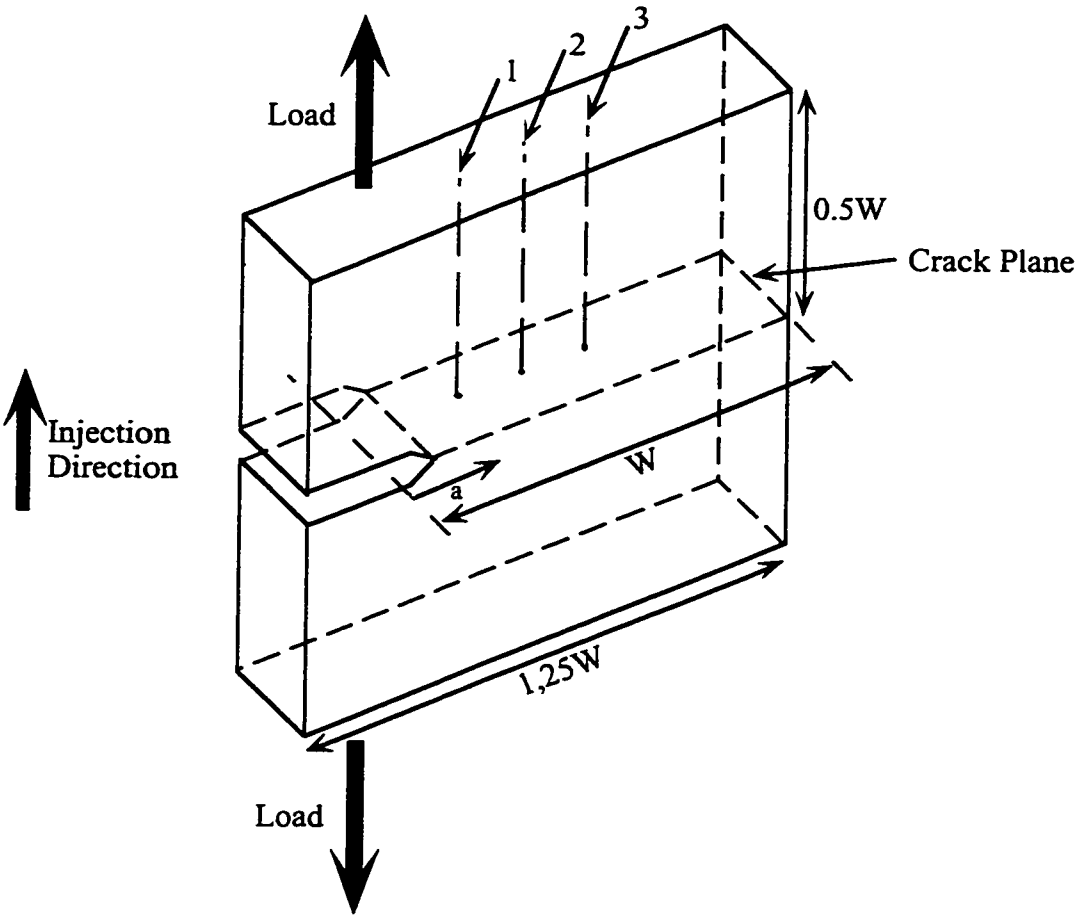


Figure 3.1. Schematic representation of the CT specimens employed for the FCP tests with the injection direction parallel to the loading axis. The locations of thermocouples at times employed are indicated by thin arrows 1, 2 and 3.

A second set of FCP tests at three frequencies (0.2, 2 and 20 Hz) and at three constant ΔK values of 0.3, 0.65 and 0.9 MPa$\sqrt{m}$ was performed on each specimen, starting at the lowest ΔK value and finishing at the highest value. The crack propagation data were obtained over a minimum distance of 2 mm for each test condition. Similar tests were also performed on modified CT specimens, in which side grooves 0.45 mm in depth were present along the crack plane, in order to eliminate any effect of the oriented skin in these specimens obtained from injection molding.

3.3.5 Crack Tip Temperature Rise Measurements

The rise in temperature at the crack tip was monitored by two methods. The first consisted of crack tip temperature measurements using an Agema 900 infrared camera with a spectral range of 8 to 12 μm, a thermal sensitivity of 0.08°C at 30°C and an accuracy of 1°C. The spatial resolution was 660 μm horizontally and 550 μm vertically. The second method consisted of crack tip temperature measurements using 1 mm-diameter copper-Constantan thermocouple probes with an accuracy of 0.2°C inserted into the CT specimens and positioned at the mid-thickness at three different sites on the expected crack plane, as shown in Figure 3.1.

3.3.6 Fractographic Observations

The fatigue fracture surfaces were first coated with gold-palladium and then observed with a JEOL JSM-6100 SEM. The size and shape of the fractographic feature reported were evaluated, in most cases, on stereographic observations obtained using two photographs with a 6° difference of tilt angle. Observations on matching fracture surfaces were also carried out to determine the fracture surface profile. Computer-assisted image analysis was employed to evaluate the surface density of minor phase particles (number of particles per unit area) on the FCP fracture surface of the PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) specimens. The lowest particle count employed was 400.

3.4 Results and Discussion

3.4.1 Viscoelastic Spectrum

The RMS technique was employed to verify the presence of a secondary viscoelastic transition in the testing conditions. The viscoelastic spectrum of the PS matrix is shown in Figure 3.2 for two different testing frequencies. Around the testing temperature (*e.g.*, 23°C), a change in the damping ratio (tan δ = E"/E', with E" being the loss modulus and E', the storage modulus) to a maximum value of 1.5×10^{-2} and 1.1×10^{-2} was observed at 1 and 16 Hz, respectively. However, the hysteretic heating being proportional to the tan δ value at the testing temperature and frequency [59,60] and limited to the cyclic plastic zone, a relatively low temperature rise in the crack tip region during FCP tests is expected. This indicates the presence of a weak β-peak transition near room temperature in PS for both frequencies, as already reported by Illers [61].

3.4.2 Tensile Behavior

A representative engineering stress-strain curve for the three strain rates employed is shown in Figure 3.3 for the PS specimens. As expected, higher strain rates lead to higher Young's modulus, tensile strength, tensile strain and strain at failure. However, the tensile test results reported in Table 3.1 indicate that the strain rate has only a limited effect on the tensile behavior. Increasing the strain rate by two orders of magnitude results in an increase of less than 5% in Young's modulus and less than 13% in the tensile strength. In general, amorphous polymers are known to be little affected by the strain rate because of the limited reorientation during deformation as a result of their high rigidity and entanglement density [62].

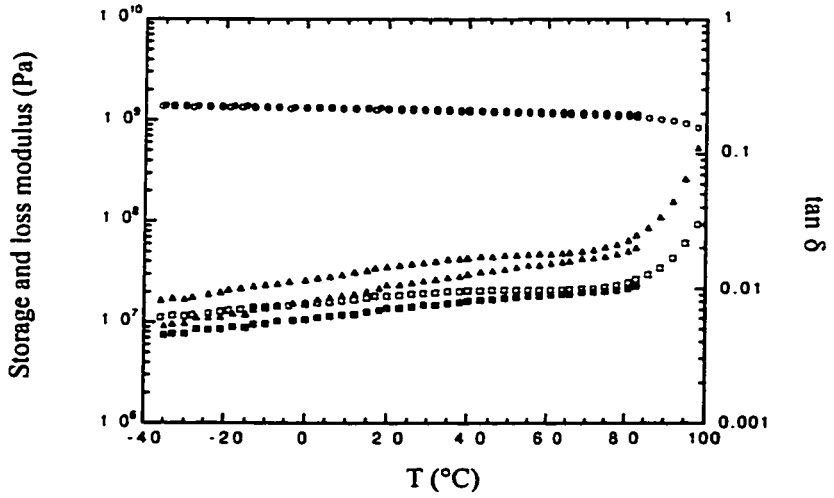


Figure 3.2. Viscoelastic spectra for pure PS showing the variation of the storage shear modulus G' (○,●), the loss shear modulus G" (□,■) and the damping ratio tan δ (△,▲) with the testing temperature T at a testing frequency of 1 Hz (open symbols) and 16 Hz (closed symbols).

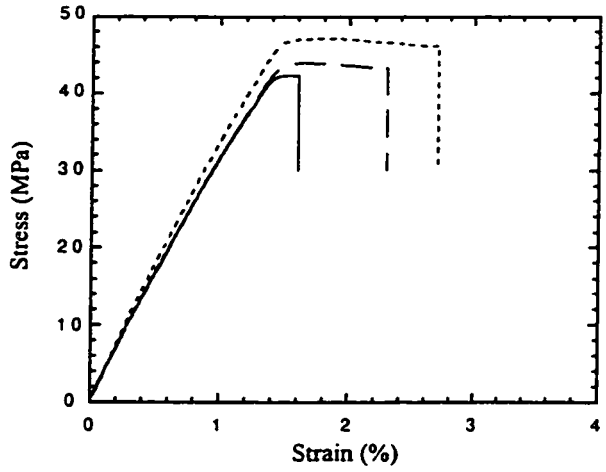


Figure 3.3. Engineering tensile stress-strain curves for pure PS specimens at engineering strain rates of 3×10^{-4} s^{-1} (——), 3×10^{-3} s^{-1} (— —) and 3×10^{-2} s^{-1} (- - -).

Table 3.1. Tensile test results at engineering strain rates of 3 x 10^{-4} s^{-1}, 3 x 10^{-3} s^{-1} and 3 x 10^{-2} s^{-1} for PS and for 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE).

Material	Engineering Strain Rate (s^{-1})	Young's Modulus (GPa)	Tensile Strength (MPa)	Tensile Strain (%)	Strain at Failure (%)
PS	3 x 10^{-4}	3.4	42	1.4	1.6
	3 x 10^{-3}	3.4	44	1.4	2.4
	3 x 10^{-2}	3.5	47	1.5	2.7
95/5 PS/HDPE	3 x 10^{-4}	3.0	40	1.6	1.6
	3 x 10^{-3}	3.0	41	1.7	1.8
	3 x 10^{-2}	3.1	44	1.7	1.8
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	3 x 10^{-4}	2.9	40	1.7	1.7
	3 x 10^{-3}	3.0	42	1.7	1.9
	3 x 10^{-2}	3.0	45	1.7	2.2

Table 3.1 also shows that the addition of HDPE to the PS matrix reduces Young's modulus and the tensile strength, similar to results in rubber-toughened blends such as HIPS [63]. However, the addition of HDPE does not lead to an increased fracture strain, in contrast to the very large strain at fracture obtained for HIPS specimens. The low ductile phase content in the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens tested, compared to that of HIPS (typically 20 to 30%), may explain this lack of toughening effect. A previous study [10] has shown that a considerable increase in toughness and fracture strain is obtained for higher HDPE contents.

3.4.3 FCP Behavior

FCP tests at increasing ΔK with a constant ΔK-gradient were performed at 2 and 20 Hz. The FCGR (da/dN, where N is the number of cycles) plotted against ΔK on a log-log scale are shown in Figure 3.4 for PS specimens and for PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) specimens. This figure shows the constant power-law regime or Paris regime [64] described by the following relationship

$$\frac{da}{dN} = A \cdot \Delta K^n \tag{3.2}$$

where A and n are material constants. The results show that the crack growth rate increases with decreasing f, in agreement with previous results obtained for PS and rubber-toughened PPO/PS blends [21,34]. The FCP results also showed less experimental dispersion at 2 Hz than at 20 Hz.

Additional FCP tests were performed for each material at three constant ΔK values (0.3, 0.65 and 0.9 MPa$\sqrt{m}$) for three cycling frequencies (0.2, 2 and 20 Hz). Power-law regressions were obtained to compare the FCP behavior of each material based on at least 30 da/dN-ΔK experimental points at each f. The A and n values obtained from equation 2 are presented in Table 3.2, with the exponent n corresponding to an almost constant value of 2.6. Thus, this material constant does not seem to be affected by f, by the presence of HDPE nor by the addition of SEBS. This value of n can be compared to values of 2.8 to 4.3 previously reported for PS [21,25,26,65]. Table 3.2 also indicates that the constant A decreases with increasing f, with the FCGR reduced by approximately a factor of 2 to 2.5 when f is increased by a factor of 10. This factor is in agreement with that of 2.3 previously reported for PS [21,34] and reflects the higher FCP resistance obtained with increasing f. Table 3.2 also suggests that the addition of HDPE, especially when compatibilized with SEBS, leads to a small but significant increase in FCP resistance at

2 and 20 Hz, while at 0.2 Hz the effect is smaller. Also shown in Table 3.2 is that modification of the CT specimens by removing a 0.45 mm deep layer along the crack plane at the lateral surfaces also affected the FCP behavior.

Table 3.2. Material constants, A and n, for the FCP relationship obtained for pure PS and for 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) at cycling frequencies of 0.2, 2 and 20 Hz, including those of modified CT specimens (*i.e.*, with side grooves present).

Material	f (Hz)	A	n
PS	0.2	2.6×10^{-3}	2.6
	2	1.3×10^{-3}	2.6
	20	6.6×10^{-4}	2.6
Modified CT Specimen	20	7.6×10^{-4}	2.3
95/5 PS/HDPE	0.2	2.6×10^{-3}	2.5
	2	1.1×10^{-3}	2.6
	20	5.1×10^{-4}	2.6
Modified CT Specimen	20	5.7×10^{-4}	2.2
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	0.2	2.2×10^{-3}	2.4
	2	1.0×10^{-3}	2.6
	20	3.5×10^{-4}	2.5
Modified CT Specimen	20	4.5×10^{-4}	2.7

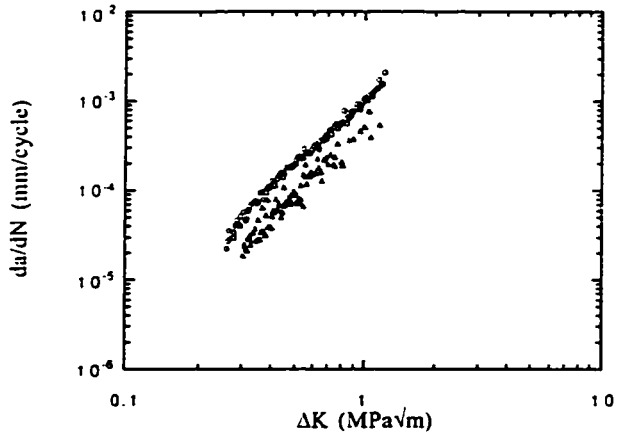


Fig. 3.4a

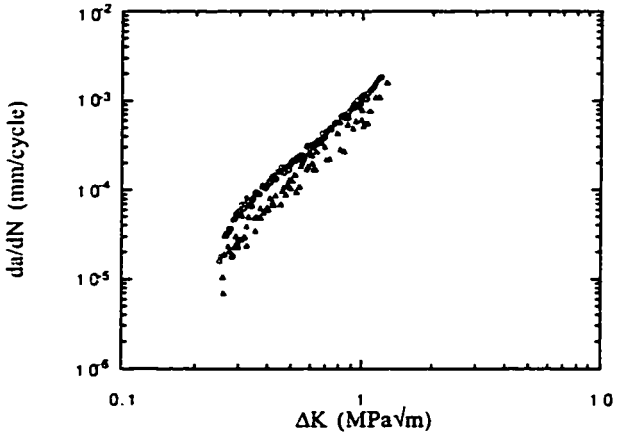


Fig. 3.4b

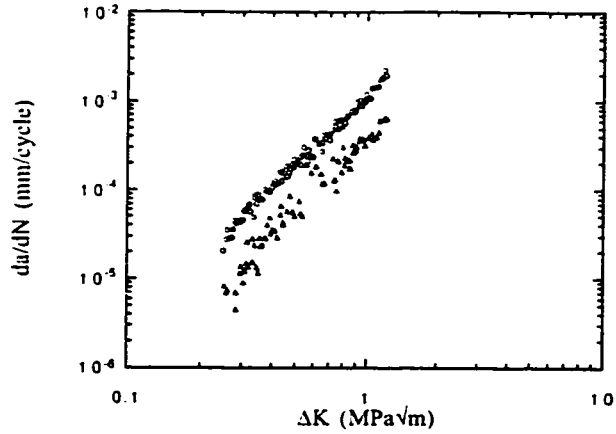


Fig. 3.4c

Figure 3.4. FCP curves showing log da/dN plotted against log ΔK at 2 (○) and 20 Hz (Δ) for: a) pure PS, b) 95/5 PS/HDPE, and c) 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE).

3.4.4 Crack Tip Temperature Rise Measurements

Neither the thermocouple probes inserted into the PS specimens in front of the crack tip nor the infrared camera employed to record the temperature rise on the surface of these specimens noted a temperature rise higher than 0.5°C during the FCP tests. This temperature rise in the plastic zone in front of the crack tip should not be strong enough to significantly alter the mechanical behavior of the polymer tested.

3.4.5 Fractographic Observations

DGB's at low da/dN (typically up to 1-2 x 10^{-4} mm/cycle), large dimple-like features at medium da/dN (typically from 1-2 x 10^{-4} mm/cycle to 3-4 x 10^{-4} mm/cycle) and striation-like features at high da/dN (typically greater than 3-4 x 10^{-4} mm/cycle) were observed to be the dominant fractographic features associated with FCP in PS specimens as well as in 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens. A schematic diagram of a

typical FCP curve showing these three regions of fractographic features is presented in Figure 3.5. Such a diagram showing only the DGB region on a FCP curve has been presented by Takemori [29].

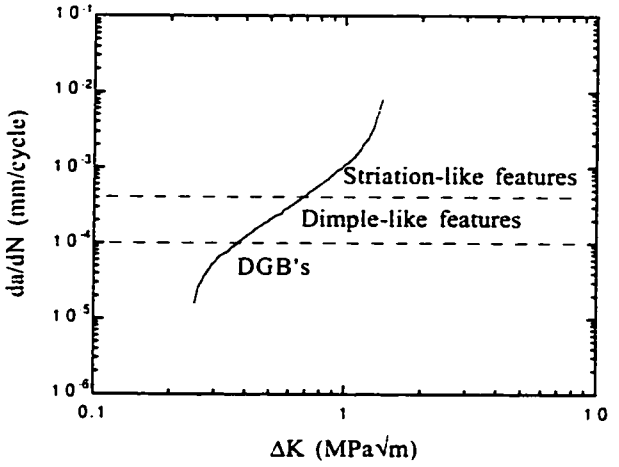


Figure 3.5. Schematic diagram of a typical FCP curve showing the region in which the formation of DGB's, of large dimple-like features and of striation-like features dominate. In the region of striation-like features, large dimple-like features are also present but decrease in quantity as da/dN increases.

3.4.5.1 PS Specimens

The FCP fracture surface of the PS specimens showed the presence of DGB's at low FCGR's for all test frequencies, including in the precrack region. Observations of typical DGB's formed in the fatigue region of the PS specimens cycled at 2 and 20 Hz at a similar low ΔK (0.37 and 0.38 MPa√m, respectively) and at relatively low FCGR (7×10^{-5} and 4×10^{-5} mm/cycle, respectively) are presented in Figure 3.6. The DGB width is approximately 20 μm for both frequencies; however, the DGB fracture surface morphology is significantly influenced by f. The number of cycles associated with the DGB formation

at this ΔK was evaluated as approximately 286 and 500 cycles at 2 and 20 Hz, respectively. The fracture surface of the DGB's produced at 2 Hz shows an important number of very thin elongated fibrils separating microvoids or dimples, while that produced at 20 Hz shows a considerably smaller number of fibrils and larger microvoids. These observations indicate that for a similar ΔK value more microvoids are nucleated in the crazed region ahead of the crack tip at the lower f as previously reported by Hertzberg *et al.* [25] while at the higher f more growth of individual microvoids occurred prior to the crack advance. These observations suggest that at least at this ΔK level the nucleation of more microvoids at the lower f is responsible for the higher FCGR.

The width of the DGB's formed in PS specimens was measured for different ΔK (Figure 3.7a). As previously mentioned, no effect of the test frequency on the width of the DGB's was noted. As shown by Figure 3.7a, an important dispersion is noted in the width of the DGB's measured. This dispersion is not due to the experimental measurements obtained from stereofractographs, but rather to the nature of the DGB formation. However, despite this large dispersion, it can be observed that the width of the DGB's varies with ΔK^i, with the i exponent being between 1 and 2. The average value of the exponent obtained was approximately 1.5 but there was considerable scatter in the results. This value can be compared with studies which found that the DGB spacing varies linearly with ΔK for PVC, PMMA, PC and vinylurethane [38-40,66] while other studies found that the DGB spacing varies with ΔK^2 in a variety of thermoplastic glassy polymers [18,34-36]. Also shown in Figure 3.7a are the striation-like spacing measurements as a function of ΔK, which are clearly not associated with the DGB formation.

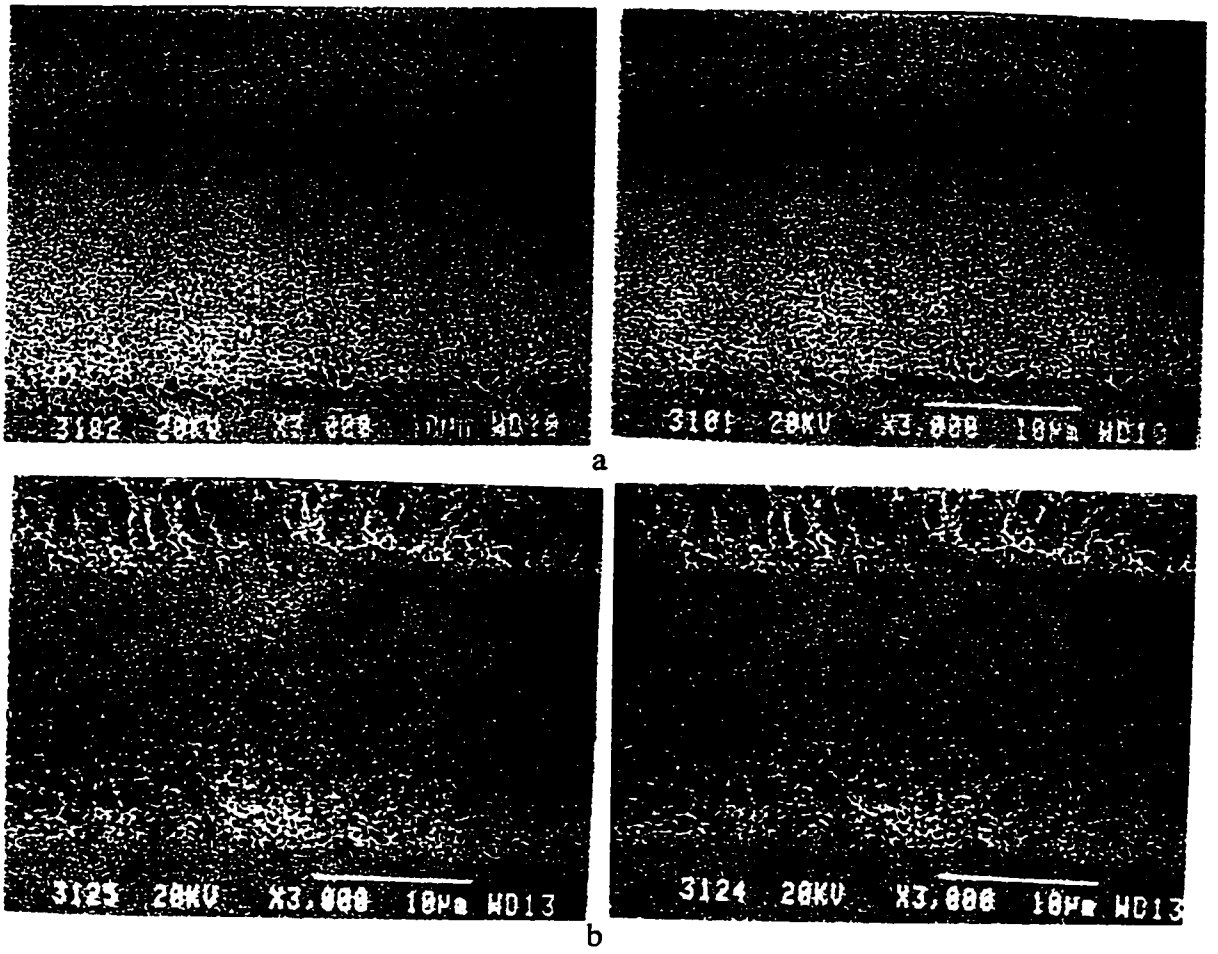
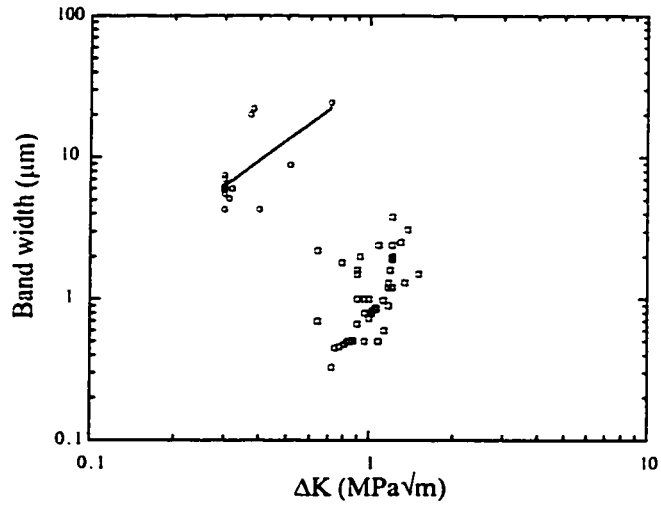
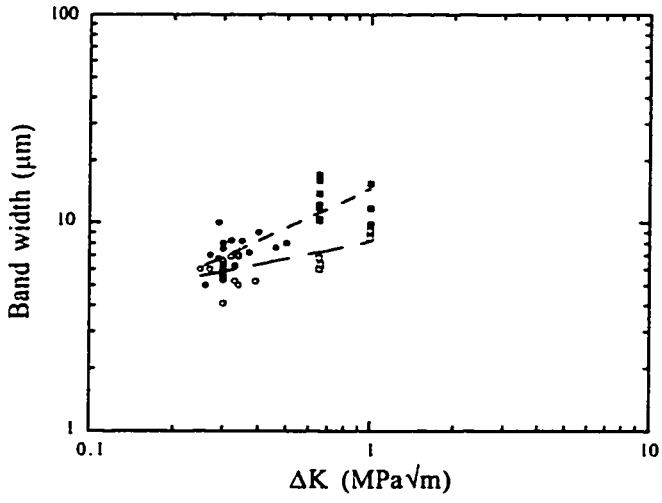


Figure 3.6. Stereofractographs of DGB's approximately 20 μm in width observed in PS specimens cycled at: a) ΔK = 0.37 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 7 x 10^{-5} mm/cycle and f = 2 Hz; b) ΔK = 0.38 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 4 x 10^{-5} mm/cycle and f = 20 Hz. The macroscopic FCP direction is from bottom to top.



a



b

Figure 3.7. Band width (i.e., DGB width and interstriation spacing) plotted against ΔK on log-log scale at either 0.2, 2 or 20 Hz: a) DGB's (○) and striation-like features (□) observed in PS specimens; b) DGB's (○,●) and striation-like features (□,■) observed in 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens (open symbols represent blends without SEBS, closed symbols blends with SEBS). Power law regressions are drawn for DGB's in PS (——) and for the DGB's and striation-like features in compatibilized (– – –) and noncompatibilized (— —) specimens.

For da/dN greater than 1-2 x 10^{-4} mm/cycle, large dimple-like features (Figure 3.8) covered the fracture surface, with these features presenting a number of finer dimples and elongated half-dimples. Stereographic observations of these large microvoids indicate the presence of elongated fibrils between them, which correspond to remnants of ligaments present in the region where the microvoids coalesced together. The average size of the large dimple-like features observed starting at approximately da/dN = 2 x 10^{-4} mm/cycle was found to increase with increasing da/dN from a size of approximately 1 μm for the lowest da/dN at which they formed to a size of approximately 3 μm for the da/dN at which striation-like features started to appear (Figure 3.9). These large dimples contained a number of U-shaped smaller dimples (Figure 3.8), typically 0.1-0.4 μm in width, although of longer length, with the center of the U-edge pointing towards a region near the center of the large dimple, but usually closer to the side from which the crack propagated. In this region, there were generally several small round dimples indicating that the large dimple had initiated locally. The small microvoids, which coalesced with the large microvoid as the latter grew, then had the part of their surface which initially faced away from this large microvoid transformed into the external surface of the microvoid after coalescence had occurred. This resulted in this portion of the microvoids not being visible as a dimple on the fracture surface. Thus the small microvoids which coalesced with the larger growing microvoid produced U-shape dimples with the center of the U-edge pointing towards the site at which this large dimple had started to form. These U-shaped dimples are therefore similar to U-shaped dimples which have coalesced with a stretch zone during the start of a ductile final fracture of a fatigue precracked metal.

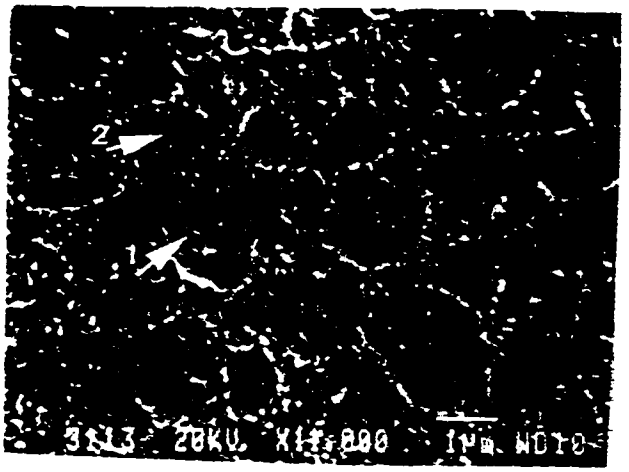


Figure 3.8. Large dimple-like features approximately 2 μm in diameter observed in a PS specimen for ΔK = 0.84 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 8 x 10^{-4} mm/cycle and f = 2 Hz presenting numerous fine U-shape dimples (arrow 1) with the U-edge pointing towards a region of fine round dimples (arrow 2) near the center of each large dimple-like feature. The macroscopic FCP direction is from bottom to top.

For da/dN greater than 3-4 x 10^{-4} mm/cycle, striation-like features (Figure 3.9) also became present on the fracture surface, and the large dimples became progressively less numerous as da/dN increased. In the region in which dimples and striations were both present, a number of the large dimples were mostly aligned parallel to the striations (Figure 3.10). In these regions (Figure 3.11), the portion of the large dimples which grew in the direction opposite to the macroscopic crack growth direction had a well-marked boundary where they met the macroscopic crack front, while the remainder blended into the portion presenting striations with no boundary being observed.

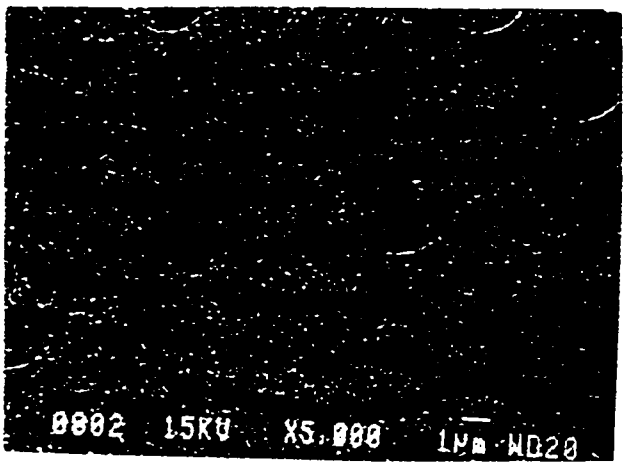


Figure 3.9. Striation-like features approximately 2 μm in width in a PS specimen for $\Delta K = 0.9$ MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2 x 10^{-3} mm/cycle and $f = 0.2$ Hz showing the occasional presence of large dimple-like features. The macroscopic FCP direction is from bottom to top.

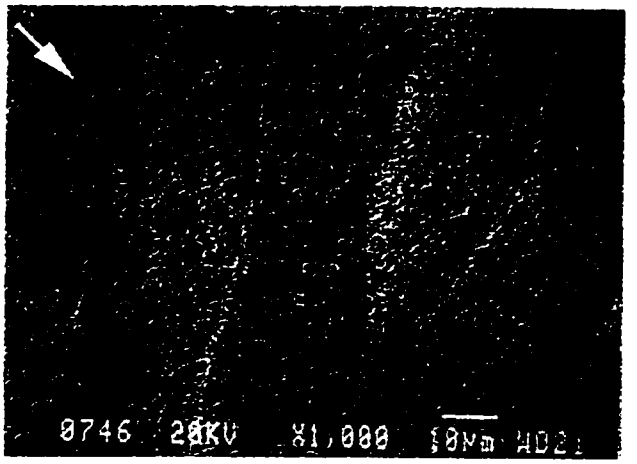


Figure 3.10. Striation-like features approximately 2 μm in width with large dimple-like features 1-3 μm in diameter aligned parallel to the striations in a PS specimen for $\Delta K = 0.9$ MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2 x 10^{-3} mm/cycle and $f = 2$ Hz. The FCP direction is indicated by the arrow.

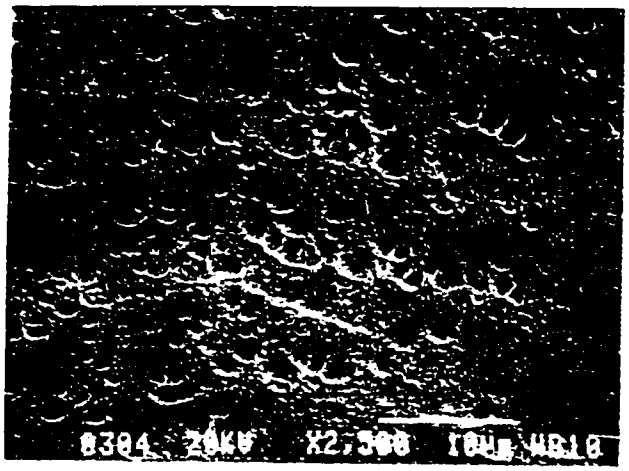


Figure 3.11. Ribbon-like groups of large dimples 1.5 μm in diameter aligned approximately parallel to striation-like features with an approximate width of 0.8 μm in a PS specimen for $\Delta K = 0.96$ MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 6 x 10^{-4} mm/cycle and f = 20 Hz. The macroscopic FCP direction is from bottom to top.

Stereofractographs showed that the striation profile on opposite sides of the crack plane resulted in mirror images, with the opposite fracture surfaces being closer to each other at the striations than in the regions between striations. Many small whitish points are present at the striations, with these points corresponding to the top of the fractured ligaments (Figures 3.9 and 3.12). The contrast enhancement effect obtained in scanning electron microscopy at peaks and sharp prominent corners making these regions appear white. These features indicate that the fatigue crack tip stretches or blunts between the striations, with actual fracture of ligaments occurring in the region of the striations.

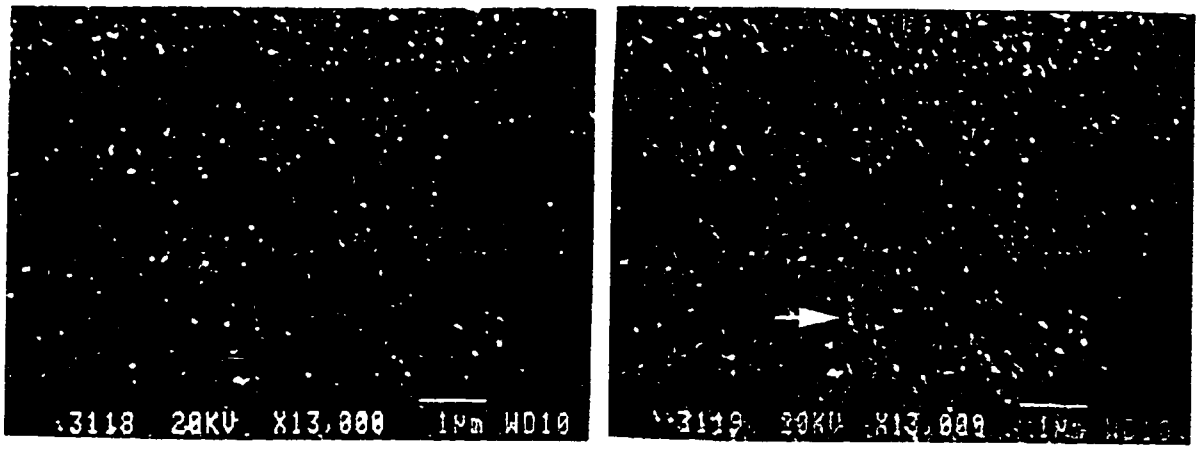


Figure 3.12. A pair of stereofractographs of striation-like features approximately 2 μm in width in a PS specimen for $\Delta K \approx 1.2$ MPa$\sqrt{m}$, $da/dN \approx 2 \times 10^{-3}$ mm/cycle and $f = 2$ Hz. The macroscopic FCP direction is from bottom to top. A U-shape dimple is pointed by the arrow.

The regions between as well as the regions of striations presented small U-shaped dimples (Figure 3.12), similar to those in the large dimples, with the center of the U-edge all pointing in the direction from which the crack was originating. The features of these striations formed at high ΔK therefore indicate that their mechanism of formation involves blunting of the crack tip and coalescence with small microvoids ahead of this crack tip. For these striations, the microscopic crack growth direction coincided with the macroscopic crack growth direction in all regions. These observations thus show that the mechanism which forms the large dimples is related to that which forms the striations. The difference is that the large microvoids initiate by the formation of small microvoids approximately 0.1-0.4 μm ahead of the previous crack tip and then propagate in all directions (Figure 3.8), while the region between striations is formed by crack growth occurring from the tip of the previous crack front and proceeding in the macroscopic crack propagation direction by a combination of crack tip stretching and of coalescence with small microvoids formed ahead of the previous crack tip (Figure 3.12). The crack then arrests as

the applied stress is decreased, with probably some crack tip resharpening occurring during this decreasing stress portion of the cycle. As the applied stress reincreases and becomes sufficiently large, crack growth restarts first by the fracture of ligaments in the vicinity of the arrested crack tip followed once more by crack tip stretching.

The interstriation spacing was measured on stereofractographs of the fatigue fracture surface of the PS specimens. Figure 3.13 presents the interstriation spacing measured against the corresponding macroscopic FCGR. While most points showed reasonably good agreement between the crack growth rate and the interstriation spacing, some of the interstriation spacing measured were approximately two to three times the average da/dN measured at the same ΔK. Some of the observations even showed a strong local variation (approximately up to a factor of 5) in the interstriation spacing measured on fractographs corresponding to a region tested at essentially a constant nominal ΔK. One of the fractographic features observed on the full thickness specimens was that there was an approximately 0.6 mm thick surface layer in which the crack did not propagate at the same rate as in the remainder of the specimens, resulting in three fracture zones, one along each lateral surface and the other in the mid-thickness. This effect is caused by the well-known orientation effect in the skin region of injection-molded specimens. The relationship between the striation spacing and da/dN was therefore verified at 20 Hz employing a grooved CT specimen. Good agreement was then obtained between the interstriation spacing and da/dN (as also shown in Figure 3.13) for all regions in which striations had formed. These results are consistent with the agreement between macroscopic and microscopic crack growth rates reported [25,36] for various polymers including PS. These results strongly suggest that the poorer agreement obtained on the full-thickness specimens was associated with the presence of the surface layer causing the propagation near the mid-thickness region to be somewhat irregular at least for relatively high propagation rates. The

results obtained thus indicate that the propagation per cycle at relatively high da/dN was equal to the interstriation distance, confirming that the striation-like features observed at high FCGR's in PS are indeed fatigue striations.. Surface layers in which the propagation rate does not agree well with that in the mid-thickness can often occur when skin/core effects are observed which depend on the molding process. Further work is needed to conclude on the effect of orientation on the FCP behavior of the material tested.

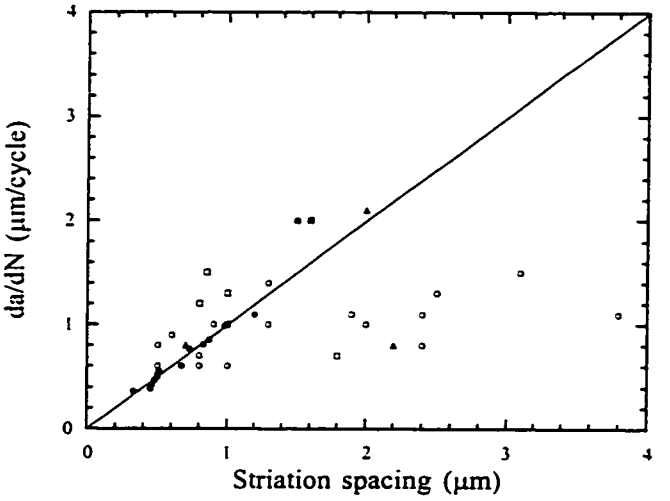


Figure 3.13. Comparison of the macroscopic FCGR (da/dN) and the striation spacing measured in PS specimens at 0.2 (Δ), 2 (□) and 20 Hz (○,●). Closed symbols represent measurements on the modified CT specimen. A FCGR equal to the striation spacing (1 cycle = 1 striation) is indicated by the drawn line.

The occasional presence of another type of band-like markings was also observed on the FCP fracture surface of the PS specimens. Figure 3.14 shows approximately 120 μm large bands within which fatigue striations of approximate 10 μm spacing are present. This other type of marking appears similar to those in PMMA which have been referred to as *ultrasonic fractographic markings* [67]. Macroscopic ridge lines, separating regions of the

fracture surface situated on slightly different but almost parallel planes, are also observed in Figure 3.14.

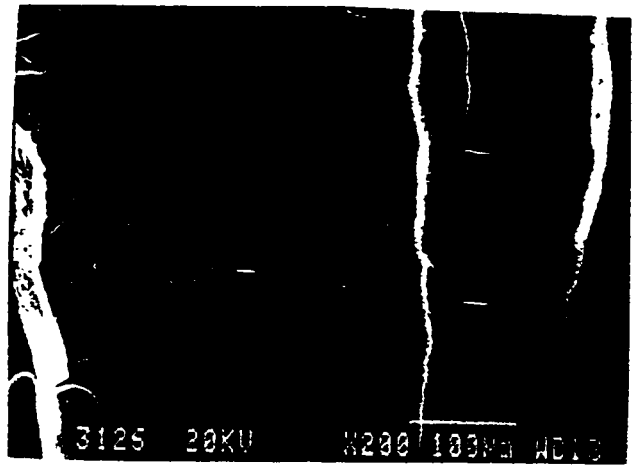


Figure 3.14. Low magnification micrograph in the striation region showing a regularly spaced (≈ 120 μm) wave-like variation of the crack plane in a PS specimen cycled at 20 Hz at high da/dN (> 1 x 10^{-3} mm/cycle). The macroscopic FCP direction is from bottom to top.

The first crazes present in the final fracture region after the region of fatigue propagation of the PS specimens presented features (Figure 3.15) which have been referred to as the "island" or "patch" pattern [68-70]. The depth of the individual fracture surfaces varies between two surfaces which are considerably further apart during the first portion of this pattern than during the second portion. The observations suggest that at least the first portion of this pattern is produced by the crack advancing along patches situated along alternating craze-matrix interfaces. As indicated in Figure 3.15, the difference in height between the craze patches decreases abruptly in the middle portion of these fractured crazes indicating that either the crazes get considerably thinner in this region or that the initial fracture planes change from situated at or near the two craze interfaces and become situated closer to the highly strained craze midrib [71,72]. The presence of these two zones is in

qualitative agreement with longitudinal strain measurements on fibrils along the craze width during DGB formation in PVC [39] showing that the fibril deformation is constant over approximately 50% of the craze width and then decreases closer to the craze tip, including results for PS [73,74]. The difference in height observed between the craze patches, however, suggests that it is more probable that in the second zone the craze fractures near the midrib. Evidence for fibril elongation along the walls of the craze patches in this first portion in which there is a noticeable difference in depth between fast fracture regions is often noted. The fractographic features of the island pattern appears consistent with the increasing growth of microvoids observed with increasing f in the DGB's in the FCP region, since the increase in f increases ΔK for a given da/dN value.

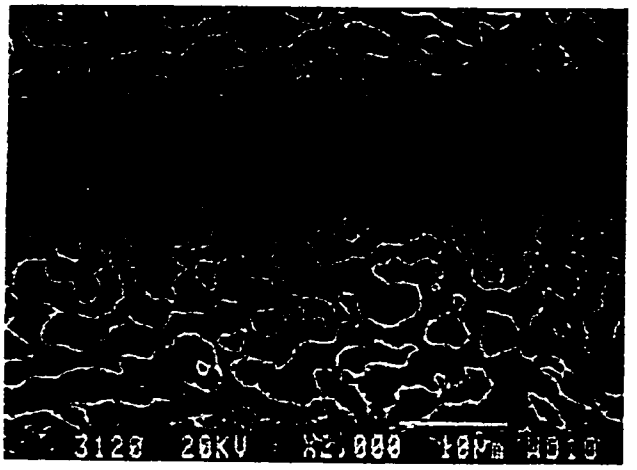


Figure 3.15. One of the first crazes (≈ 33 μm long) formed in the final fracture region of a PS specimen. The macroscopic FCP direction is from bottom to top.

3.4.5.2 95/5 PS/HDPE Specimens

The fatigue fracture surfaces of the 95/5 PS/HDPE specimens presented round dimples around HDPE particles (Figures 3.16 and 3.17), varying in size from approximately 0.1-1.5 μm with the particle which had caused the appearance of each such microvoid usually present on one of the matching surfaces. The HDPE particles observed were approximately the size of the microvoids on the fracture surfaces at low ΔK, with the difference in size between the microvoids and the particles increasing with increasing ΔK but with this difference never becoming large. For crack growth rates up to approximately 1.6×10^{-4} mm/cycle, the fracture surface presented DGB's which could be recognized by the presence of microvoids near their start, many of which had not formed at HDPE particles (Figure 3.16). Many of these particles present near the start of a DGB were noticeably elongated, although this elongation was not very large, while HDPE particles present in the middle of DGB's were usually not noticeably elongated (Figures 3.16 and 3.18). Therefore the presence of the elongated HDPE particles could help situate the start of the DGB's when this was difficult to do from the small microvoids (not associated with HDPE particles) on the fracture surfaces. For $da/dN \approx 1 \times 10^{-4}$ mm/cycle, microvoids of approximately similar size were present throughout the DGB (Figure 3.18). As well, HDPE particles, many of which give rise to ridge lines parallel to the FCP direction, can be noted in Figures 3.16 and 3.18, with the ridge lines initiating behind the particles. The breaks in these ridge lines are generally aligned, which helps identify the start of the DGB's, and suggests a discontinuous crack growth process.

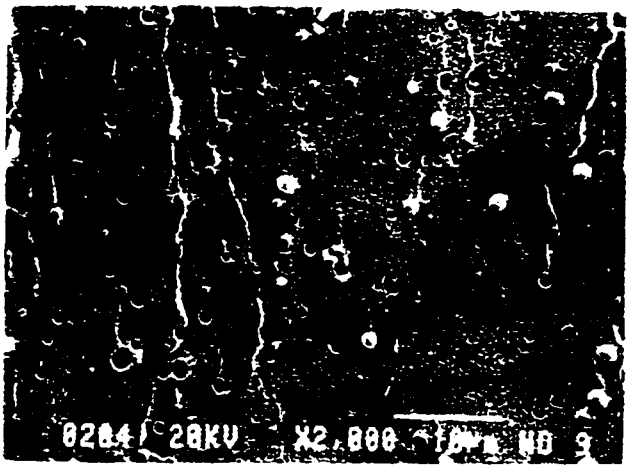


Figure 3.16. Micrograph showing the start of DGB's 6-8 μm in width observed in a 95/5 PS/HDPE specimen for ΔK = 0.3 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2 x 10^{-5} mm/cycle and f = 20 Hz. The macroscopic FCP direction is from bottom to top.

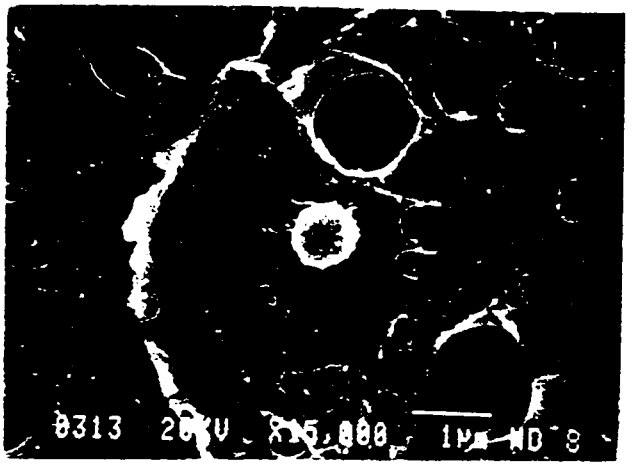


Figure 3.17. Micrograph at high magnification showing a large dimple-like feature formed around an HDPE particle in a 95/5 PS/HDPE specimen for ΔK = 0.65 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 9 x 10^{-4} mm/cycle and f = 0.2 Hz. Fine U-shaped dimples pointing towards the HDPE particle located in the center of the micrograph at which this large microvoid initiated can be observed. The macroscopic FCP direction is from left to right.

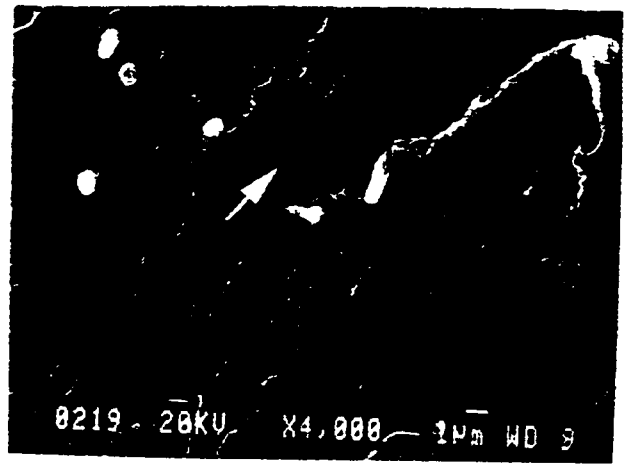


Figure 3.18. Micrograph showing the extremities of DGB's approximately 7 μm in width indicated by the presence of elongated HDPE particles and by ridge lines which have initiated behind these particles observed in a 95/5 PS/HDPE specimen for ΔK = 0.3 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 1.3 x 10^{-4} mm/cycle and f = 0.2 Hz. The FCP direction is indicated by the arrow.

For crack growth rates slightly greater than 1.6 x 10^{-4} mm/cycle, large dimples (Figure 3.17) approximately 0.5-3 μm in diameter were present, most of which had initiated as a microvoid around an HDPE particle, with the particle present on one of the matching fracture surfaces. Small U-shaped dimples indicating microvoids which had been incorporated into the large dimple often had not initiated at HDPE particles and had the center of the U-edge pointing towards the initiation region of the large microvoid.

For da/dN greater than approximately 3-4 x 10^{-4} mm/cycle, these large dimples became less continuous. Although more difficult to recognize than in the PS specimens, striation-like features generally could be detected well at higher FCGR's from the crests of the wave-like features on the FCP fracture surface using stereographic observations. Typical striation-like features are shown in Figure 3.19. Such striations generally started near HDPE particles which were somewhat elongated. The sites of striations could often also

be detected by the presence of discontinuous ridge lines which initiated behind HDPE particles (Figures 3.16 and 3.18), with these ridge lines often either not extending past the next striation or making a jog along this next striation.

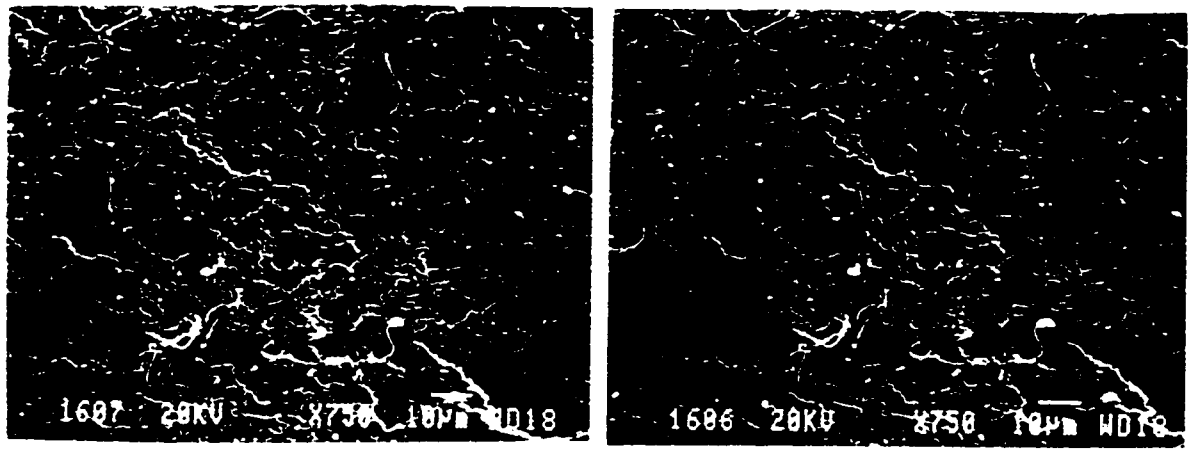


Figure 3.19. Stereofractographs of less clear DGB's approximately 10 µm in width which are indicated by changes in fracture surface height and by very elongated HDPE particles in a 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimen for ΔK = 0.65 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 1.2 x 10^{-4} mm/cycle and f = 20 Hz. The macroscopic FCP direction is from left to right.

The measurements of the interstriation spacing indicated that it was always considerably larger than the average amount of crack growth per cycle but was similar to the DGB spacing, with both the interstriation spacing and the DGB spacing increasing somewhat with increasing ΔK (Figure 3.7b). The lack of agreement between the interstriation spacing and da/dN indicates that a number of cycles are required to form such a striation. Since the observations indicate that the HDPE particles near the start of a striation are somewhat elongated, this suggests that the presence of these particles retards the crack advance per cycle in the PS matrix until the decohesion of these HDPE particles occurs. The observations suggest that it is the particles near the striations which are particularly efficient in retarding the crack growth, which in turn suggests that it may be this crack blunting at

each striation which causes some of these HDPE particles to act as more efficient obstacles to fatigue propagation.

As in the case of PS specimens, no effect of the cycling frequency on the DGB spacing in 95/5 PS/HDPE specimens was noted, but the DGB's showed an increasing microvoid size and a decreasing number of thin fibrils in the matrix with increasing f, similar to the effect of f on the DGB morphology in PS specimens (Figure 3.6). Moreover, the number of microvoids per unit area which had formed at HDPE particles and which were observed on the fracture surface increased with decreasing f (Figure 3.20) for all FCGR's. With increasing ΔK or FCGR, an increase in the number of HDPE particles and, consequently, also in the number of associated ridge lines was noted (Figure 3.21).

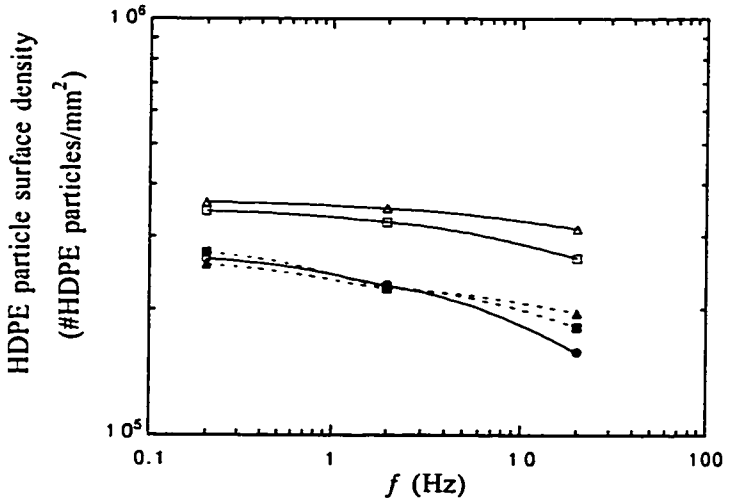


Figure 3.20. HDPE surface density plotted against f on a log-log scale in 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends for ΔK = 0.3 (○,●), 0.65 (□,■) and 1.0 MPa$\sqrt{m}$ (△,▲). Open symbols represent blends without SEBS and closed symbols blends with SEBS. Lines are traced for compatibilized (- - -) and noncompatibilized specimens (——). For ΔK = 0.3 MPa$\sqrt{m}$, the three experimental points for the compatibilized specimens coincide almost exactly with those of the noncompatibilized specimens.

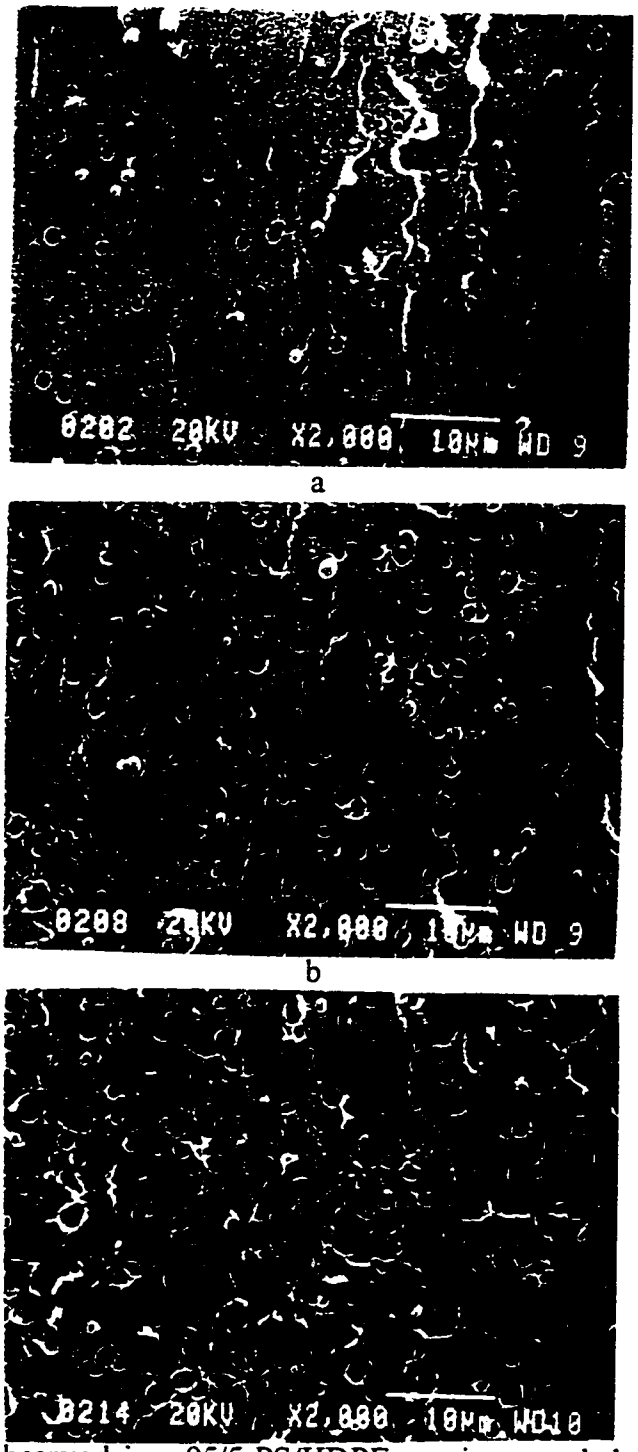


Figure 3.21. DGB's observed in a 95/5 PS/HDPE specimen cycled at 2 Hz for: a) ΔK = 0.3 MPa$\sqrt{m}$ and da/dN = 5 x 10^{-5} mm/cycle; b) ΔK = 0.65 MPa$\sqrt{m}$ and da/dN = 3.6 x 10^{-4} mm/cycle, and c) ΔK = 1.0 MPa$\sqrt{m}$ and da/dN = 1.1 x 10^{-3} mm/cycle. The macroscopic FCP direction is from bottom to top.

3.4.5.3 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) Specimens

The fracture surfaces of the compatibilized specimens (Figures 3.19 and 3.22) were quite similar to those observed for the noncompatibilized specimens in that many of the HDPE particles near the start of DGB's and near striations are elongated, with few of the particles in the middle of DGB's or between striations being elongated. The amount of strongly elongated particles observed for the compatibilized blend, however, was much greater than for the noncompatibilized blend. This considerably greater elongation of particles in the presence of the compatibilizer suggests that its presence considerably increases the particle-matrix interfacial strength for many of the HDPE particles. Stereofractographic observations of the compatibilized blend specimens also revealed the presence of striation-like features, with an interstriation spacing considerably larger than the average da/dN value. Figure 3.7b shows the variation of the DGB width and of the interstriation spacing as a function of ΔK in the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens. As for the noncompatibilized blend, the spacings are similar to the DGB's and vary in approximately the same manner with ΔK as the DGB's. This suggests that in the two blends the DGB's and striation-like features are basically identical, although in the DGB's fine dimples not associated with HDPE particles are present while these fine dimples are largely absent on the striation-like features formed above the intermediate values of da/dN at which large dimple-like features 1-3 μm in diameter form.

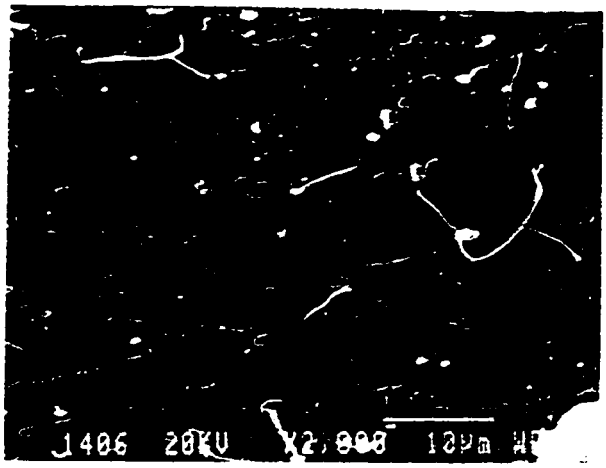


Figure 3.22. DGB's 5-6 μm in width showing a number of very elongated HDPE particles as well as associated ridge lines starting at such particles or at microvoids near the start of the DGB's in a 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimen for ΔK = 0.3 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2 x 10^{-5} mm/cycle and f = 20 Hz. The macroscopic FCP direction is from left to right.

The da/dN value associated with the transition from DGB's to groups of dimples were measured as 1.7 x 10^{-4} mm/cycle at 2 Hz and 1.5 x 10^{-4} mm/cycle at 20 Hz in the 95/5 compatibilized blend, 1.6 x 10^{-4} mm/cycle for both frequencies in the noncompatibilized blend and 1.5-1.8 x 10^{-4} mm/cycle at both frequencies for the PS specimens. Thus, the intermediate da/dN value at which large dimple-like features replace the DGB's is similar for all three materials.

The number of HDPE particles on the FCP fracture surfaces of the compatibilized and noncompatibilized blends was measured and is presented in Figure 3.20 as the HDPE particle surface density plotted on a log-log scale against f. The HDPE particle surface density decreases with increasing f for both blends at all testing conditions. The HDPE particle surface density on the FCP fracture surface of the noncompatibilized specimens is considerably higher than that of the compatibilized specimens for all test frequencies for ΔK = 0.65 and 1.0 MPa$\sqrt{m}$. For ΔK = 0.3 MPa$\sqrt{m}$, the HDPE particle surface density is

similar for both blends, indicating that at low ΔK the HDPE particle surface density on the fracture surface is not significantly affected by the presence of SEBS. The HDPE particle surface density increases with increasing ΔK in the absence of SEBS but varies considerably less strongly with ΔK, in the presence of SEBS.

3.4.6 DGB Formation

Stereofractographic observations of DGB's especially in PS (*e.g.*, Figure 3.6) indicate that these DGB's were usually composed of three zones, a first zone of quite large dimples formed along a thin line parallel to the crack tip and situated at the start of each DGB. The second zone is composed of relatively long fibrils with the interfibrillar spacing approximately constant at a given f. A third zone is composed of shorter fibrils, with a few quite large dimples near the end of this zone. These quite large dimples are similar to those in the first zone and are probably produced during the formation of the next DGB. Matching fracture surfaces showed that the third zone appeared as a depression on the matching fracture surfaces.

These observations indicate that in the second zone microvoids are formed at relatively large distances from each other in the direction perpendicular to the average fracture plane and probably at sites at or close to the two interfaces of the craze. In the third zone, the microvoids are formed at smaller distances from each other, resulting in shorter fibrils between the small microvoids. This difference in the length of the fibrils joining the microvoids in the second and third zones results in the fracture surface observed on stereofractographs being further from the outer extremity of the fracture plane in the third zone than in the two previous zones. Therefore if the microvoids in the third zone form at the two interfaces of the craze, the craze has to be considerably thinner in this zone, which suggests that it is more probable that the microvoids in this zone form near the midrib of the

craze, in agreement with Döll *et al.* [39,40]. The second and third zone of these DGB's therefore show strong similarities with the two zones of the fractured crazes produced at the start of the region of final fracture (Figure 3.15), although the microvoids formed on the DGB's produced in fatigue are considerably smaller, especially for a low f.

These fractographic observations of DGB's therefore indicate that the detailed crack growth mechanism in a craze in the testing conditions employed here differs in detail from that proposed by Hull [75] in which the fracture occurs first near the craze midrib and then alternates between the interfaces of this craze. Fatigue fracture in DGB's by microvoid coalescence, however, has previously been proposed by Hertzberg and Manson [20].

3.4.7 Effect of Cycling Frequency

FCP tests on PS and the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends (Figure 3.4 and Table 3.2) showed a positive loading frequency effect in that increasing f reduced the crack propagation rate at a given ΔK, as previously observed on PS and on other thermoplastic polymers by Hertzberg *et al.* [20,34]. However, the RMS spectrum (Figure 3.2) only showed a weak such transition for the FCP conditions employed. In addition, the crack tip temperature rise measurements at the highest f employed only showed a maximum 0.5°C temperature rise in the crack tip region. Such a temperature rise should be too weak to produce significantly enhanced yielding in the plastic zone during fatigue cycling, indicating that it is improbable that the positive frequency effect obtained is the result of the temperature rise in the crack tip region. Moreover, the tensile tests performed at different strain rates (Figure 3.3 and Table 3.1) showed that the strain rate did not strongly affect the tensile behavior of the polymer tested, also indicating that the effect of f on the FCGR cannot be attributed to the strain rate strongly modifying the yield stress or Young's modulus. If a significant temperature rise existed in the plastic zone, the DGB

spacing (Figures 3.6 and 3.7) as well as the HDPE particle surface density (Figure 3.20) on the FCP fracture surface would be expected to increase with increasing f as a result of the larger plastic zone size caused by the enhanced yielding at the higher f, associated with this local rise in temperature. In contrast, the DGB spacing measured is little affected by f, and the HDPE particle surface density decreases with increasing f. Therefore, the reduction of FCGR with increasing f in the present materials must be attributed to the nature of the fatigue crack growth and not to a change in temperature near the crack tip.

Observations of the DGB's on the FCP fracture surfaces of the different specimens provide important information on the deformation process leading to fracture. With increasing f, the size of the dimples observed in the second zone of the DGB's increases (Figure 3.5). Since the DGB formation is attributed to the nucleation, growth and coalescence of dimples in the craze, these observations indicate that nucleation of microvoids is favored at lower f while more growth of individual microvoids occurs at higher f, although the higher number of cycles at higher f associated with the formation of a DGB at a given da/dN value contributes to producing this greater growth. The plastic deformation in each cycle in the region of the crack tip is greater at lower f and the evidence indicates that this contributes to initiating more microvoids within the DGB present in the crack tip region. Therefore, the time available during each fatigue cycle for the craze to deform non-elastically should be an important parameter in the DGB formation. With more microvoids produced at lower f, the ligaments in the craze are thinner and should fracture by necking after fewer cycles. The same argument of the greater crack tip plastic deformation per cycle at a lower f should also account for the greater number of HDPE particles observed on the fracture surface at a lower f.

The average HDPE particle diameter has been evaluated by image analysis of cryomicrotomed specimens as 0.52 μm in the noncompatibilized blend and 0.45 μm in the compatibilized blend [10]. These particle diameters are considerably smaller than the widths of the DGB's (Figure 3.7b); thus, the plastic strain zone in front of the crack tip contains a number of HDPE particles. However, the number of the HDPE particles per unit area of fracture surface decreases significantly with increasing f. Thus, craze nucleation at HDPE particles decreases in importance with increasing f, but the crack growth from each nucleation site increases with increasing f or with decreasing load application time per cycle. These observations suggest that a time-dependent effect similar to a creep effect must be considered for FCP process. Such an effect has previously been proposed [25,26,30], but fractographic evidence supporting such an effect does not appear to have been presented previously.

3.4.8 Effect of HDPE Addition With and Without SEBS

In the blends, the widths of the DGB's observed at ΔK below the formation of large dimples and of the spacing between striation-like features observed at high ΔK followed a power-law relationship with ΔK^i (Figure 3.7b) with the exponent i being 0.3 and 0.6 in the noncompatibilized and compatibilized blends, respectively. This indicates that the striation-like features observed at high da/dN in the blends very probably correspond to DGB's. While the fracture surfaces at high da/dN present few small dimples (not associated with HDPE particles), the number of such dimples on the DGB's observed at low da/dN decreases with increasing da/dN, which is in keeping with the striation-like features observed at high da/dN corresponding to DGB's essentially similar to those observed at low da/dN. The term DGB will therefore be henceforth employed to indicate the crack arrest markings observed at both high and low ΔK in these blends.

Although the tensile behavior of PS was only slightly affected at a minor phase content of 5% with and without SEBS (Table 3.1), the FCP results (Figure 3.4 and Table 3.2) obtained showed that this minor phase content led to a significant reduction in FCGR at cycling frequencies of 2 and 20 Hz, with this reduction being more important in the presence of the compatibilizer. At 0.2 Hz, however, the FCP results were similar for all three materials. In the blends, the number of HDPE particles on the fracture surfaces increased with increasing ΔK suggesting that such particles acted as local crack initiation sites in front of the macroscopic crack tip, although this increase was much less important in the compatibilized blend.

In both blends, the large majority of HDPE particles which were noticeably elongated were those situated near DGB's markings, with the particles between such markings usually not noticeably elongated. After the fatigue crack stops at such a marking, the local strain is greatest in the region of the crack tip. The HDPE particles in this region are therefore strained assuming that they have sufficient cohesion with the matrix. The fracture at HDPE particles in the craze region ahead of the crack tip generally occurs by decohesion of not noticeably stretched particles at their interface with the PS matrix. The fracture at HDPE particles at the start of a DGB also generally occurs by such decohesion; however, these particles have often been noticeably stretched (Figure 3.18) in the noncompatibilized blend and very strongly stretched (Figures 3.19 and 3.22) in the compatibilized blend, with fracture of some of the stretched particles in the compatibilized blend also appearing probable. The elongation of these particles indicates that their decohesion and fracture occurs behind the local crack front, and further behind this local crack front in the compatibilized blend than in the noncompatibilized blend. In both cases, the decohesion and fracture of the stretched particles behind the crack front seems to be associated with a bridging effect [76,77].

These observations therefore suggest that the HDPE particles somewhat ahead of the start of a DGB initiate local cracks in the matrix around themselves, with these cracks producing decohesion at these particles, while the particles near the start of a DGB are stretched by the local strain. At least part of the increased resistance to fatigue crack propagation in the two blends is associated with the resistance to the decohesion or fracture of the HDPE particles present near the start of the DGB's, with this occurring very probably after the fracture of at least much of this DGB ahead of this crack tip. The decohesion at HDPE particles ahead of the start of each DGB may actually cause the initiation of cracks within a DGB to actually occur more rapidly than in the PS specimens at the same ΔK value.

In the presence of the SEBS compatibilizer, 5% of minor phase improves more strongly the FCP resistance at 2 and 20 Hz. The fractographic observations then indicated that the elongated HDPE particles on the FCP fracture surface were much more elongated and that the number of HDPE particles on this surface increased considerably less rapidly with increasing ΔK for all test frequencies. These observations confirm that an efficient level of compatibilization was achieved. In this blend, the lower number of HDPE particles on the fracture surface suggests that the compatibilizer reduced the frequency of crack nucleation at HDPE particles compared to the noncompatibilized blend. A possible explanation for this effect is that the presence of SEBS may have increased the stress required to initiate the fracture of crazes at particle-matrix interfaces.

At the lowest frequency employed (0.2 Hz), the blends had similar log da/dN versus log ΔK curves as the PS polymer. At this frequency, the number of HDPE particles not noticeably stretched and not near the DGB interfaces was highest, and the decohesion of these particles can be expected to facilitate FCP. The plastic strain per cycle of the stretched HDPE particles near the start of the DGB's was presumably also more important at this low

cycling frequency and the combined effect was not sufficient to result in improved resistance to fatigue crack propagation.

3.5 Conclusions

From the results of this study, it can be concluded that:

- The addition of HDPE to PS, especially when SEBS is present with the HDPE, contributes to reducing the FCGR's at frequencies of 2 and 20 Hz but has little effect at 0.2 Hz.

- Fractographic evidence of increased particle-matrix adhesion in the presence of SEBS is observed.

- FCP occurs by the initiation, growth and coalescence of microvoids formed in the PS matrix and at HDPE particles when they are present.

- In PS, DGB's are formed at low FCGR's with the DGB spacing varying with ΔK^i, the i exponent varying between 1 and 2. For FCGR's higher than 1.5-1.8 x 10^{-4} mm/cycle, large dimple-like features are observed. For FCGR's higher than 3-4 x 10^{-4} mm/cycle, fatigue striations are also observed with the large dimples becoming progressively less numerous with increasing FCGR's.

- In 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends, DGB's are formed at all FCGR's except at intermediate FCGR's where large dimple-like features form. The DGB spacing varies approximately with ΔK^i, with the exponent i being 0.3 and 0.6 in the noncompatibilized and compatibilized blends, respectively, indicating that the Dugdale or Irwin equations does not predict well the size of these DGB's. For FCGR's up to approximately 1.6 x 10^{-4} mm/cycle, the DGB's present microvoids near their

start, many of which had not formed at HDPE particles. For FCGR's of approximately 1.6×10^{-4} mm/cycle to $3\text{-}4 \times 10^{-4}$ mm/cycle, the fracture surface present large dimples, most of which are initiated as a microvoid around an HDPE particle. For FCGR's greater than $3\text{-}4 \times 10^{-4}$ mm/cycle, these large dimples became less continuous and DGB's, which show elongated HDPE particles and corresponding discontinuous ridge lines near their start, are observed.

- The FCGR's are reduced by a factor of 2-2.5 when the cycling frequency is increased by a factor of 10.

- No significant temperature rise in the region of the plastically strained crack tip during FCP and no important strain rate effect on the tensile strength or Young's modulus of the materials tested were observed.

- This effect of frequency is related to a time-dependent effect similar to a creep effect with the plastic strain per cycle being significantly increased when the cycling frequency is decreased or the time per cycle is increased.

3.6 Acknowledgments

The authors are grateful to Dr. Marc Prystay for assistance with the interpretation of results obtained with the infrared camera. Financial assistance from the NSERC (Canada) and FCAR (Québec) research support programs is gratefully acknowledged.

3.7 References

1. B. BUCKNALL, in "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977, 359 p.).

2. W. M. BARENTSEN and D. HEIKENS, *Polymer* 14 (1973) 579.

3. D. HEIKENS and W. M. BARENTSEN, *Polymer* 18 (1977) 69.

4. C. R. LINDSEY, J. W. BARLOW and D. R. PAUL, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 1.

5. R. FAYT, R. JÉRÔME and PH. TEYSSIÉ, *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.* 19 (1981) 79.

6. T. APPLEBY, F. CSER, G. MOAD, E. RIZZARDO and C. STAVROPOULOS, *Polym. Bull.* 32 (1994) 479.

7. M. BOUSMINA, P. BATAILLE, S. SAPIEHA and H. P. SCHREIBER, *Compos. Interfaces* 2 (1994) 171.

8. H. EL KADI, J. DENAULT, D. TAPIN, M .F. CHAMPAGNE, L. A. UTRACKI and M. M. DUMOULIN, in Proceedings of the 53rd Annual Technical Conference, SPE, May 7-11th 1994, (SPE, Boston, 1994) p. 3143.

9. M. N. BUREAU, H. EL KADI, J. DENAULT, J. I. DICKSON and S. FRÉCHINET, in Proceedings of the 54th Annual Technical Conference, SPE, May 5-9th 1996, (SPE, Indianapolis, 1996) p. 2220.

10. M. N. BUREAU, H. EL KADI, J. DENAULT and J. I. DICKSON, submitted to *Polym. Eng. Sci.*

11. C. B. BUCKNALL, *Adv. Polym. Sci.* 27 (1978) 121.

12. A. S. ARGON, R. E. COHEN, O. S. GEBIZLIOGHI and G. E. SCHWIER, *Adv. Polym. Sci.* 52/53 (1983) 275.

13. S. WU, *Polymer* 26 (1985) 1855.

14. S. Y. HOBBS, *Polym. Eng. Sci.* 26 (1986) 74.

15. J. A. SAUER, J. TRENT and C. C. CHEN, *Polym. Eng. Sci.* 29 (1989) 69.

16. A. S. ARGON and R. E. COHEN, *Adv. Polym. Sci.* 91/92 (1990) 301.

17. G. DAGLI, A. S. ARGON and R. E. COHEN, *Polymer* 36 (1995) 2173.

18. J. P. ELINCK, J. C. BAUWENS and G. HONES, *Intern. J. Fract. Mech.* 7 (1971) 277.

19. T. KUROBE and H. WAKASHIMA, *J. Soc. Mater. Sci.* 21 (1972) 800.

20. R. W. HERTZBERG and J. A. MANSON, *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 1554.

21. R. W. HERTZBERG, J. A. MANSON and M. D. SKIBO, *Polym Eng. Sci.* 15 (1975) 252.

22. R. W. HERTZBERG, in "Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials" (John Wiley & Sons, New York, 1976, 605 p.).

23. R. W. HERTZBERG, J. A. MANSON and S. L. KIM, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 531.

24. A. S. ARGON and J. G. HANNOOSH, *Phil. Mag.* 36 (1977) 1195.

25. R. W. HERTZBERG, M. D. SKIBO and J. A. MANSON, *ASTM STP* 675 (1979) 471.

26. R. W. HERTZBERG and J. A. MANSON, in "Fatigue of Engineering Plastics" (Academic Press, New York, 1980, 295 p.).

27. C. B. BUCKNALL and P. DUMPLETON, *Polym. Eng. Sci.* 25 (1985) 313.

28. *Ibid.*, 27 (1987) 110.

29. M. T. TAKEMORI, *Adv. Polym. Sci.* 91/92 (1990) 263.

30. E. J. MOSKALA, *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (1993) 53.

31. M. G. WYZGOSKI and G. E. NOVAK, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 873.

32. C. KOSTER, V. ALTSTÄDT, H. H. KAUSCH and W. J. CANTWELL, *Polym. Bull.* 34 (1995) 243.

33. E. J. MOSKALA, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 507.

34. M. D. SKIBO, R. W. HERTZBERG and J. A. MANSON, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 479.

35. N. J. MILLS and N. WALKER, *Polymer* 17 (1976) 335.

36. M. D. SKIBO, R. W. HERTZBERG, J. A. MANSON and S. L. KIM, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 531.

37. D. S. DUGDALE, *J. Mech. Phys. Solids* 8 (1960) 100.

38. G. PITMAN and I. M. WARD, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 635.

39. W. DÖLL and L. KÖNCZÖL, *Adv. Polym. Sci.* 91/92 (1990) 137.

40. M. G. SCHINKER, L. KÖNCZÖL and W. DÖLL, *Colloid Polym. Sci.* 262 (1984) 230.

41. M. KITAGAWA, *Bull. J. Soc. Mech. Eng.* 18 (1975) 240.

42. C. E. FELTNER, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 3576.

43. J. R. WHITE and J. W. TEH, *Polymer* 20 (1979) 764.

44. N. E. WATERS, *J. Mater. Sci.* 1 (1966) 354.

45. H .F. BORDUAS, N. H. WATTS and D. J. BURNS, *Polym. Eng. Sci.* 7 (1967) 90.

46. L. E. CULVER and D. J. BURNS, *J. Strain Anal.* 3 (1968) 193.

47. S. ARAD, J. C. RADON and L. E. CULVER, *J. Mech. Eng. Sci.* 13 (1971) 75.

48. B. MUKHERJEE and D. J. BURNS, *Exp. Mech.* 11 (1971) 433.

49. P. G. FAULKNER and J. R. ATKINSON, *J. Appl. Polym Sci.* 15 (1971) 209.

50. J. C. RADON, *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (1973) 3515.

51. R. W. HERTZBERG, J. A. MANSON and M. D. SKIBO, *Polymer* 19 (1978) 359.

52. R. ATTERMO and G. ÖSTBERG, *Intern. J. Fract. Mech.* 7 (1971) 122.

53. D. HEIKENS, N. HOEN, W. M. BARENTSEN, P. PIET and H. LADAN, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.: Mechanical Properties and Morphology of Copolymer Modified Polymer Blends* 62 (1978) 309.

54. R. FAYT, R. JÉRÔME and PH. TEYSSIÉ, *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.* 19 (1981) 1269.

55. M. MATOS, P. LOMELLINI and B. D. FAVIS, in 52nd Proceedings of the Annual Technical Conference, SPE, May 1-5th 1994, (SPE, San Francisco, 1994) p. 1517.

56. M. C. SCHWARZ, J. W. BARLOW and R. D. PAUL, *J. Appl. Polym. Sci.* 35 (1988) 2053.

57. R. FAYT, R. JÉRÔME and PH. TEYSSIÉ, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 27 (1989) 775.

58. H. WELANDER and M. RIGDAHL, *Polymer* 30 (1989) 207.

59. S. B. RATNER and S. T. BUGLO, *Meck. Polim.* 5 (1969) 465.

60. J. D. FERRY, in "Viscoelastic Properties of Polymers" (John Wiley & Sons, 3rd edition, New York, 1980, 641 p.).

61. K.-H. ILLERS, *Z. Electrochem.* 65 (1961) 679.

62. R. N. HAWARD, in "The Physics of Glassy Polymers" (Halstead Press, New York, 1973) p. 41.

63. J. A. SAUER and C. C. CHEN, *Adv. Polym. Sci.* 52/53 (1983) 169.

64. P. C. PARIS and F. ERDOGAN, *J. Basic Eng. Trans.: ASME Ser. D* 85 (1963) 528.

65. Y. M. MAI and J. G. WILLIAMS, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 1933.

66. J. S. HARRIS and I. M. WARD, *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 1655.

67. K. TAKAHASHI and S. HYODO, *J. Macromol. Sci.-Phys.* B19 (1981) 695.

68. D. HULL, *J. Mater. Sci.* 5 (1970) 357.

69. J. MURRAY and D. HULL, *Polymer* 10 (1969) 451.

70. *Ibid.*, *J .Polym. Sci. A2* 8 (1970) 583.

71. P. BEAHAN, M. BEVIS and D. HULL, *Polymer* 14 (1973) 96.

72. *Ibid.*, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 343 (1975) 525.

73. B. D. LAUTERWASSER and E. J. KRAMER, *Phil Mag.* A39 (1979) 469.

74. E. J. KRAMER, *Adv. Polym. Sci.* 52/53 (1983) 1.

75. D. HULL, in "Polymeric Materials" (ASM, Metals Park, OH, 1975) p. 487.

76. H. R. AZIMI, R. A. PEARSON and R. W. HERTZBERG, *J. Mater. Sci. Let.* 13 (1994) 1460.

77. H. R. AZIMI, R. A. PEARSON and R. W. HERTZBERG, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 3777.

CHAPITRE IV

FATIGUE PROPAGATION BEHAVIOR OF POLYSTYRENE/POLYETHYLENE BLENDS

Le comportement en fatigue-propagation du PS pur ainsi que des mélanges 95/5, 85/15 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) et 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) moulés par injection a été étudié à une fréquence de 2 et de 20 Hz. Les taux de propagation diminuent progressivement à mesure que la teneur en HDPE augmente, particulièrement en présence de SEBS. Les taux de propagation diminuent également lorsque la fréquence d'essai augmente. De plus, les taux de propagation sont plus faibles, à ΔK donné, lorsque le plan de propagation de fissure est perpendiculaire, plutôt que parallèle, à la direction d'injection. Des DGB, associées à la rupture de craquelures dans la zone plastique, sont présentes sur la majeure partie de la surface de rupture en fatigue dans les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE). À une teneur en phase mineure de 15% et 30%, ces DGB sont formées par l'initiation, la croissance et la coalescence de larges cupules initiées aux particules de HDPE en avant du front macroscopique de fissuration, d'une façon similaire à la formation de craquelures multiples observée en chargement monotone croissant. L'effet de la fréquence d'essai sur les taux de propagation en fatigue est attribué à un effet de variation du temps d'application de la charge par cycle semblable à un effet de fluage. Le comportement en fatigue-propagation de ces mélanges est fortement influencé par la direction d'application de la charge par rapport à l'orientation de la matrice ainsi que celle des particules, par la présence d'un compatibilisant, par la composition et la morphologie du mélange et par les conditions expérimentales.

CHAPITRE IV
FATIGUE PROPAGATION BEHAVIOR OF POLYSTYRENE/POLYETHYLENE BLENDS

4.1 Abstract

Fatigue crack propagation (FCP) of injection-molded polystyrene (PS) and 95/5, 85/15 and 70/30 PS/high density polyethylene (HDPE) blends at loading frequencies of 2 and 20 Hz was studied. The FCP results showed that increasing the HDPE content caused a progressive reduction of the fatigue crack growth rates, especially when a styrene/ethylene-butylene/styrene (SEBS) terpolymer was added as a compatibilizer. Increasing the loading frequency also led to a fatigue crack growth rate reduction. Moreover, the fatigue crack growth rates were lower at a given cyclic stress intensity factor range (ΔK) when the crack propagated normal, instead of parallel, to the melt flow direction during injection molding. Fractographic observations indicated that discontinuous growth bands (DGB's), associated with the fracture of crazes in the plastic zone, were present through most or all of the fracture surfaces of the PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) specimens. In the presence of sufficient HDPE, these DGB's were formed by the initiation, growth and coalescence of large dimples initiated at minor phase particles ahead of the microscopic crack front, similar to a multiple crazing effect. The loading frequency effect on the FCP behavior of these blends is attributed to a time-dependent deformation process. It is concluded that the FCP behavior of these blends is strongly affected by the loading direction with respect to the matrix and minor phase orientation, by the presence of a compatibilizer, by the composition of the blend and by the testing conditions.

4.2 Introduction

A number of studies and reviews [1-14] on the fatigue behavior of rubber-toughened blends have shown that the presence of rubber particles in a brittle thermoplastic matrix generally leads to a reduced resistance to fatigue crack initiation in unnotched specimens and to an improved resistance to FCP in precracked specimens. However, the fatigue behavior of blends of low glass transition temperature thermoplastics as the minor phase and glassy thermoplastics as the matrix [15-23] has been little addressed. Our previous study [24] on FCP of 95/5 PS/HDPE blends showed an improved FCP resistance (*i.e.*, a reduction of the fatigue crack growth rate at a given ΔK) caused by the presence of minor phase particles with or without the addition of a compatibilizer. Qualitatively, this behavior was found to be similar to that of rubber-toughened blends.

Interpretations of the FCP behavior have mostly been presented for homogenous thermoplastic polymers [2,9,10,13,25-36]. These studies have shown the presence of DGB's on the fracture surfaces at low and moderate fatigue crack growth rates associated with crazed material in the plastic zone [25-27]. The width of these DGB's compared to the average fatigue crack growth rate at which they formed indicated that a number of fatigue cycles are required to form and fracture each DGB. Similar DGB's were also reported for PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) blends [24]. At higher fatigue crack growth rates, fatigue striations have also been reported on the fracture surface of various homogenous polymers, such as PS [24,37], polycarbonate [35,37], poly(methyl methacrylate) (PMMA) [37,38] and polysulphone [37]. These striations are characterized by an interstriation spacing generally in agreement with the macroscopic fatigue crack growth rate [24,31,37], which suggests that a striation is formed during each stress cycle. Some results obtained for Nylon-based blends [10,39], poly(vinylidene fluoride) [39] and

low density polyethylene [40], however, have indicated that the striation spacing does not always agree with the macroscopic fatigue crack growth rate and can at times correspond to several times this rate [24]. Further observations on pure PS injection-molded specimens [24] indicated that this lack of agreement was associated with FCP retardation effects in the skin of the specimens. However, in the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends tested, such fatigue striations were not observed and the formation of DGB-like features continued to higher fatigue crack growth rates [24].

Increasing the loading frequency has been found to either decrease or not to significantly influence the fatigue crack growth rate [25,27,28,31,41-49]. The variation of the fatigue crack growth rate with loading frequency has usually been attributed to an effect of hysteretic heating [32,50] caused by energy dissipation during fatigue loading when a secondary viscoelastic transition (β-peak) is present. This hysteretic heating may lead, when confined to the plastic zone, to a localized temperature rise near the crack tip. With a significant increase in temperature, yielding near the crack tip should be enhanced, leading to an increase in crack tip radius. It has been argued that the fatigue crack growth rate can be lowered [32] as a result of the blunted crack tip region experiencing a lower effective ΔK. Following this argument, the fatigue crack growth rate could be lowered by increased blunting of the crack tip at higher loading frequencies, since the hysteretic heating rate is proportional to the loading frequency [50]. However, very few experimental observations of a significant temperature rise in the crack tip region accompanying fatigue crack growth rate reduction with increasing loading frequency have been reported [9,51]. Our previous study [24] did not permit to conclude that such an effect of hysteretic heating was involved during FCP of PS-based materials.

The objective of the present paper is to further investigate the FCP behavior of pure PS and of PS/HDPE blends. The effect of an SEBS triblock copolymer, added as a compatibilizer in order to increase the PS/HDPE interface cohesion [16-20,23,24,52-57], is also discussed.

4.3 Experimental procedure

4.3.1 Material Preparation

The materials employed were a HDPE *HBL-455A* ($\overline{M}_w = 171000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 20.3$, where $\overline{M}_w$ and $\overline{M}_n$ are respectively the weight average and the number average molecular weight), an atactic extrusion grade PS *GPPS103* ($\overline{M}_w = 270000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.0$) supplied by Novacor Chemistry (Canada) Ltd., and a SEBS triblock copolymer *Kraton G1652* as compatibilizer supplied by Shell Development Corp. The material and specimen preparation conditions have been previously described in detail [24]. Two groups of blends were obtained using a twin screw extruder. The first contained no compatibilizer, and the second contained 10% of SEBS compatibilizer by weight of the HDPE minor phase, added to this phase before the PS/(SEBS/HDPE) blending in order to optimize the compatibilization. The composition of the blends tested without SEBS was 95/5, 85/15 and 70/30 PS/HDPE, and the composition of the blends with SEBS was 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE). The blends were injection-molded into 5 mm thick plates, with the exception of the 30% minor phase blends which were injection-molded into 7 mm thick plates. Some of the results obtained on specimens of pure PS specimens and of 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends have been previously reported [24].

4.3.2 Fatigue Crack Propagation Testing

The FCP tests were performed at 23°C and 50% relative humidity following ASTM E-647 standard test method, employing a computer-controlled servo-hydraulic Instron tester, a sinusoidal waveform, a cycling frequency of 2 and 20 Hz and an R-ratio ($R = P_{min}/P_{max}$, where P_{min} and P_{max} are respectively the minimum and maximum applied loads) of 0.1. Compact tension (CT) specimens (Figure 4.1) were employed, with a thickness, B, equal to that of the injection-molded plates, a specimen width, W, of 50 mm, a notch depth of 9 mm and a notch opening width of 2.5 mm. A razor-blade cut was introduced manually at the notch tip just prior to the start of fatigue precracking. Every specimen tested was precracked over a distance of 3.5 mm at R = 0.1 at a loading frequency of 20 Hz following ASTM E-647. The specimens were loaded for propagation either normal (transverse specimens) or parallel (longitudinal specimens) to the melt flow direction (MFD). A diagram of the position of these specimens in the injection-molded plates is presented in Figure 4.1. A detailed description of the FCP test procedure has been previously presented [24]. Similar tests were also performed on modified CT specimens, in which side grooves 0.45 mm in depth and 0.90 mm in height were machined along the expected crack plane in order to eliminate the effect of the oriented skin produced by the injection molding process.

4.3.3 Fractographic Observations

The fatigue fracture surfaces were first coated with a thin layer of gold-palladium and then observed with a JEOL JSM-6100 scanning electron microscope (SEM). The size and shape of the fractographic features reported were evaluated, in most cases, by stereographic observations obtained using two photographs with a 6° difference in tilt angle. Computer-assisted image analysis was employed to evaluate the morphology of the minor phase particles on cryogenically fractured specimens.

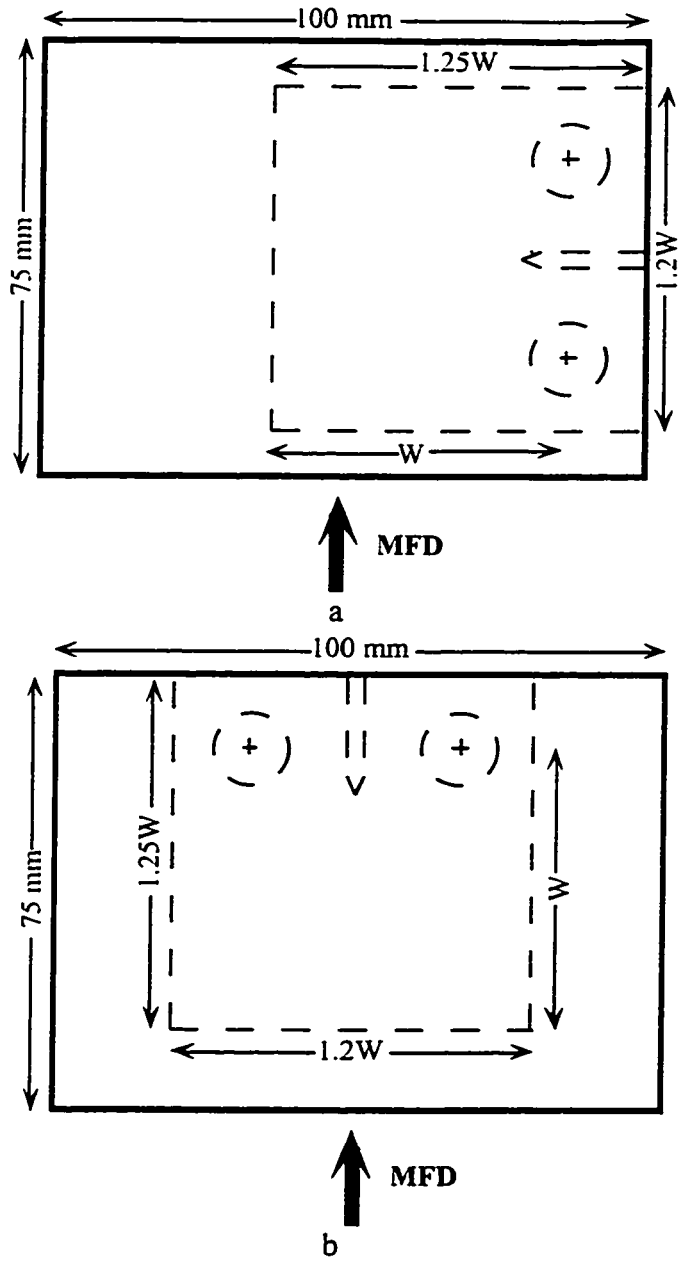


Figure 4.1. Diagrams of the CT specimens employed for the FCP tests showing their position and orientation in the injection-molded plates as a function of the MFD: a) for transverse specimens and b) longitudinal specimens.

4.4 Results and Discussion

4.4.1 Morphological Characterization of Minor Phase Particles

The average minor phase diameter was measured, on SEM micrographs of cryogenic fracture surfaces, parallel and perpendicular to the injection direction in the blends. The average minor phase diameter of the 95/5 and 85/15 PS/HDPE blends and the 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) blends are shown in Table 4.1. Measurements were made in the two planes of observations (*i.e.*, parallel and normal to the melt flow direction) which corresponded to the FCP planes in the tests performed. The minor phase volume fraction, f_a, the average particle diameter, d_a, the average number of particles per unit volume, n_a, the average particle separation, l, the average interparticle distance, T, and the average particle separation to average particle diameter ratio, l/d, are calculated from the equations presented in Appendix 1. It should be noted, however, that the average minor phase diameter of the 70/30 PS/HDPE blend could not be measured since this blend exhibited a co-continuous morphology similar to that shown in a previous study [23]. This difference in blend morphology is in agreement with the known effect [58] of a compatibilizer in an immiscible blend to displace to a higher minor phase volume fraction the transition from a co-continuous blend morphology to a dual-phase blend morphology.

Table 4.1. Morphological characterization of the PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) blends: the minor phase volume fraction, f_a, the average particle diameter, d_a, the average number of particle per unit volume, n_a, the average particle separation, l, the average interparticle distance, T, and the average particle separation to average particle diameter ratio, l/d, are shown.

Blend Composition	f_a	d_a (μm)	n_a ($x10^6$ mm^{-3})	l (μm)	T (μm)	l/d
95/5 PS/HDPE	0.054	0.67	340	1.74	1.07	2.6
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	0.054	0.62	430	1.62	1.00	2.6
85/15 PS/HDPE	0.161	0.84	520	1.45	0.61	1.7
85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE)	0.162	0.88	450	1.51	0.63	1.7
70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE)	0.319	0.94	730	1.21	0.27	1.3

The results presented in Table 4.1 indicate that the average particle diameter, which in each blend is less than 1 μm, increases with the minor phase content and that it is not significantly affected by the presence of SEBS for the 5 and 15% minor phase blends. As well, these results indicate that the average interparticle distance T is of the order of 1 μm in the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends, of 0.6 μm in the 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) blends and of 0.3 μm in the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) blend. These results also indicate that the average number of particles per unit volume increases with the minor phase content, but no clear effect of the presence of SEBS on the morphological characteristics was noted except for the 30% minor phase content blends. SEM observations [23] showed that the minor phase particles in these

injection-molded blends, however, are not spherical but rather elongated in the melt flow direction, and that composite droplets of HDPE with PS sub-particles are mostly observed in PS-rich blends with a minor phase content of 15 and 30%. Consequently, the second and third assumptions presented in Appendix 1 are not strictly valid. The interparticle distance and the particle separation estimates presented in Table 4.1 can, however, be considered as the maximum theoretical values of the interparticle distance and the particle separation since the volume fraction of particles is either equal to or higher than the volume fraction of HDPE due to PS sub-particles possibly present in the HDPE particles. Accordingly, the estimates of the number of particles per unit volume presented in Table 4.1 can be considered as the minimum theoretical values of the number of particles per unit volume.

4.4.2 FCP Behavior

FCP tests at increasing ΔK with a constant ΔK-gradient were performed at 2 and 20 Hz for transverse specimens of pure PS and of 95/5 and 85/15 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE). Tests were also performed at 20 Hz for longitudinal specimens of the same materials. FCP tests were also attempted for longitudinal and transverse specimens of 70/30 PS/HDPE and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE). Valid FCP curves, however, could not be obtained for the specimens without SEBS as well as for the transverse specimens with SEBS, since a 30 to 45° crack deviation from the plane perpendicular to the load axis was systematically obtained for these specimens during precracking. Valid FCP tests were however obtained at both 2 and 20 Hz for longitudinal specimens of 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE), where some crack deviation from the plane perpendicular to the load axis was also obtained, but where this crack deviation was always less than the 10° crack deviation permitted by ASTM E-647.

The log-log curves of the fatigue crack growth rate (da/dN) versus ΔK are presented in Figure 4.2 for pure PS transverse and longitudinal specimens, for the 5 and 15% minor phase transverse and longitudinal specimens with and without SEBS, and for the 30% minor phase longitudinal specimens with SEBS. These FCP curves show the well-known constant power-law behavior or Paris regime [59] described by the following relationship:

$$\frac{da}{dN} = A \cdot \Delta K^n \tag{4.1}$$

where A and n, which represent respectively the ordinate at $\Delta K = 1$ MPa$\sqrt{m}$ and the slope of a log da/dN - log ΔK plot, are material constants for given test conditions. As shown previously for pure PS and for 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends [24], the results presented in Figure 4.2 indicate that the fatigue crack growth rate increases when the loading frequency is reduced from 20 Hz to 2 Hz for every material tested. These results also indicate that the longitudinal specimens show higher fatigue crack growth rates than the transverse specimens for the same ΔK values. Thus, the specimens loaded parallel to the melt flow direction during injection molding (*i.e.*, the transverse specimens) show lower fatigue crack growth rates than the specimens loaded perpendicular to the melt flow direction (*i.e.*, the longitudinal specimens). These results are in agreement with the higher performance observed in tensile behavior for these materials when loaded parallel to the melt flow direction [23].

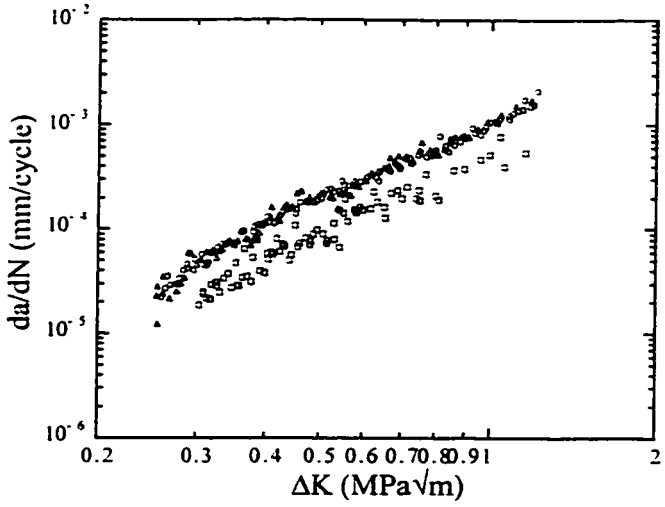


Fig. 4.2a

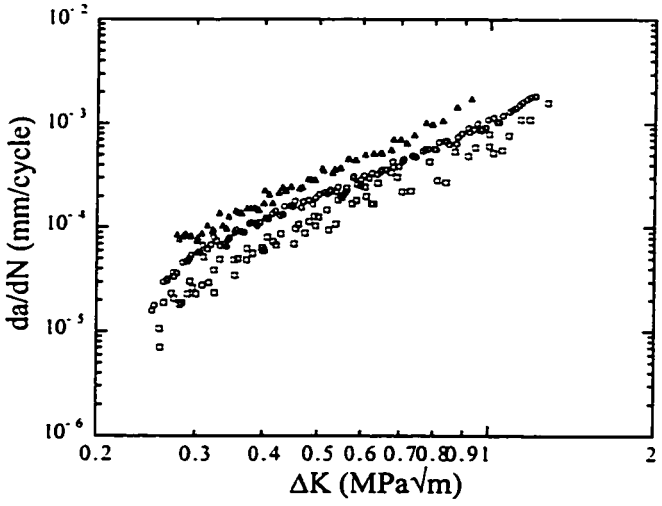


Fig. 4.2b

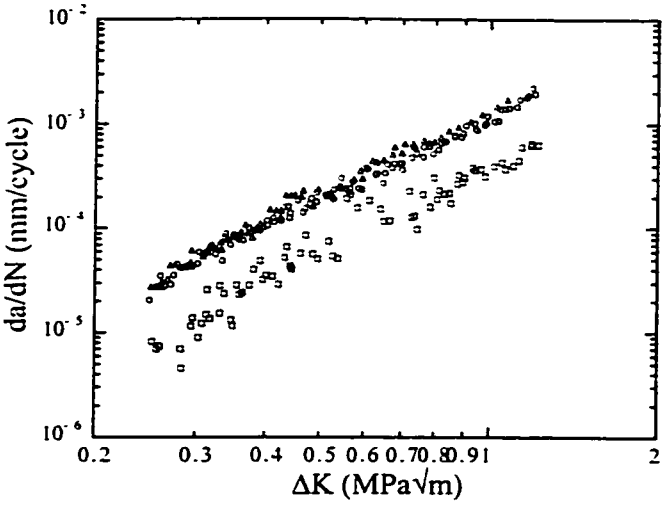


Fig. 4.2c

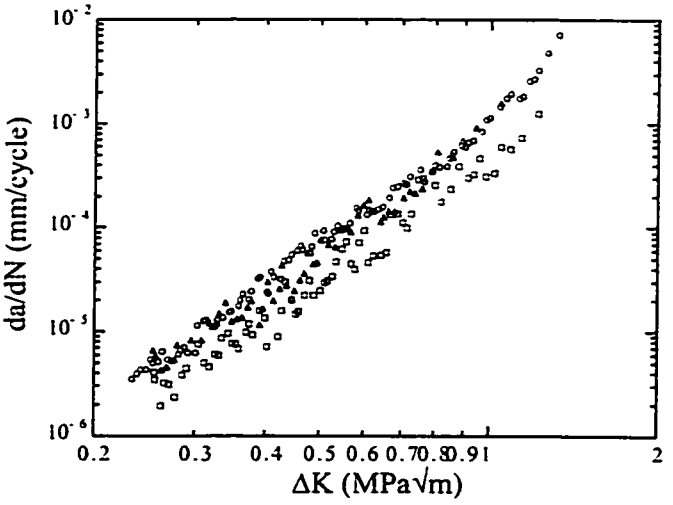


Fig. 4.2d

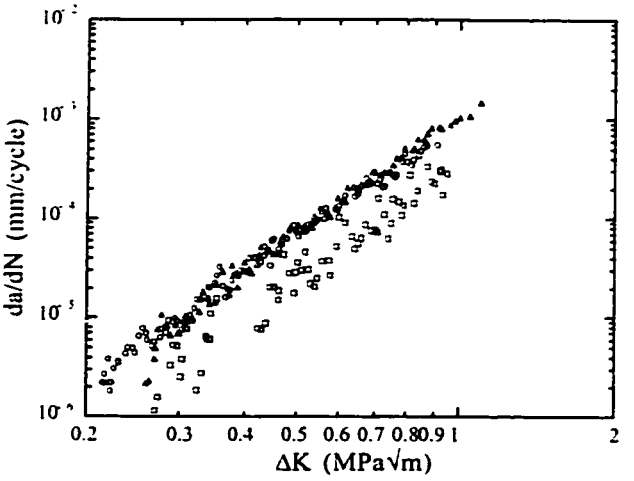


Fig. 4.2e

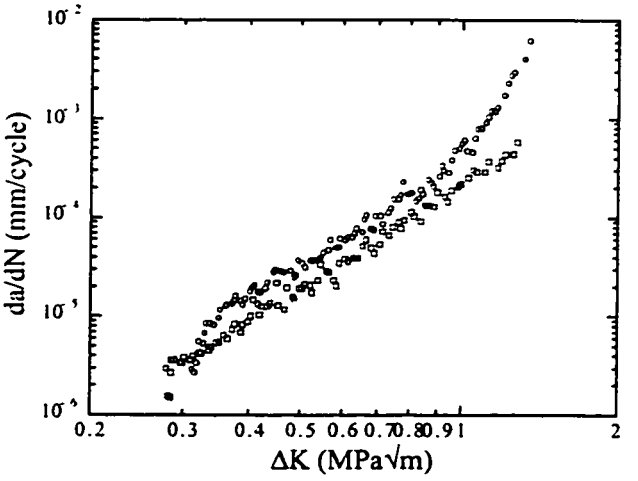


Fig. 4.2f

Figure 4.2. FCP curves showing log da/dN plotted against log ΔK in transverse specimens at 2 Hz (○) and 20 Hz (□) and in longitudinal specimens at 20 Hz (△) of: a) PS, b) 95/5 PS/HDPE, c) 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), d) 85/15 PS/HDPE, e) 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) and of f) 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) longitudinal specimens at 2 Hz (○) and 20 Hz (□).

Power-law regressions were obtained for all the FCP curves. The A and n values calculated from equation 4.1 are presented in Table 4.2. The value of the exponent n obtained on specimens of a given material is almost constant, regardless of the loading frequency, the presence of SEBS or the specimen orientation. The average n values obtained were 2.5 for the pure PS specimens, 2.6 for the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens, 3.8 for the 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens and 3.4 for the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimens. These results therefore indicate that the slope of the Paris regime obtained is considerably influenced by the minor phase content, once this content becomes sufficiently large. The n exponents obtained can be compared with reported n exponents for pure PS and rubber-toughened PS-rich blends of 2.8 to 4.8 [28,31,32,60].

Table 4.2. Paris regime parameters, A and n, obtained for pure PS, for 95/5 and 85/15 PS/HDPE and for 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE), including those of modified CT specimens (*i.e.*, with side grooves present).

Material	Frequency (Hz)	Orientation	A	n
PS	2	transverse	1.3e-3	2.6
PS	20	transverse	6.6e-4	2.6
PS	20	longitudinal	1.1e-3	2.5
PS[1]	20	transverse	7.6e-4	2.3
95/5 PS/HDPE	2	transverse	1.1e-3	2.6
95/5 PS/HDPE	20	transverse	5.1e-4	2.6
95/5 PS/HDPE	20	longitudinal	1.8e-3	2.5
95/5 PS/HDPE[1]	20	transverse	5.7e-4	2.2
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	2	transverse	1.0e-3	2.6
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	20	transverse	3.5e-4	2.5
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	20	longitudinal	1.4e-3	2.7
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)[1]	20	transverse	5.5e-4	2.7
85/15 PS/HDPE	2	transverse	9.9e-4	3.9
85/15 PS/HDPE	20	transverse	4.5e-4	3.9
85/15 PS/HDPE	20	longitudinal	8.8e-4	3.9
85/15 PS/HDPE[1]	20	transverse	3.8e-4	3.5
85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE)	2	transverse	8.8e-4	3.7
85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE)	20	transverse	3.6e-4	3.8
85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE)	20	longitudinal	8.5e-4	3.8
85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE)[1]	20	transverse	7.1e-4	3.7
70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE)	2	longitudinal	3.6e-4	3.4
70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE)[1]	20	longitudinal	2.0e-4	3.4

[1] modified CT specimens

The results presented in Figure 4.2 and Table 4.2 also indicate that the fatigue crack growth rate in the FCP specimens increases by an average factor of 2.2 in all materials when the loading frequency is reduced from 20 to 2 Hz. This factor, reflecting the increasing fatigue crack growth rate obtained with decreasing loading frequency, is in agreement with that of 2 to 2.5 previously reported [24,28,32,41] for PMMA, PPO/HIPS and PS when the loading frequency was reduced by a factor of ten. From the results presented in Figure 4.2 and Table 4.2, an average increase in the fatigue crack growth rate by a factor of 2.7 can be obtained in pure PS, in 95/5 and 85/15 PS/HDPE blends and in 95/(0.5/4.5) and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) blends when longitudinal specimens are compared to transverse specimens. No comparison between the fatigue crack growth rates in longitudinal specimens and in transverse specimens can be reported for the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) blend since the FCP curves of the respective transverse specimens could not be obtained. However, the deviation of the crack in the latter specimens suggests an important reduction in fatigue crack growth rate when going from longitudinal to transverse specimens. This very abrupt and rapid crack deviation can be interpreted as the results of the morphology of the blend and the strong orientation effect on the FCP behavior of injection-molded specimens, in agreement with previous results [23,24].

The average A values in Table 4.2 also indicate that the addition of HDPE to PS affects the FCP resistance of the specimens. At a minor phase content of 5%, the transverse specimens with and without SEBS show a slight fatigue crack growth rate reduction by an approximately constant factor of 1.3 when compared to pure PS specimens. On the other hand, the corresponding longitudinal specimens show a fatigue crack growth rate increase with respect to the corresponding PS specimens by an approximately constant factor of 1.7 in the 95/5 PS/HDPE blends and by a small factor, which progressively increases from 1.0

at low ΔK to 1.3 near the highest ΔK employed in the tests, in the 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends.

For minor phase contents of 15% and 30%, however, the fatigue crack growth rate reduction is considerably more important, with the fatigue crack growth rate reduction factor (*i.e.*, the ratio between the fatigue crack growth rate in PS and the fatigue crack growth rate in the blends) for these blends shown in Figure 4.3. The fatigue crack growth rate reduction caused by the addition of 15% of minor phase to PS progressively decreases from an average factor of 8.2 at low ΔK to an average factor of 1.3 near the final ΔK. In the case of the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) longitudinal specimens, the fatigue crack growth rate reduction decreases from an average factor of 20 at low ΔK to an average factor of 6 near the final ΔK. This progressive change in the fatigue crack growth rate reduction factor of these blend specimens compared to PS specimens is in agreement with the values of A and the n exponents reported in Table 4.2 when 15 and 30% of minor phase is added to PS. The K_{max} values at failure (*i.e.*, those associated with the transition from the Paris fatigue crack growth regime to the final fracture regime) did not appear to be increased by minor phase addition (Figure 4.2). Since most of the life before failure during FCP is generally determined by the fatigue crack growth rates at low ΔK [2], the FCP resistance in most practical applications would be considerably increased in a 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) blend when compared to pure PS and other PS-rich blends of lower minor phase content. That the fatigue crack growth rate is almost unchanged by the presence of the minor phase at high ΔK is also in agreement with the relatively poor toughening effects observed in these blends during higher speed fracture tests in static loading such as tensile testing [23], impact testing [61], and fracture toughness (K_{Ic} or K_c) testing [62]. Furthermore, these results demonstrate that fatigue properties of such materials cannot be estimated from monotonic loading tests, such as impact tests.

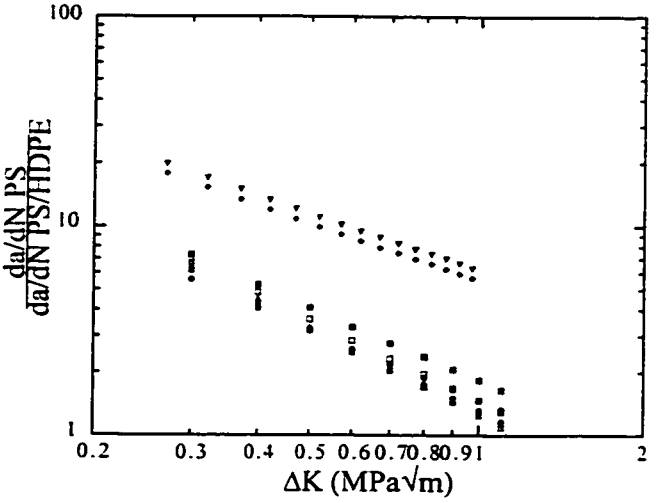


Figure 4.3. Ratio between the fatigue crack growth rate in PS and in the blend plotted against ΔK on a log-log scale for 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) transverse specimens cycled at 2 Hz (○,●) and at 20 Hz (□,■), and in longitudinal specimens cycled at 20 Hz (△,▲) and in 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) longitudinal specimens cycled at 2 Hz (▼) and at 20 Hz (◆). Open symbols represent blends without SEBS, closed symbols with SEBS.

As also shown in Table 4.2, the variation of the A values when specimens with SEBS are compared to specimens without SEBS indicates that the addition of SEBS to PS/HDPE blends generally leads to a small but significant reduction of the fatigue crack growth rates for a given testing condition. In addition, the A values presented in Table 4.2 indicate that the modified CT specimens, in which a 0.45 mm deep layer at each lateral surface was removed along the expected fracture plane (in order to remove the highly oriented skin), also affected the FCP behavior. When the oriented skin was removed, a general increase of the fatigue crack growth rates of transverse specimens by an average factor of 1.3 in pure PS, of 1.4 in 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends and of 2.1 in

85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) blends was obtained. However, removing the skin on 85/15 PS/HDPE transverse specimens showed little effect on the fatigue crack growth rates.

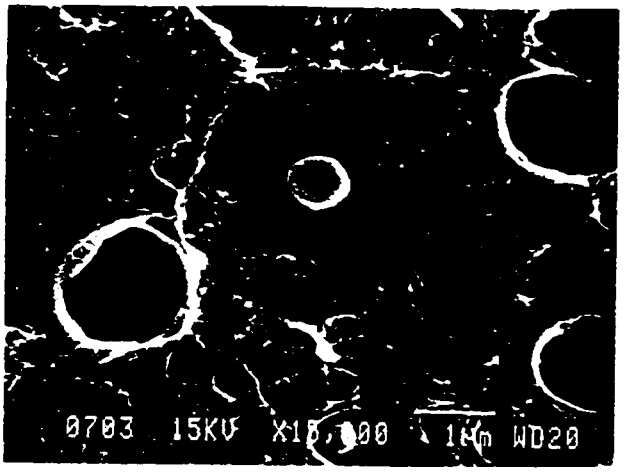
4.4.3 Fractographic Observations

The FCP fracture surfaces of the transverse specimens of pure PS as well as those of 95/5 PS/HDPE blends and of 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends have been previously described [24]. The fracture surface of pure PS specimens presented DGB's at low fatigue crack growth rates (typically up to 1-2 x 10^{-4} mm/cycle), large dimple-like features, 1-3 μm in diameter, at medium da/dN (typically from 1-2 x 10^{-4} mm/cycle to 3-4 x 10^{-4} mm/cycle) and fatigue striations at high da/dN (typically greater than 3-4 x 10^{-4} mm/cycle). The large dimple-like features at medium fatigue crack growth rates had initiated as one or several small microvoids near the center of the large dimple (but generally closer to the side of the previous crack front) and had then grown into the large dimple in part by coalescence with other small microvoids near the edges of the growing large dimple. The large dimples were approximately aligned into bands parallel to the DGB's and to the striations. The size of these dimples initially increased as the fatigue crack growth rates increased. At higher fatigue crack growth rates, however, such large dimples became interspersed with the striations, with fewer large dimples being observed with increasing fatigue crack growth rates.

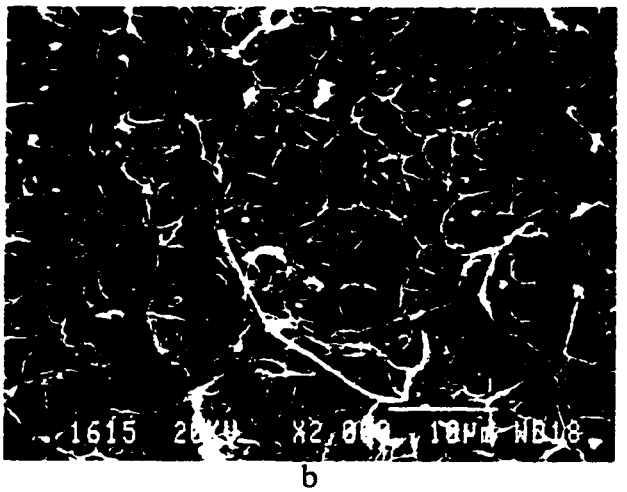
The fracture surfaces of the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens presented DGB's at low fatigue crack growth rates (typically up to 1-2 x 10^{-4} mm/cycle), which could be recognized by the presence of microvoids near their start, many of which had not formed at HDPE particles. At medium fatigue crack growth rates (typically from 1-2 x 10^{-4} mm/cycle to 3-4 x 10^{-4} mm/cycle), the fracture surface presented groups of

large dimples, 0.5-3 μm in diameter, more or less aligned in bands. Most of these dimples had initiated as a microvoid around an HDPE particle, as indicated by the presence of small U-shaped microvoids pointing towards the HDPE particle at which the large dimple initiated (Figure 4.4a). These dimple-like features all had grown in part by coalescence with these small U-shaped microvoids. For fatigue crack growth rates greater than approximately 3-4 x 10^{-4} mm/cycle, the fracture surfaces again presented DGB's as well as groups of dimples aligned parallel to the DGB's (Figure 4.4b). As the fatigue crack growth rates increased, these groups of dimples became progressively less continuous and less numerous until they finally disappeared. Many of the HDPE particles present in the fracture surface near the start of the DGB's were noticeably elongated, indicating that they had been strongly stretched during crack propagation, while HDPE particles present in the middle of the DGB's were usually not noticeably elongated.

In addition, a loading frequency effect was also noted on the fracture surfaces of the PS specimens and of the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens [24]. When the loading frequency was decreased from 20 Hz to 2 Hz in these specimens, fractographic observations indicated that the number of dimples not associated with HDPE particles in the DGB's as well as the number of both non-elongated and elongated particles in the DGB's increased. These observations indicate that the effect of the loading frequency is associated with a time-dependent deformation process, similar to a creep effect, resulting from the load application time increasing when the loading frequency is reduced.



a



b

Figure 4.4. a) Micrograph showing a large dimple-like feature formed around an HDPE particle in a 95/5 PS/HDPE specimen (ΔK = 0.65 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 3.6x10^{-4} mm/cycle and f = 2 Hz). Fine U-shaped microvoids pointing towards the HDPE particle located in the center of the micrograph at which this large dimple initiated can be observed; b) Micrograph showing groups of dimples (dashed line), approximately 10 μm in diameter, aligned parallel to the DGB's in a 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimen (ΔK = 1.0 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 1.0x10^{-3} mm/cycle and f = 2 Hz). The macroscopic FCP direction is in both cases from left to right.

In the present study, the FCP fracture surfaces of the 85/15 and 70/30 PS/HDPE specimens and of the 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimens were observed. Stereographic observations of the fracture surfaces of the 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) transverse specimens indicated the presence of the DGB's for the whole range of fatigue crack growth rates measured (Figure 4.5a, b, c and d). As well, somewhat elongated HDPE particles in the specimens without SEBS (Figure 4.5a), and very elongated HDPE particles in the specimens with SEBS (Figure 4.5d) were observed, indicating an increased particle-matrix adhesion in the presence of SEBS. In agreement with previous observations in 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens [24], detailed stereofractographic observations indicated that these elongated particles were usually more numerous near the start of the DGB's than in the remaining portion of the DGB's (Figure 4.5). This feature in turn could be employed to help recognize the position of the DGB's. The presence of ridge lines parallel to the FCP direction at low fatigue crack growth rates was also noted (Figure 4.5a). These lines generally initiated at elongated HDPE particles near the start of the DGB's and then continued for some distance following the crack propagation direction. The breaks and jogs observed on these ridge lines were frequently aligned, which also helped to identify the positions at which the DGB's started. As the fatigue crack growth rate increased, these ridges lines became rarer. The elongation of the HDPE particles was found to increase when the fatigue crack growth rates increased (Figure 4.5a, b and c), indicating an increased plastic deformation of the HDPE particles, at least near the start of the DGB's, as ΔK increased. Although less important in the presence of SEBS (Figure 4.5d), a relatively large proportion of the HDPE particles on the fracture surfaces were not noticeably elongated, indicating for such particles a significant amount of decohesion at the particle-matrix interface.

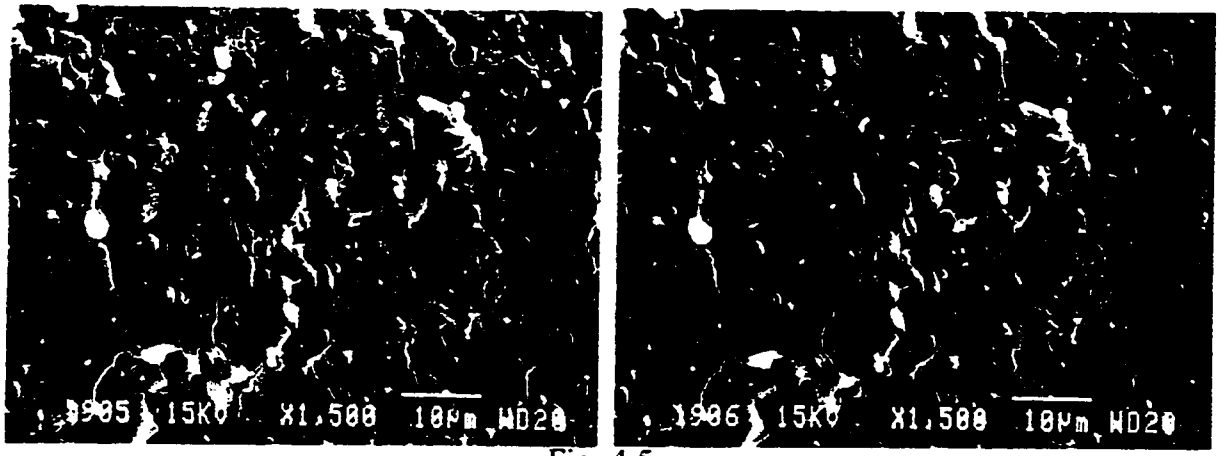


Fig. 4.5a

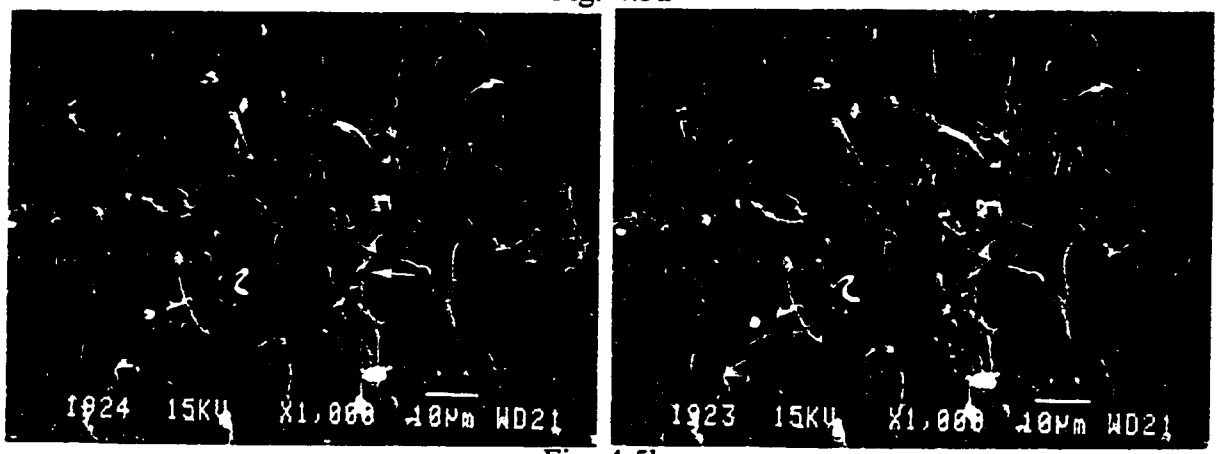


Fig. 4.5b

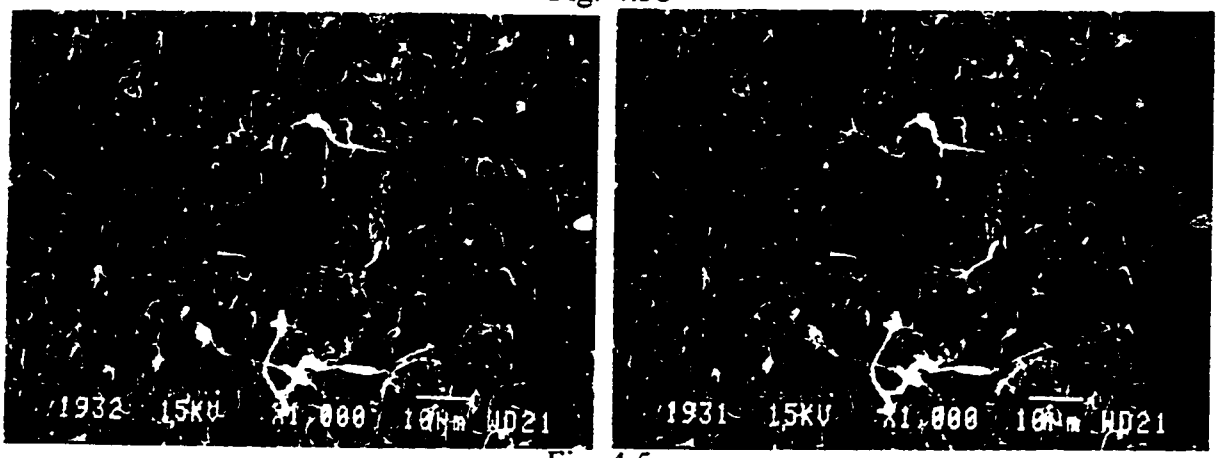


Fig. 4.5c

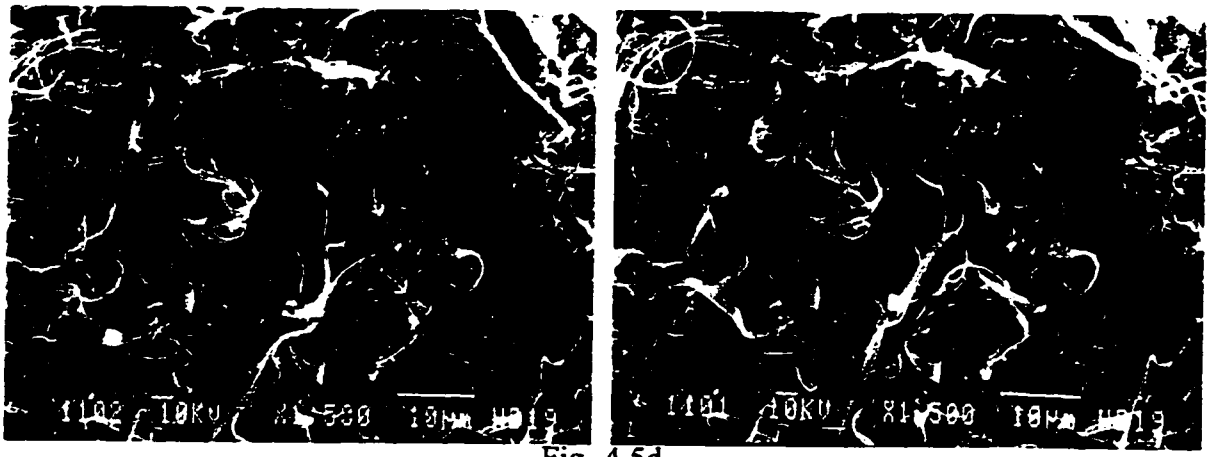


Fig. 4.5d

Figure 4.5. Stereofractographs of DGB's with polygonal features present observed in transverse specimens of: a) 85/15 PS/HDPE (ΔK = 0.26 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2.5×10^{-6} mm/cycle, 20 Hz and DGB width ≈ 7 μm); b) 85/15 PS/HDPE (ΔK = 0.69 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 1.1×10^{-4} mm/cycle, 20 Hz and DGB width ≈ 16 μm); c) 85/15 PS/HDPE (ΔK = 1.15 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 7.8×10^{-4} mm/cycle, 20 Hz and DGB width ≈ 23 μm); d) 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) (ΔK = 0.86 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 2.0×10^{-4} mm/cycle, 20 Hz and DGB width ≈ 16.0 μm). The arrows indicate some of the breaks and jogs of the ridges lines when visible and the dashed lines, some of the polygonal features. The macroscopic FCP direction is from top to bottom.

Relatively large features, polygonal or very roughly rectangular in shape (Figures 4.5a, b and d and Figure 4.6), typically 10-20 μm in length and width, were also observed on the fracture surfaces of the 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens throughout the DGB's. At low fatigue crack growth rates, these features corresponded to flat regions in the PS matrix (Figure 4.5a) closely similar in the FCP direction to the DGB's observed in the PS specimens and in the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens at similar fatigue crack growth rates [24]. As well, the presence of elongated HDPE particles within these large and flat features away from their

edges became more numerous as the fatigue crack growth rates increased. At times, small ridges lines radiated in every direction from these elongated particles (Figure 4.6a), indicating that these polygonal features had formed ahead of the previous local crack tip in the crazed zone. These small ridge lines were increasingly present in the polygonal features as the fatigue crack growth rates increased. At intermediate and high fatigue crack growth rates, these features became increasingly less flat and took on more of an appearance of large dimples in which several HDPE particles were present. As well, at high ΔK, the small ridge lines became uniformly present.

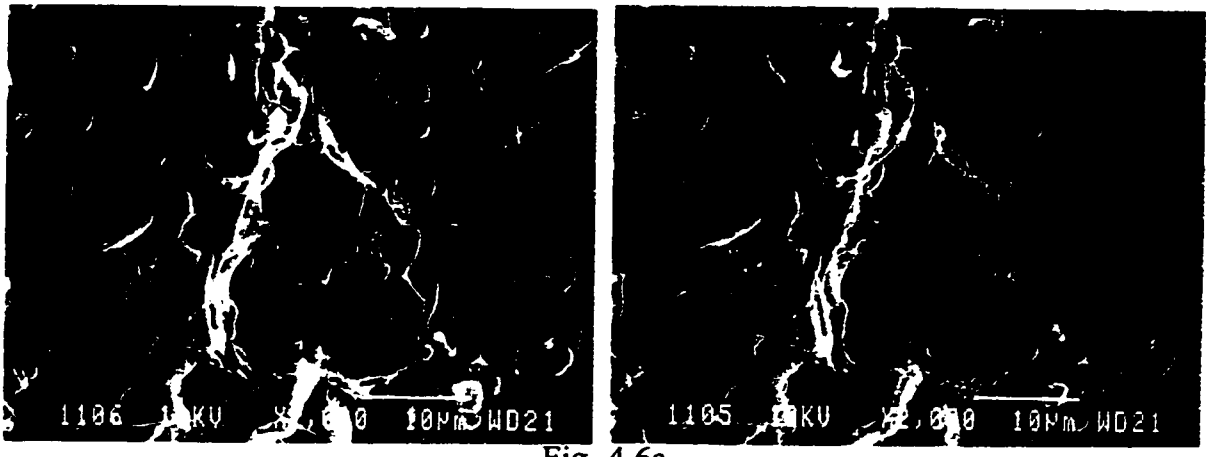


Fig. 4.6a

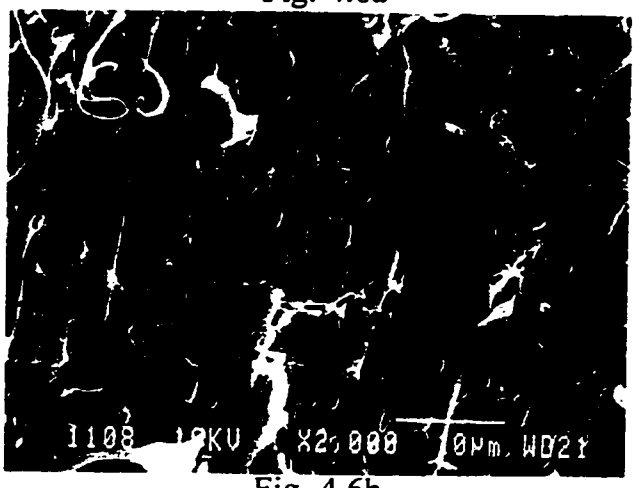


Fig. 4.6b

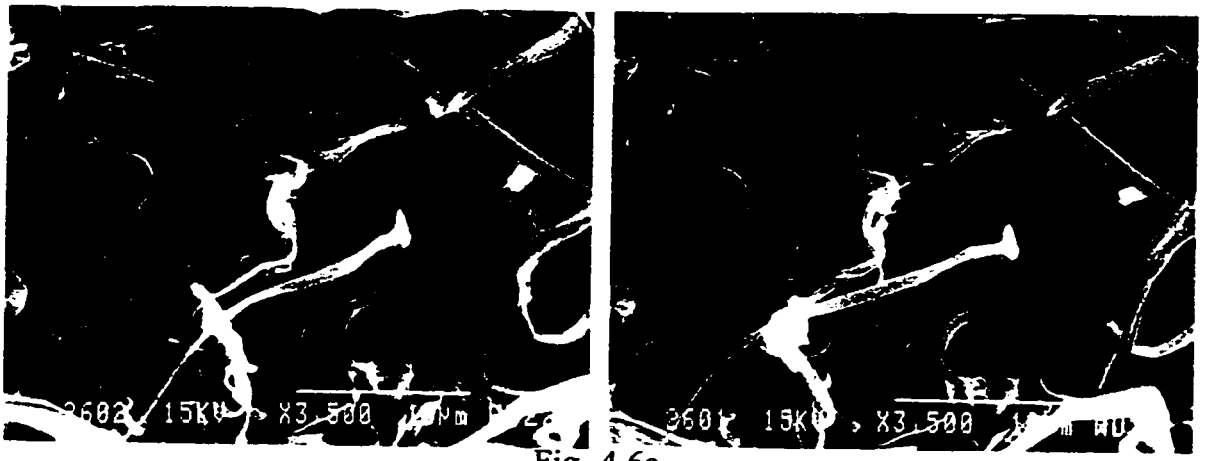


Fig. 4.6c

Figure 4.6. a) Stereofractographs of a region showing a polygonal feature, 20 μm in width, observed in a 85/15 PS/HDPE transverse specimen (ΔK = 0.49 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 3.0x10^{-5} mm/cycle and 20 Hz); b) DGB's, 25 μm in width, observed in a 85/15 PS/HDPE transverse specimen (ΔK = 0.63 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 8.0x10^{-5} mm/cycle and 20 Hz) formed by the coalescence of polygonal features; c) Large and flat polygonal features, in which very elongated HDPE particles are present, observed in a 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) transverse specimen (ΔK = 0.69 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 5.0x10^{-5} mm/cycle and 20 Hz). The arrows indicate some of the ridge lines radiating in every direction from HDPE particles when visible and the dashed lines, some of the polygonal features. The macroscopic FCP direction is from top to bottom.

Similar polygonal features (Figure 4.6c), containing several HDPE particles and well as ridge lines radiating in every direction from these particles, were observed in the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) longitudinal specimens. As in the 85/15 PS/HDPE specimens (Figure 4.6b), these ridge lines indicated that these polygonal features had formed in the crazed zone in front of the local crack tip. Again, the initiation, growth and coalescence of these features in the craze zone led to the DGB formation, similar to the multiple crazing effect observed in static loading in rubber-toughened specimens. In the 70/(3/27)

PS/(SEBS/HDPE) longitudinal specimens, these polygonal features were observed for the whole range of fatigue crack growth rates obtained, not only at low or moderate fatigue crack growth rates as in the 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens. The HDPE particles, however, became increasingly elongated with increasing fatigue crack growth rate as a result of the increasing deformation, making it progressively more difficult to observe the polygonal features on the fracture surface of the PS matrix for these 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimens.

The large dimple-like features, 0.5-3 μm in diameter, observed in the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens at intermediate and high ΔK (Figure 4.4), although smaller in diameter, presented an important similarity with the polygonal features, 10-20 μm in diameter, observed in the 85/15 PS/HDPE and in the 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimens. In effect, both type of features initiated ahead of the previous crack tip in the crazed zone and were formed by the initiation, growth and coalescence of microvoids around HDPE particles. The fracture of the dimple-like features, however, generally initiated at a single HDPE particle, while the fracture of the polygonal features generally initiated at several HDPE particles.

Re-examination of the DGB's on the high fatigue crack growth rate portion of the fracture surfaces of the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens also showed many polygonal regions 10-20 μm in size containing groups of dimples approximately 3 μm in diameter, as shown in Figure 4.4b for a 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimen. These dimples were quite similar to those observed at intermediate fatigue crack growth rates, except that at high fatigue crack growth rates, there was neither an interface separating the dimples from each other nor were there small U-shaped dimples observable which had not formed at HDPE particles. These observations thus indicate that, for

sufficiently high fatigue crack growth rates, the DGB formation in the blends occurs by a multiple crazing effect with crack initiation at HDPE particles. This multiple crazing appears similar to that observed during monotonic loading in rubber-toughened blends [63] and occurs starting from lower fatigue crack growth rate values as the volume percentage occupied by HDPE particles increases in blends in which particles of HDPE are contained within a PS matrix. The observations also strongly suggest that the dimpled fracture observed between approximately 1-2 x 10^{-4} mm/cycle and 3-4 x 10^{-4} mm/cycle in the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) blends occurs simply because there is not a sufficient amount of HDPE particles in these blends to change the behavior at these fatigue crack growth rates from that observed in PS to that observed in the blends with greater amounts of HDPE.

The precrack fracture surfaces of the 70/30 PS/HDPE longitudinal and transverse specimens, showing a co-continuous morphology, were observed in order to understand better the important precrack deviation obtained. For both orientations, the precrack deviated toward a plane approximately at 45° to the melt flow direction. Observations of the fracture surfaces showed easy decohesion at the PS-HDPE interface. As well, an apparent progressive change from a coarse co-continuous morphology to an oriented co-continuous morphology parallel to the FCP direction was noted on the precrack fracture surfaces as the crack deviation increased (Figure 4.7).

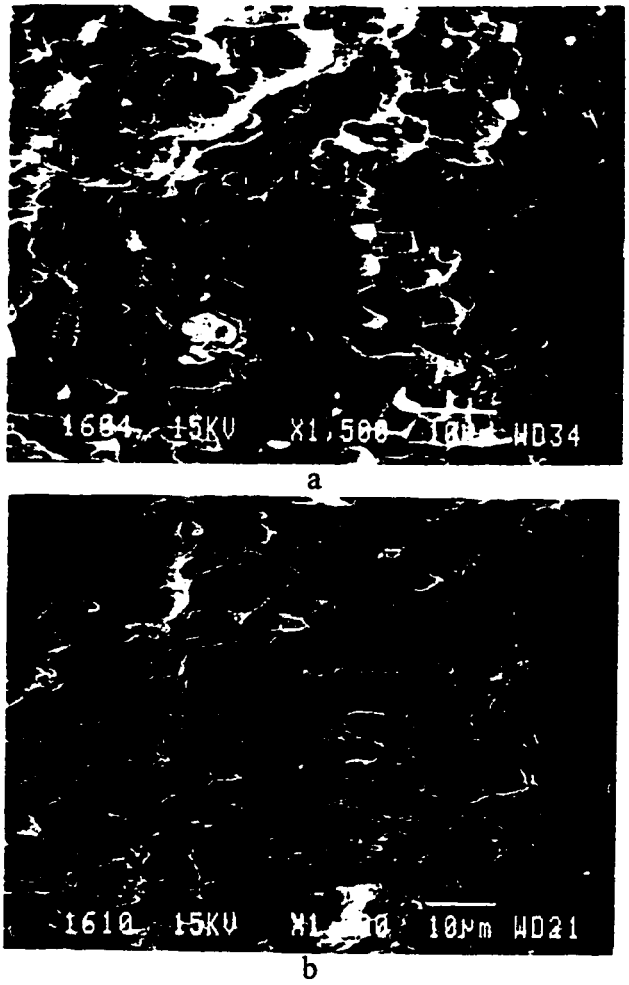


Figure 4.7. Fractographs observed in a 70/30 PS/HDPE transverse specimen: a) after approximately 0.8 mm of precrack propagation (crack deviation < 5°) showing a coarse and non-oriented co-continuous morphology; b) after approximately 4.0 mm of precrack propagation (crack deviation > 30°) showing an oriented co-continuous morphology parallel to the FCP direction. The macroscopic FCP direction is from left to right.

The precrack fracture surfaces of the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) transverse specimens were also observed. An increasingly apparent minor phase domain size and aspect ratio were noted on the fracture surfaces as the deviation of the precrack increased in importance (Figure 4.8). Since no significant variation of the minor phase domain size and orientation

was noted in the CT specimens employed for a given orientation, such an increase in the apparent minor phase domain size suggests that the fatigue precrack was deviated progressively by the presence of the elongated minor phase domains aligned parallel to the melt flow direction and perpendicular to the intended crack propagation plane. This observation indicates that the presence of aligned minor phase domains with important length-to-width ratios can constitute an effective barrier to FCP, at least at the low ΔK's employed during fatigue precracking. A strong orientation effect of the blend morphology on the FCP behavior of injection-molded specimens then results, in agreement with previous results [23,24].

Interestingly, the specimens showing the highest average particle diameter and the lowest average particle separation to average particle diameter ratio, *i.e.* the specimens of 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) (Table 4.1), correspond to those showing the lowest fatigue crack growth rate. This is in agreement with the morphological criteria based on the average particle diameter (2-5 μm [63-69]) and on the average particle separation to average particle diameter ratio ($l/d < 1.45$ [70]) proposed to obtain a significant toughening effect from multiple crazing in static loading. Thus, this suggests that the formation of the polygonal features leading to the DGB formation is associated with an important reduction of the fatigue crack growth rate in FCP at a given ΔK, similar to the multiple crazing effect observed in static loading in rubber-toughened specimens. Although less important than in the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) longitudinal specimens, a significant fatigue crack growth rate reduction was also obtained in the 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens when the formation of the polygonal features was observed (*i.e.*, at low and moderate ΔK), again suggesting that the formation of such features is associated with an important fatigue crack growth rate reduction.

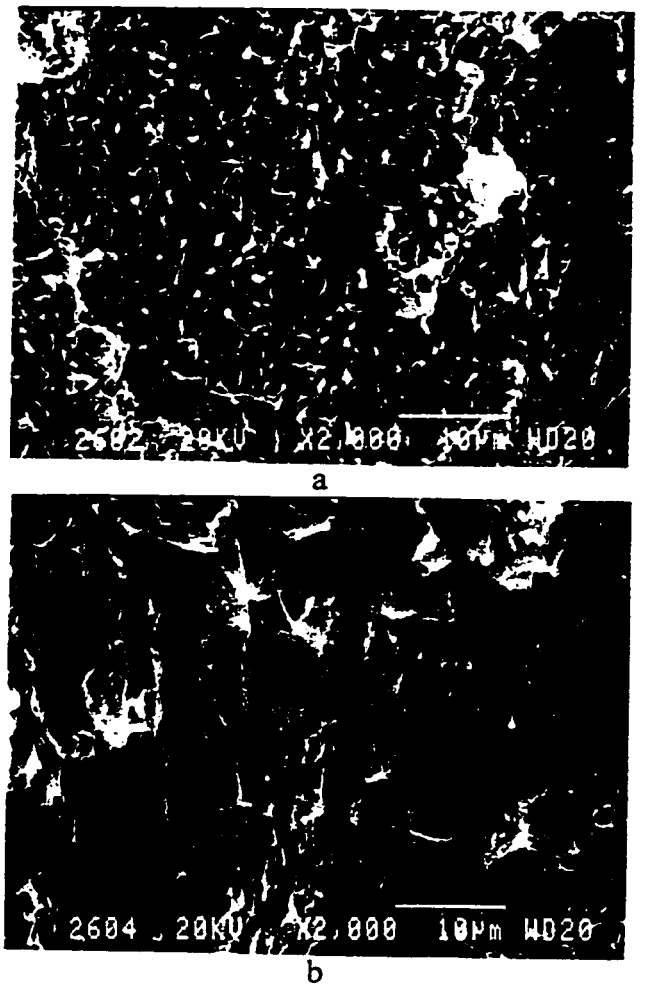


Figure 4.8. Fractographs observed in a 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) transverse specimen: a) after approximately 0.3 mm of precrack propagation (crack deviation < 5°) showing a very fine minor phase distribution; b) after approximately 6.2 mm of precrack propagation (crack deviation ≈ 45°) showing a very oriented and elongated minor phase morphology parallel to the FCP direction. The macroscopic FCP direction is from top to bottom.

As mentioned previously for the 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens [24], fractographic observations also indicated that, when the loading frequency was changed from 20 Hz to 2 Hz, the elongation of the HDPE particles on the fatigue surfaces of the 85/15 PS/HDPE specimens and of the 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27)

PS/(SEBS/HDPE) specimens increased, suggesting an effect of loading frequency associated with a time-dependent deformation process. However, the very high number of HDPE particles on the fracture surfaces as well as their very important elongation in the latter two compositions made it essentially impossible to determine on whether the number of dimples or the number of particles in the DGB's was modified by such a change in loading frequency.

The FCP fracture surfaces of longitudinal specimens of pure PS, 95/5 and 85/15 PS/HDPE blends were also observed. No significant differences on the fracture surfaces of either the PS or the 95/5 PS/HDPE longitudinal and transverse specimens was noted. DGB's were observed on the fracture surfaces of the blend specimens for the whole range of fatigue crack growth rates (Figure 4.9). Also, the presence of ridge lines parallel to the FCP direction, which generally initiated at these elongated particles near the start of the DGB's and then continued for some distance following the crack propagation direction, was also noted. The breaks and jogs observed on these ridge lines were frequently aligned, which also helped to identify the start of the DGB's. However, the fracture surfaces of 85/15 PS/HDPE specimens showed the presence of fiber-like HDPE particles in the longitudinal specimens and only slightly elliptical HDPE particles in the transverse specimens (Figure 4.5 and 6), as a result of the morphological effect induced by the injection molding process [23]. The elongated HDPE particles on the fracture surfaces in the longitudinal specimens, moreover, were considerably more elongated, probably due to their initial morphology after injection molding, than the particles in the transverse specimens. In agreement with the tensile behavior of pure PS and of PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) blends [23], these specimens showed lower fatigue crack growth rates when loaded parallel to the average matrix and particle orientation.

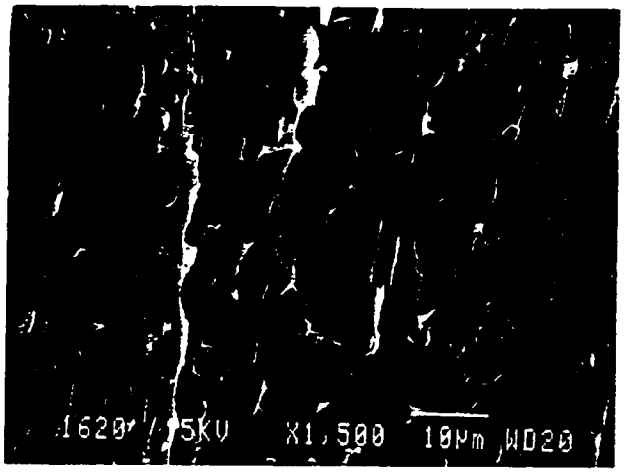


Figure 4.9. Fractographs of DGB's (approximately 8.5 µm in width) observed in a 85/15 PS/HDPE longitudinal specimen at a loading frequency of 20 Hz, ΔK = 0.27 MPa$\sqrt{m}$ and da/dN = 5.0×10^{-6} mm/cycle showing very oriented and elongated HDPE particles. The arrows indicate some of the breaks and jogs of the ridges lines when visible. The macroscopic FCP direction is from top to bottom.

4.4.4 DGB Measurements

SEM stereographic observations of the fracture surfaces were employed to measure the DGB width. These measurements were performed for transverse specimens of pure PS, of 95/5 and 85/15 PS/HDPE blends and of 95/(0.5/4.5) and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) blends tested at loading frequencies of 2 and 20 Hz, for longitudinal specimens of pure PS and of 95/5 and 85/15 PS/HDPE blends tested at a loading frequency of 20 Hz, and for longitudinal specimens of 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) blend tested at 2 and 20 Hz. The DGB width measurements plotted against ΔK on a log-log scale are shown in Figure 4.10. Since DGB's in pure PS specimens are only observed at low and moderate fatigue crack growth rates, Figure 4.10 shows a limited range of DGB width measurements for these specimens. In PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) blends, however, DGB's continue to be observed to higher ΔK until final fracture, although, for the 95/5 PS/HDPE and

95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens, large dimple-like features were observed at intermediate fatigue crack growth rates. In agreement with previous results [24], those presented in Figure 4.10 indicate that the DGB width varies with ΔK^i, with the i exponent calculated varying between 1.0 to 1.6 in pure PS specimens, between 0.5 and 0.7 in 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens, between 0.6 and 0.9 in 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens and being approximately equal to 0.8 in 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimens. Thus, in agreement with results reported in previous studies [71-74], the relationship between the DGB width and ΔK does not appear to correspond to the plastic zone size inferred from the Dugdale model [75], which should result in an i exponent of two. The fracture surface of the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimens was partly hidden by the very important surface density of highly elongated HDPE particles (Table 4.2), which complicated the observation of the DGB's even when stereographic fractographs were employed. The DGB's observed in the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimens to obtain DGB width measurements corresponded to the clearest and widest DGB's in a given area of the fracture surface. Narrower DGB's could be found with more difficulty. The DGB width measurements presented in Figure 4.10d for 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimens therefore probably involve a certain overestimation. Nevertheless, these results were reproducible from one area to another.

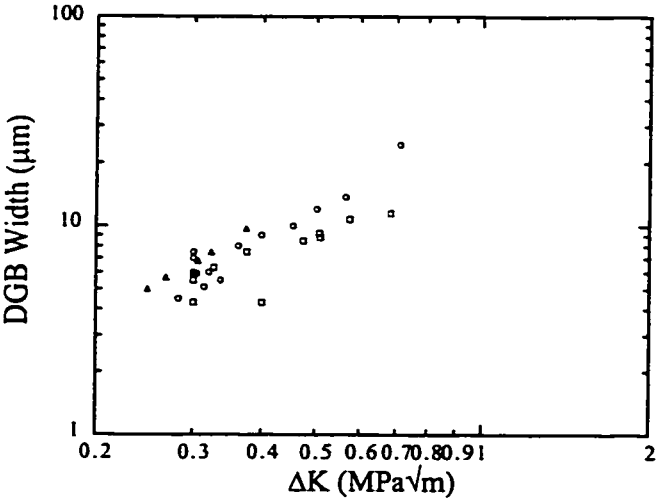


Fig. 4.10a

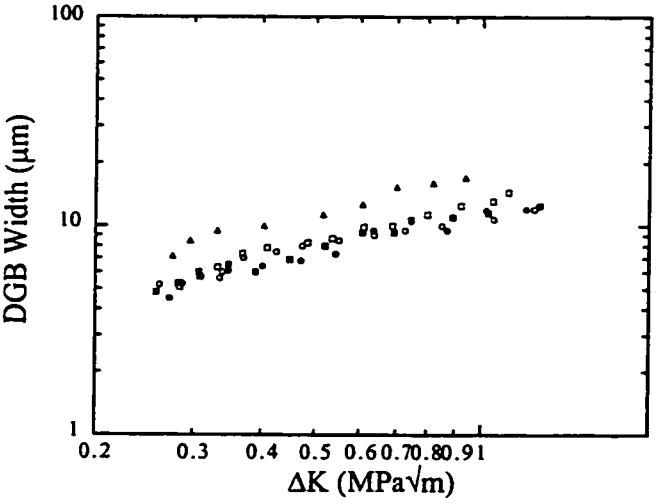


Fig. 4.10b

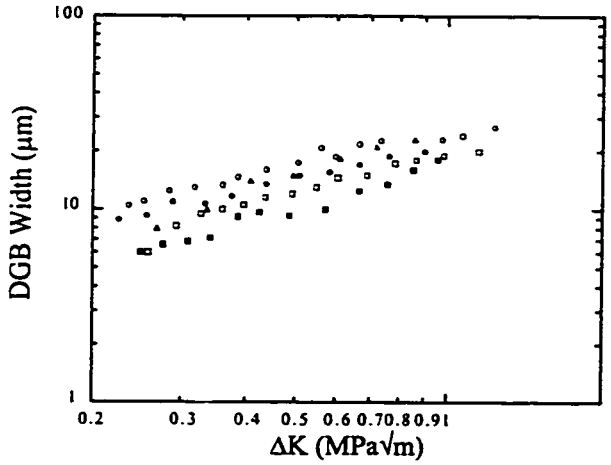


Fig. 4.10c

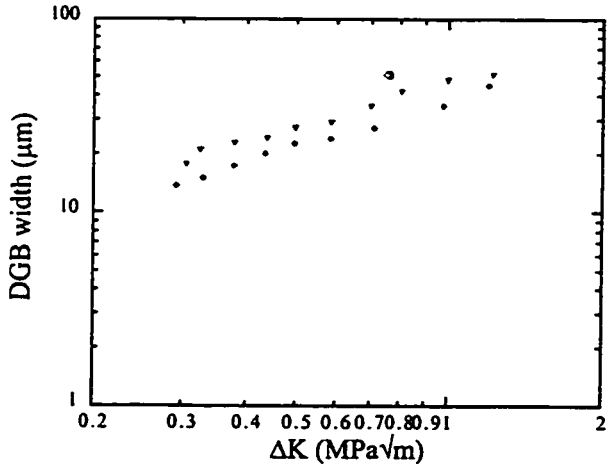


Fig. 4.10d

Figure 4.10. DGB width plotted against ΔK on log-log scale in transverse specimens at 2 Hz (○,●) and 20 Hz (□,■) and in longitudinal specimens at 20 Hz (△) of a) PS, b) 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), c) 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) as well as d) in longitudinal specimens of 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) at 2 Hz (▼) and 20 Hz (◆). Open symbols represent blends without SEBS, closed symbols with SEBS.

These results also indicate that the DGB width increases by an average factor of 1.5, for the same ΔK value, in PS specimens, in 85/15 and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens and in 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimens when the loading frequency is reduced from 20 Hz to 2 Hz. The 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens, however, do not show as significant a variation in the DGB width for the variation of loading frequency employed. These results, nevertheless, suggest that the plastically strained craze zone, associated with DGB formation, decreases in size when the loading frequency is increased, in disagreement with the expected increase in the size of the DGB's associated with a localized heating effect, which has been previously proposed [32] to explain the fatigue crack growth rate decrease when the loading frequency increases. On pure PS and 95/5 PS/HDPE specimens [24], infrared spectroscopy and thermocouples inserted into specimens during FCP tests did not show any significant temperature rise in the crack tip region. As well, only a very weak secondary viscoelastic transition was observed in these materials for the FCP test conditions [24]. This decrease in DGB width is, however, in agreement with the previous results [24] on the microfractographic features of the DGB's and on the deformation of the HDPE particles in the DGB's when the loading frequency is changed. In both cases, these results indicate that the fatigue crack growth rate decrease, observed in these blends when the loading frequency is increased, is associated with a decrease in the non-elastic strain per cycle (*i.e.*, a reduction of the fatigue damage per cycle), which is a time-dependent or strain rate-dependent effect. This non-elastic strain per cycle is the factor normally expected to control the fatigue crack growth rate in a ductile material.

Figure 4.11 presents N_{DGB}, the number of cycles associated with the formation of a single DGB, plotted against ΔK on a log-log scale. This variable was chosen to characterize the resistance to DGB formation (*i.e.*, the number of fatigue cycles required for

DGB formation) because a discussion of the DGB formation resistance based simply on the DGB width would take into account neither the velocity of the macroscopic crack nor the number of cycles until the failure of all or part of the craze, resulting in the formation of a DGB. For example, the DGB width of 85/15 PS/HDPE transverse specimens uniformly increases by a factor of approximately 1.4 when the loading frequency is reduced from 20 Hz to 2 Hz. However, an increase in the fatigue crack growth rates by a factor of approximately 2.2 was observed in these blends for this decrease in loading frequency. Although the DGB's appear larger at a given ΔK at 2 Hz than at 20 Hz, the results in Figure 4.11 clearly show that the DGB formation resistance (*i.e.*, N_{DGB}) in these specimens increases when the loading frequency is increased from 2 Hz to 20 Hz. This increase in the DGB formation resistance by an approximate factor of 1.9 from the results presented in Figure 4.11 can be compared to the fatigue crack growth rate reduction by a factor of 2 to 2.5 for the same variation of loading frequency employed.

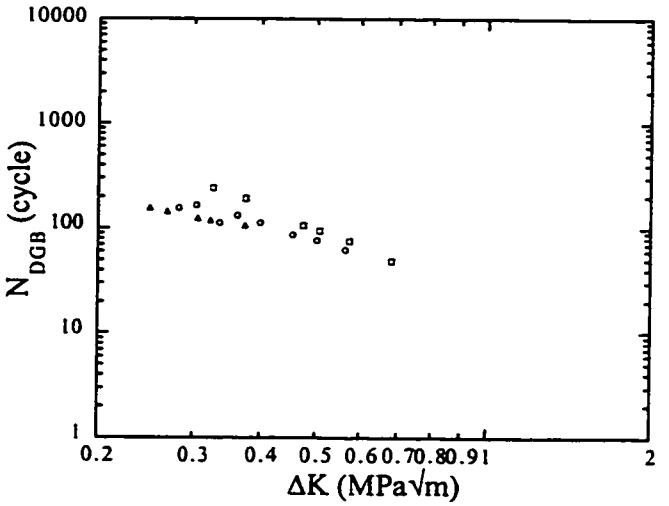


Fig. 4.11a

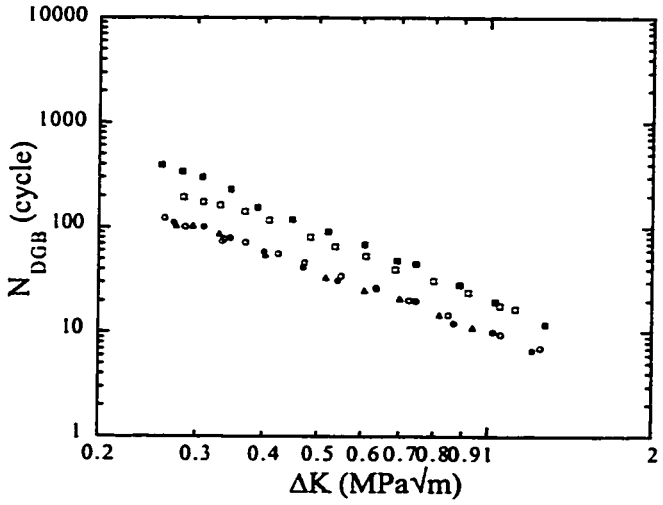


Fig. 4.11b

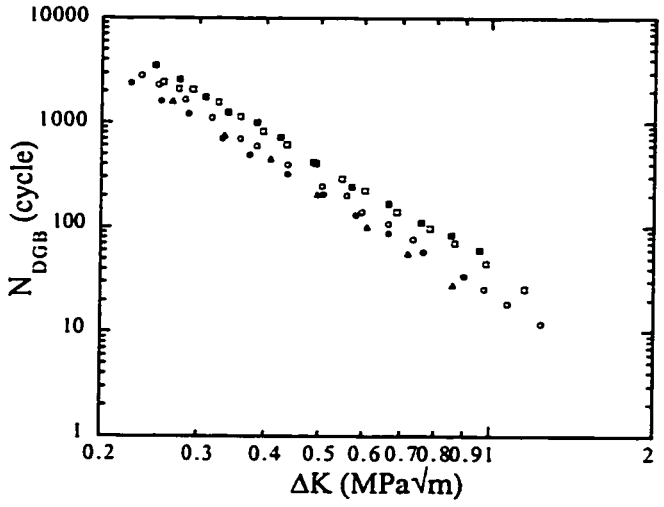


Fig. 4.11c

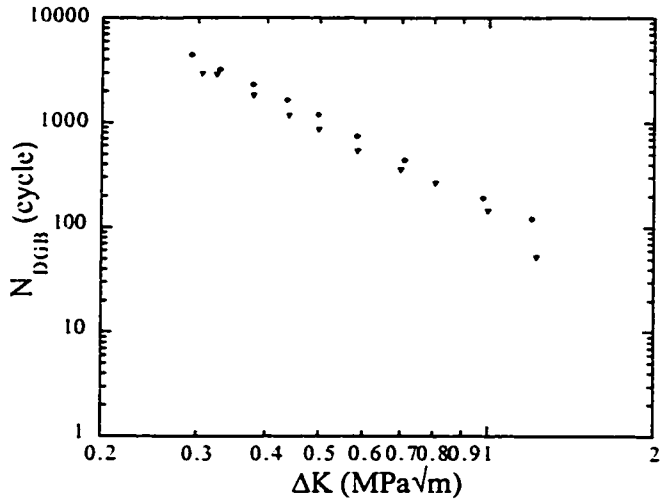


Fig. 4.11d

Figure 4.11. N_{DGB} plotted against ΔK on log-log scale in transverse specimens at 2 Hz (○,●) and 20 Hz (□,■) and in longitudinal specimens at 20 Hz (△) of a) PS, b) 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), c) 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) as well as d) in longitudinal specimens of 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) at 2 Hz (▼) and 20 Hz (◆). Open symbols represent blends without SEBS, closed symbols with SEBS.

These results also indicate that the transverse specimens show higher DGB formation resistance than the longitudinal specimens for every material tested. Moreover, the DGB formation resistance appears similar in pure PS specimens and in 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens. In 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens, however, the DGB formation resistance increases by a factor of almost 10 at low ΔK and by a factor of approximately 2 near the final ΔK when compared to pure PS specimens. As well, the DGB formation resistance in the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) longitudinal specimens increases by an approximate factor of 31 at low

ΔK progressively decreasing to an approximate factor of 2 near the final ΔK when compared to pure PS specimens. Moreover, the DGB formation resistance is either unaffected or only slightly increased when SEBS is added to HDPE in 95/(0.5/4.5) and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens. Since no valid FCP results could be obtained in 70/30 PS/HDPE specimens, this effect of SEBS could not be verified for this composition. Nevertheless, the DGB formation in PS/HDPE blends is only beneficial to the FCP behavior when the DGB formation resistance is increased. Consequently, the condition showing the highest DGB formation resistance, *i.e.* the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) longitudinal specimens, provides the lowest fatigue crack growth rates obtained at a given ΔK value.

4.5 Conclusions

From the results of this study, it can be concluded that:

- an increase in the HDPE content in PS-rich blends leads to a reduction of the fatigue crack growth rates, with this reduction being larger when SEBS is added as a compatibilizer;
- an increase in the loading frequency in such blends also leads to a reduction of the fatigue crack growth rates in the blends;
- the fatigue crack growth rates are lower at a given ΔK when the injection-molded specimens are tested parallel, instead of normal, to the melt flow direction;

- DGB's, associated with the fracture of crazes formed in the plastic zone, are present throughout the fatigue portion of the fracture surfaces of the PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) specimens, except at intermediate fatigue crack growth rates in 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens;

- at sufficiently high fatigue crack growth rates, these DGB's are formed by the initiation, growth and coalescence of large dimples initiated at HDPE particles ahead of the microscopic crack front in PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) specimens, similar to the multiple crazing effect generally observed in static loading in rubber-toughened specimens;

- the DGB width varies with ΔK^i where the i exponent is approximately 1 to 1.6 in PS specimens, 0.5 to 0.7 in 95/5 PS/HDPE and 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens, 0.6 to 0.9 in 85/15 PS/HDPE and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) specimens and 0.8 in 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimens;

- the width of the DGB's as well as the deformation of the HDPE particles in the DGB's increase when the loading frequency is reduced from 20 Hz to 2 Hz;

- the fractographic observations suggest that the loading frequency effect on the fatigue crack growth rates in the PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) specimens is related to a time-dependent deformation process, similar to a creep effect, in which the load application time per cycle increases when the frequency is reduced, and therefore increases the fatigue damage per cycle.

Finally, the FCP behavior of PS/HDPE blends is strongly affected by the loading direction, the matrix and minor phase orientation, the presence of a compatibilizer, the blend composition and morphology and the testing conditions.

4.6 Acknowledgments

Financial assistance from the NSERC (Canada) and FCAR (Québec) research support programs is gratefully acknowledged.

4.7 Appendix 1

The surface-to-surface interparticle distance, T, and the center-to-center particle separation, l, was calculated assuming that the particles are uniformly distributed, that each particle is represented by a sphere, and that the particles are homogenous and are exclusively composed of HDPE. Thus, to each HDPE particle of diameter, d_a, corresponds a PS sphere of diameter, d_b, such that

$$n_a = n_b = n \tag{4.7.1}$$

where n_a and n_b are respectively the number of HDPE and PS spheres per unit volume V. Consequently, the HDPE volume, V_a, is given by

$$V_a = f_a \cdot V = n\frac{\pi}{6}d_a^3 \tag{4.7.2}$$

If $d_b >> d_a$, the PS volume, V_b, is given by

$$V_b = f_b \cdot V \approx n\frac{\pi}{6}d_b^3 \tag{4.7.3}$$

where f_a and f_b are respectively the volume fraction of HDPE and PS calculated from the weight fraction and the density of each material employed. From equations 4.7.2 and 4.7.3,

$$f_b \approx f_a \cdot \left(\frac{d_b}{d_a}\right)^3 \tag{4.7.4}$$

or alternatively,

$$d_b \approx d_a \cdot \left(\frac{f_b}{f_a}\right)^{1/3} \approx d_a \cdot \left(\frac{1-f_a}{f_a}\right)^{1/3} \tag{4.7.5}$$

where d_b is the equivalent of l. Since T is given by

$$T = l - d_a \tag{4.7.6}$$

equation 4.7.5 can be written as

$$T \approx d_a \cdot \left[\left(\frac{1 - f_a}{f_a} \right)^{1/3} - 1 \right] \tag{4.7.7}$$

4.8 References

1. P. BREADMORE and S. RABINOWITZ, *Appl. Polym. Symp.* 24 (1974) 25.

2. R. W. HERTZBERG, in "Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials" (John Wiley & Sons, New York, 1976, 605 p.).

3. B. BUCKNALL and W. W. STEVENS, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 2950.

4. J. A. SAUER and C. C. CHEN, *Adv. Polym. Sci.* 52/53 (1983) 169.

5. T. A. MORELLI and M. T. TAKEMORI, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 1836.

6. J. A. MANSON, R. W. HERTZBERG, M. J. CARLING, M. T. HAHN, J. HWANG, J. TURKANIS and G. ATTALLA, in Toughening of Plastics II, London, July 1985 (Plastics and Rubber Institute, London, 1985) p. 5.

7. J.-F. HWANG, J. A. MANSON, R. W. HERTZBERG, G. A. MILLER and L. H. SPERLING, *Polym. Eng. Sci.* 29 (1989) 1477.

8. J. A. SAUER and M. HARA, *Adv. Polym. Sci.* 91/92 (1990) 69.

9. E. J. MOSKALA, *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (1993) 53.

10. M. G. WYZGOSKI and G. E. NOVAK, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 873.

11. H. R. AZIMI, R. A. PEARSON and R. W. HERTZBERG, *J. Mater. Sci. Let.* 13 (1994) 1460.

12. S. R. SEIBEL, A. MOET, D. H. BANK and K. SEHANOBISH, *SPE ANTEC Tech. Papers* 41 (1995) 3966.

13. E. J. MOSKALA, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 507.

14. H. R. AZIMI, R. A. PEARSON and R. W. HERTZBERG, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 3777.

15. W. M. BARENTSEN and D. HEIKENS, *Polymer* 14 (1973) 579.

16. D. HEIKENS and W. M. BARENTSEN, *Polymer* 18 (1977) 69.

17. C. R. LINDSEY, J. W. BARLOW and D. R. PAUL, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 1.

18. R. FAYT, R. JÉRÔME and PH. TEYSSIÉ, *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.* 19 (1981) 79.

19. T. APPLEBY, F. CSER, G. MOAD, E. RIZZARDO and C. STAVROPOULOS, *Polym. Bull.* 32 (1994) 479.

20. M. BOUSMINA, P. BATAILLE, S. SAPIEHA and H. P. SCHREIBER, *Compos. Interfaces* 2 (1994) 171.

21. H. EL KADI, J. DENAULT, D. TAPIN, M. F. CHAMPAGNE, L. A. UTRACKI and M. M. DUMOULIN, *SPE ANTEC Tech. Papers* 41 (1995) 3143.

22. M. N. BUREAU, H. EL KADI, J. DENAULT, J. I. DICKSON and S. FRÉCHINET, *SPE ANTEC Tech. Papers* 42 (1996) 2220.

23. M. N. BUREAU, H. EL KADI, J. DENAULT and J. I. DICKSON, *Polym. Eng. Sci.* 37 (1997) 377.

24. M. N. BUREAU, J. I. DICKSON and J. DENAULT, submitted to *J. Mater. Sci.*

25. J. P. ELINCK, J. C. BAUWENS and G. HONES, *Intern. J. Fract. Mech.* 7 (1971) 277.

26. T. KUROBE and H. WAKASHIMA, *J. Soc. Mater. Sci.* 21 (1972) 800.

27. R. W. HERTZBERG and J. A. MANSON, *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 1554.

28. R. W. HERTZBERG, J. A. MANSON and M. D. SKIBO, *Polym Eng. Sci.* 15 (1975) 252.

29. R. W. HERTZBERG, J. A. MANSON and S. L. KIM, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 531.

30. A. S. ARGON and J. G. HANNOOSH, *Phil. Mag.* 36 (1977) 1195.

31. R. W. HERTZBERG, M. D. SKIBO and J. A. MANSON, *ASTM STP* 675 (1979) 471.

32. R. W. HERTZBERG and J. A. MANSON, "Fatigue of Engineering Plastics" (Academic Press, New York, 1980, 295 p.).

33. C. B. BUCKNALL and P. DUMPLETON, *Polym. Eng. Sci.* 25 (1985) 313.

34. *ibid.*, 27 (1987) 110.

35. M. T. TAKEMORI, *Adv. Polym. Sci.* 91/92 (1990) 263.

36. C. KOSTER, V. ALTSTÄDT, H. H. KAUSCH and W. J. CANTWELL, *Polym. Bull.* 34 (1995) 243.

37. M. D. SKIBO, R. W. HERTZBERG, J. A. MANSON and S. L. KIM, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 531.

38. M. KITAGAWA, *Bull. J. Soc. Mech. Eng.* 18 (1975) 240.

39. P. E. BRETZ, in "Fatigue of Engineering Plastics", *op. cit.*, p. 159.

40. J. R. WHITE and J. W. TEH, *Polymer* 20 (1979) 764.

41. M. D. SKIBO, R. W. HERTZBERG and J. A. MANSON, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 479.

42. N. E. WATERS, *J. Mater. Sci.* 1 (1966) 354.

43. H. F. BORDUAS, N. H. WATTS and D. J. BURNS, *Polym. Eng. Sci.* 7 (1967) 90.

44. L. E. CULVER and D. J. BURNS, *J. Strain Anal.* 3 (1968) 193.

45. S. ARAD, J. C. RADON and L. E. CULVER, *J. Mech. Eng. Sci.* 13 (1971) 75.

46. B. MUKHERJEE and D. J. BURNS, *Exp. Mech.* 11 (1971) 433.

47. P. G. FAULKNER and J. R. ATKINSON, *J. Appl. Polym Sci.* 15 (1971) 209.

48. J. C. RADON, *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (1973) 3515.

49. R. W. HERTZBERG, J. A. MANSON and M. D. SKIBO, *Polymer* 19 (1978) 359.

50. J. D. FERRY, in "Viscoelastic Properties of Polymers" (John Wiley & Sons, 3rd edition, New York, 1980, 641 p.).

51. R. ATTERMO and G. ÖSTBERG, *Intern. J. Fract. Mech.* 7 (1971) 122.

52. D. HEIKENS, N. HOEN, W. M. BARENTSEN, P. PIET and H. LADAN, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.: Mechanical Properties and Morphology of Copolymer Modified Polymer Blends* 62 (1978) 309.

53. R. FAYT, R. JÉRÔME and PH. TEYSSIÉ, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 1269.

54. M. MATOS, P. LOMELLINI and B. D. FAVIS, *SPE ANTEC Tech. Papers* 40 (1994) 1517.

55. M. C. SCHWARZ, J. W. BARLOW and R. D. PAUL, *J. Appl. Polym. Sci.* 35 (1988) 2053.

56. R. FAYT, R. JÉRÔME and PH. TEYSSIÉ, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 27 (1989) 775.

57. H. WELANDER and M. RIGDAHL, *Polymer* 30 (1989) 207.

58. L. A. UTRACKI, "Polymer alloys and blends: Thermodynamics and rheology" (Hanser Publications, Munich, 1989, 356 p.).

59. P. C. PARIS and F. ERDOGAN, *J. Basic Eng. Trans.: ASME Ser. D* 85 (1963) 528.

60. Y. M. MAI and J. G. WILLIAMS, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 1933.

61. H. EL KADI, *unpublished results.*

62. M. N. BUREAU, J. DENAULT, J. I. DICKSON and E. DI FRANCESCO, submitted to *Polym. Eng. Sci.*

63. C. B. BUCKNALL, *Adv. Polym. Sci.* 27 (1978) 121.

64. A. S. ARGON, R. E. COHEN, O. S. GEBIZLIOGHI and G. E. SCHWIER, *Adv. Polym. Sci.* 52/53 (1983) 275.

65. S. WU, *Polymer* 26 (1985) 1855.

66. S. Y. HOBBS, *Polym. Eng. Sci.* 26 (1986) 74.

67. J. A. SAUER, J. TRENT and C. C. CHEN, *Polym. Eng. Sci.* 29 (1989) 69.

68. A. S. ARGON and R. E. COHEN, *Adv. Polym. Sci.* 91/92 (1990) 301.

69. G. DAGLI, A. S. ARGON and R. E. COHEN, *Polymer* 36 (1995) 2173.

70. M. MATSUO, T. T. WANG and T. K. KWEI, *J. Polym. Sci.* A-2 10 (1972) 1085.

71. N. J. MILLS and N. WALKER, *Polymer* 17 (1976) 335.

72. G. PITMAN and I. M. WARD, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 635.

73. W. DÖLL and L. KÖNCZÖL, *Adv. Polym. Sci.* 91/92 (1990) 137.

74. M. G. SCHINKER, L. KÖNCZÖL and W. DÖLL, *Colloid Polym. Sci.* 262 (1984) 230.

75. D. S. DUGDALE, *J. Mech. Phys. Solids* 8 (1960) 100.

CHAPITRE V

MECHANICAL BEHAVIOR OF INJECTION-MOLDED POLYSTYRENE/POLYETHYLENE BLENDS: FRACTURE TOUGHNESS VERSUS FATIGUE CRACK PROPAGATION

Le comportement mécanique en chargement monotone croissant et en chargement cyclique du PS pur et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) a été étudié. L'effet de l'addition de SEBS dépend fortement de la composition des mélanges ainsi que des taux de cisaillement dans les procédés de mélange et de mise en forme. L'addition de HDPE au PS entraîne une réduction de la ténacité par rapport à celle du PS pur. Cet effet est attribué à la très fine morphologie des particules de HDPE obtenue dans les mélanges après l'extrusion et l'injection. L'addition de HDPE au PS entraîne généralement une diminution des taux de propagation en fatigue à ΔK faible ou intermédiaire et ce, particulièrement en présence de SEBS. La ténacité ainsi que le comportement en fatigue-propagation des mélanges dépendent fortement de la direction d'application de la charge par rapport à l'orientation de la matrice et des particules, de la morphologie de la phase mineure, de la présence du SEBS et de la composition du mélange. Les résultats présentés ici démontrent que la résistance à la propagation d'une fissure en chargement monotone croissant (ténacité) et en fatigue-propagation, outre la valeur du K_{max} à la rupture finale en fatigue, ne sont pas contrôlées par les mêmes facteurs.

CHAPITRE V

MECHANICAL BEHAVIOR OF INJECTION-MOLDED POLYSTYRENE/POLYETHYLENE BLENDS: FRACTURE TOUGHNESS VERSUS FATIGUE CRACK PROPAGATION

5.1 Abstract

Blends of polystyrene and high density polyethylene (PS/HDPE) including blends in which a styrene/ethylene-butylene/styrene (SEBS) terpolymer was employed as a compatibilizer were studied. The study of the rheological behavior of these blends showed that the effect of the addition of SEBS to PS/HDPE blends was strongly affected by the blend composition and by the shear rates involved in the blending and post-forming processes. The results showed that the addition of HDPE to PS led to a reduction of the fracture toughness when compared to that of pure PS. This effect was attributed to the very fine minor phase morphology of the blends obtained after extrusion blending and injection molding. The fatigue crack propagation (FCP) results showed that the fatigue crack growth rates were significantly reduced by the presence of HDPE at low and moderate stress intensity factor variation (ΔK), especially when SEBS was present. The results also showed that both the fracture toughness and the fatigue crack propagation behavior of the blends were strongly dependent on the loading direction, the minor phase morphology, the presence of a compatibilizer and the composition of the blend. This study demonstrates that the fracture toughness and the FCP properties of the blend are not controlled by the same factors.

5.2 Introduction

Blends of low glass transition thermoplastic polymers as the minor phase and glassy thermoplastic polymers as the matrix, such as PS/PE blends, have been previously studied in terms of their rheology [1-4], morphology [1,4-8] and mechanical behavior [1,5-14]. Such blends were developed to obtain mechanical behavior similar to that of rubber-toughened blends in which rubber particles are incorporated in a thermoplastic matrix in order to obtain a multiple crazing effect responsible for toughening [15]. It has been shown that the morphology and distribution of the rubber phase play a critical role in the toughness improvement obtained in rubber-toughened blends [15-24]. An improvement in toughness, generally indicated by an increased impact resistance or ductility, was also reported in PS-rich PS/PE blends [6-8,11,12,14] when the minor phase morphology and distribution were adequately controlled.

While the morphology and distribution of the minor phase in classical rubber-toughened blends can be usually well controlled, that of the minor phase in thermoplastic polymer blends evolves continuously during the blending and the post-forming processes. This morphological evolution of the minor phase is related to mechanisms such as drop disintegration, minor phase relaxation and coarsening [2,3,25]. As well, this morphological evolution is greatly affected by the rheological behavior of the blend and also by the blending and post-forming conditions (*i.e.*, flow intensity, elongational or shear flow, temperature, phase interactions, blend composition, viscosity ratio, etc.). Thus, the blending and post-forming conditions as well as the resulting blend morphology must be addressed when discussing the mechanical behavior of thermoplastic polymer blends.

The addition of diblock or triblock copolymers to such blends in order to promote the dispersion of the minor phase and to improve its morphological stability as well as to increase the adhesion at the minor phase-matrix interface has also been addressed [1,4-10,26,27]. In PS/PE blends, a five-fold reduction of the interfacial tension was recently reported when 10 to 20% of SEBS by weight of the minor phase was added to the blend [4]. As well, the emulsification curve in PS/PE blends showed a rapid decrease of the average minor phase diameter reaching a plateau at 10 to 20% by weight of the minor phase of SEBS. Evidence of increased adhesion at the PS-PE interface and of improvements in ductility and in toughness have also been reported in the presence of SEBS [1,5,6,10-14].

While the mechanical performance of these thermoplastic polymer blends is generally evaluated by monotonic loading (fracture toughness, impact resistance or tensile behavior), their long term mechanical performance has been little addressed in the literature. Accordingly, a study was begun on the FCP behavior of twin-screw extrusion-blended and injection-molded PS/HDPE blends [28,29].

The objectives of the present paper are to evaluate and compare the fracture toughness and the FCP behavior of injection-molded PS/HDPE blends. The effects of the loading direction and of the addition of SEBS as a compatibilizer are also addressed.

5.3 Experimental

5.3.1 Material Preparation

The materials employed were a *HBL-455A* high density polyethylene (HDPE), an atactic *GPPS103-00* PS, both supplied by Novacor Chemistry (Canada) Ltd., and a *Kraton G1652* SEBS triblock copolymer supplied by Shell Development Corp. Two groups of PS-rich blends were obtained using a twin screw extruder. The first group contained 10%

of SEBS by weight of the minor phase added to this phase before the PS/HDPE blending in order to optimize the compatibilization, while the second group contained no compatibilizer. The composition of the blends without SEBS was 95/5, 85/15 and 70/30 PS/HDPE, and the composition of the blends with SEBS was 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE). The materials were injection-molded into 5 mm thick plates, with the exception of the 70/30 PS/HDPE blends which were injection-molded into 7 mm thick plates. The material and specimen preparation conditions have been previously described in detail [28].

5.3.2 Rheological Behavior Evaluation

The rheological behavior of PS and HDPE as well as 90/10 PS/SEBS and 90/10 HDPE/SEBS was determined by dynamic shear flow measurements carried out using a Rheometric Mechanical Spectrometer (RMS) model 605 in the frequency sweep test mode at 200°C under a dry nitrogen atmosphere.

5.3.3 Morphological Characterization

Computer-assisted image analysis was employed to evaluate the average diameter of the HDPE particles in the blends on the cryogenically fractured specimens. The fracture surfaces observed were first coated with a thin layer of gold-palladium and then observed employing a JEOL JSM-6100 scanning electron microscope (SEM).

5.3.4 Fracture Toughness Evaluation

The fracture toughness evaluation was performed at 23°C and 50% relative humidity following the ASTM D-5045 and E-399 standard test methods. Compact tension (CT) specimens (Figure 5.1) were employed, with a thickness B equal to that of the injection-molded plates, a specimen width W of 50 mm, a notch depth of 15 mm and a notch opening width of 2.5 mm. A razor-blade cut was introduced manually at the notch tip just prior to the start of fatigue precracking. In order to obtain the sharpest crack tip possible and maximum reproducibility, every specimen for which numerical results are presented here was precracked in fatigue, as specified in ASTM E-399, at an R-ratio ($R = P_{min}/P_{max}$, where P_{min} and P_{max} are respectively the minimum and maximum applied loads) of 0.1 and a loading frequency of 20 Hz. Fatigue precracking was ended when the crack length a (a is given by the sum of the fatigue precrack and notch depth) to specimen width ratio (a/W) was approximately equal to 0.45. As specified in ASTM E-399, fatigue precracking was done at ΔK values never exceeding 60% of the fracture toughness value K_Q of the materials. For comparison purposes, some tests were also performed on specimens with razor cut precracks and their K_Q values were systematically approximately 10% higher than those obtained on fatigue precracked specimens, probably due to the crack tip radius being more severe in the case of the fatigue crack. When precracking was completed, the CT specimens were loaded until fracture at a constant crosshead speed of 10 mm/min. The crack length was then accurately measured on the fracture surfaces using an optical microscope. The specimens were loaded for crack propagation either normal (transverse specimens) or parallel (longitudinal specimens) to the melt flow direction. A diagram of the position of these specimens in the injection-molded plates is presented in Figure 5.1. Since the CT specimen thickness was equal to that of the injection-molded plates (either 5 or 7 mm), the usual criteria

$$B > 2.5 \cdot \left(K_Q/\sigma_y\right)^2 \qquad (5.1)$$

(where B is the specimen thickness, K_Q is the fracture toughness measured and σ_y is the yield stress) required to obtain a valid plain strain fracture toughness K_{Ic} was not respected. Valid fracture toughness value K_Q according to ASTM D-5045 for the injection-molded plates was nevertheless obtained. Five tests were performed for each K_Q value reported. The experimental error attributed to each of these values, mainly due to the crack length measurements and the crack front curvature, was estimated to be equal to or less than 0.1 MPa$\sqrt{m}$.

5.3.5 Fatigue Crack Propagation Testing

FCP tests at increasing ΔK with a constant ΔK-gradient ($K^{-1} \cdot dK/da$) of 0.09 mm^{-1} were performed at 23°C and 50% relative humidity following ASTM E-647 standard test method, employing a computer-controlled servo-hydraulic Instron tester, a sinusoidal waveform, a cycling frequency of 20 Hz and an R-ratio of 0.1. CT specimens similar to those for the fracture toughness evaluation were employed. A razor-blade cut was introduced manually at the notch tip just prior to the start of fatigue precracking. Every specimen tested was precracked over a distance of 3.5 mm at R = 0.1 at a loading frequency of 20 Hz following ASTM E-647. The specimens were loaded for propagation either normal (transverse specimens) or parallel (longitudinal specimens) to the melt flow direction. A detailed description of the FCP test procedure is presented elsewhere [28].

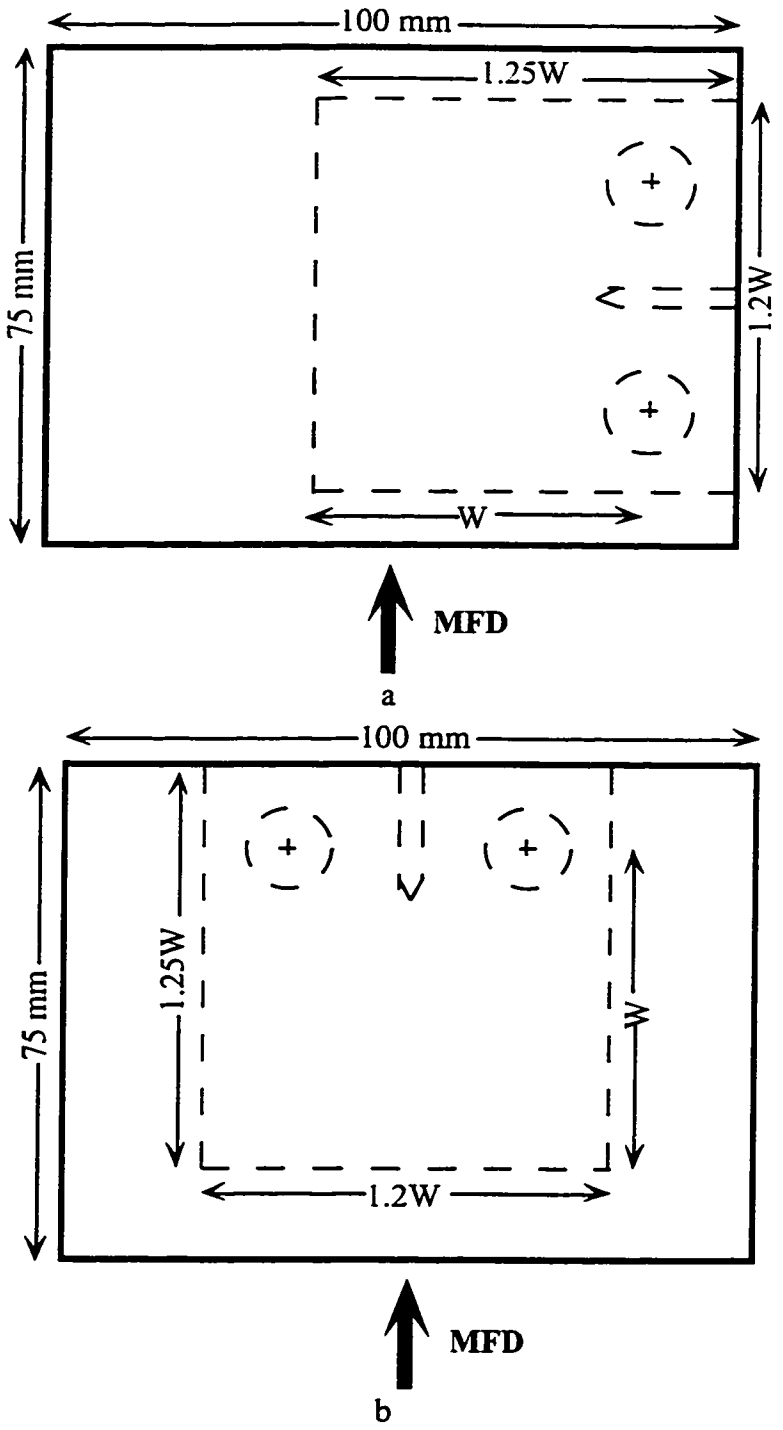


Figure 5.1. Diagrams showing the position and orientation of the CT a) transverse and b) longitudinal specimens employed in the injection-molded plates as a function of the melt flow direction (MFD).

5.4 Results and Discussion

5.4.1 Rheological Behavior of PS/HDPE Blends

The rheological behavior of pure PS and HDPE as well as that of 90/10 PS/SEBS and 90/10 HDPE/SEBS at 200°C is shown in Figure 5.2. This figure indicates that the low deformation rate viscosity of pure PS and HDPE are not very different and that their viscosity in the range of deformation rates corresponding to extrusion blending ($\approx 10^2\ s^{-1}$) are similar. The viscosity of pure HDPE and PS at high deformation rates extrapolated from the Carreau modified equation [30] indicated that it is approximately 2.5 times higher for pure HDPE than for pure PS. As well, Figure 5.2 indicates that the addition of SEBS to HDPE resulted in a significant increase in the low deformation rate viscosity. In contrast, the addition of SEBS to PS resulted in a decrease in the low deformation rate viscosity.

The most probable explanation for these effects is that, when SEBS was added to HDPE, large micelles of SEBS formed, with a PS core and a highly solvated HDPE matrix shell, interacting with each other. When SEBS was added to PS, however, SEBS micelles must have been in the form of a compact ethylene-butylene (EB) core with short terminal blocks of PS engendering higher mobility of the PS macromolecules in the same way as a plasticizer would. A schematic representation of these SEBS micelles in a PS matrix and a HDPE matrix is presented in Figure 5.3. Previous results from other laboratories [5,14] recently reported that the average molecular weight $\overline{M}_n$ of the terminal blocks of PS in the type of SEBS employed was approximately 8,000, which is considerably lower than the critical entanglement molecular weight of PS which is approximately 30,000 [31]. Since the molecular weight of the terminal blocks of PS is considerably less than the critical

entanglement molecular weight of PS, disentanglement and motion of these short PS blocks are allowed, in agreement with the plastification effect of the PS terminal blocks.

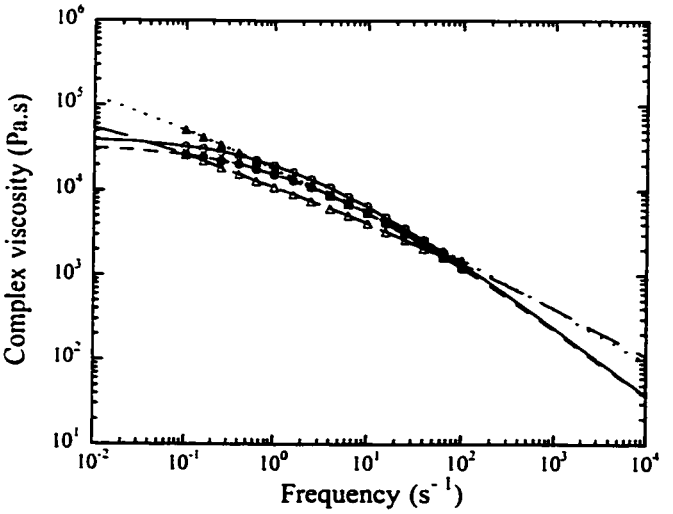


Figure 5.2. Complex viscosity of PS (○), HDPE (△), 90/10 HDPE/SEBS (▲) and 90/10 PS/SEBS (●) as a function of frequency or shear rate. The extrapolated curve using the modified Carreau equation [30] is drawn for each material tested.

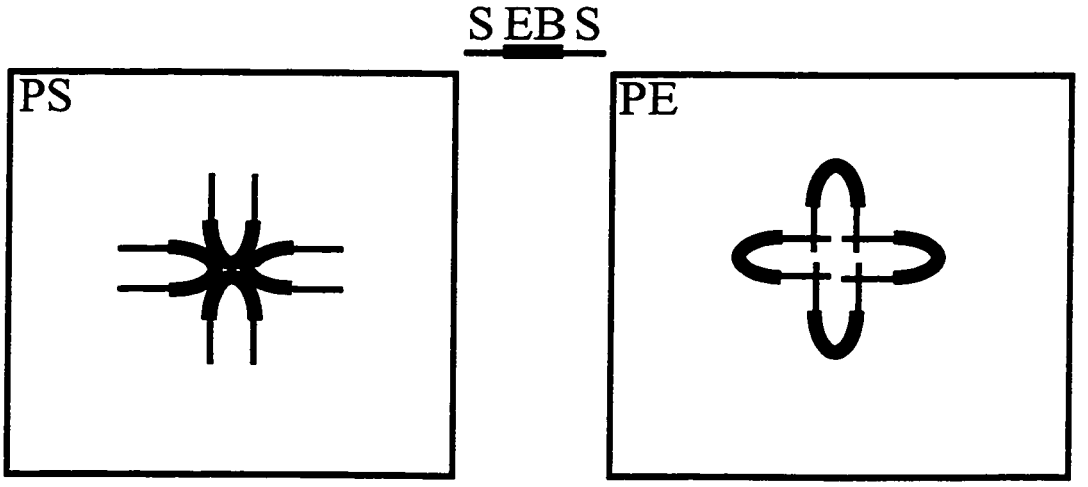


Figure 5.3. Schematic representation proposed for the configuration of the SEBS micelles in a PS matrix and a HDPE matrix.

Figure 5.2 thus suggests that the effect of SEBS in PS/HDPE blends is strongly dependent on the blend composition as well as on the shear rates involved in the blending and post-forming processes. Indeed, previous results [13] have shown that the presence of SEBS in PS-rich blends leads to increased minor phase coarsening during compression molding. This increased minor phase coarsening was attributed to an enhanced mobility of the PS molecules at the interlayer of the HDPE domains, which favors diffusion of the HDPE macromolecules. In HDPE-rich blends, however, the presence of SEBS leads to an increased minor phase stability during compression molding. This increased stability is probably associated with an increased **local** viscosity of the HDPE matrix at the interlayer of the PS domains, which results in a decreased diffusivity of the PS macromolecules. In this case, SEBS acts as a barrier at the PS/HDPE interlayer and stabilizes the HDPE-rich blend morphology.

In the presence of high shear rates ($\approx 10^4\ s^{-1}$) such as in injection-molding, the results presented in Figure 5.2 indicate that the addition of SEBS to either PS or HDPE did not lead to any significant variation of the viscosity when compared to that of pure PS and HDPE. Thus, this suggests that coarsening during injection molding is mainly related to the viscosity of the matrix and to the ability of the minor phase particles to come in contact with each other and coalesce. Whether SEBS was present or not, however, lower minor phase coarsening was observed in HDPE-rich blends than in PS-rich blends [13] in agreement with the extrapolated complex viscosity significantly higher in HDPE-rich blends, as shown in Figure 5.2.

5.4.2 Morphological Analysis

The minor phase particles in the planes normal and parallel to the melt flow direction in the 95/5 and 85/15 PS/HDPE injection-molded blends and in the 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) injection-molded blends were analyzed. These results are summarized in Table 5.1 for the two planes of observations. The average minor phase diameter of the 70/30 PS/HDPE blend, however, could not be measured since this blend exhibited a co-continuous morphology similar to that shown in a previous study [13]. This is in agreement with the well known effect of a compatibilizer in an immiscible blend to result in the transition from a co-continuous blend morphology to a dual-phase blend morphology occurring at a higher minor phase volume fraction [2].

The results presented in Table 5.1 indicate that the average minor phase diameter increases with the minor phase volume fraction, that it is not significantly affected by the presence of SEBS, that the average particle diameter is in each case lower than or equal to 1 μm and that the ratio of average particle separation to average particle diameter decreases with the minor phase content. Due to the viscosity ratio of PS and HDPE approaching unity in the range of deformation rates corresponding to extrusion blending ($\approx 10^2\ s^{-1}$), relatively high level of emulsification is obtained in these PS/HDPE blends without the addition of SEBS as a compatibilizer, thus limiting any additional emulsification effect associated with its presence. Finally, the results presented in Table 5.1 also indicate that the average particle diameter is higher in the plane parallel to the melt flow direction than in the plane normal to this direction, as a result of the important shear flow during injection molding in the melt flow direction.

Table 5.1. Morphological characterization of the PS/HDPE blends showing the minor phase volume fraction, f_a, the average particle diameter, d_a, the average number of particle per unit volume, n_a, the average particle separation, l, the average interparticle distance, T, and the average particle separation to average particle diameter ratio, l/d, in the planes normal and parallel to the melt flow direction.

Blend Composition	f_a	n_a ($\times 10^6$ mm^{-3})	Plane of observation	d_a (μm)	l (μm)	T (μm)	l/d
95/5 PS/HDPE	0.054	340	normal	0.64	1.66	1.02	2.6
			parallel	0.70	1.82	1.12	2.6
95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	0.054	430	normal	0.60	1.56	0.96	2.6
			parallel	0.64	1.66	1.02	2.6
85/15 PS/HDPE	0.161	520	normal	0.69	1.20	0.51	1.7
			parallel	0.98	1.70	0.72	1.7
85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE)	0.162	450	normal	0.75	1.30	0.55	1.7
			parallel	1.00	1.73	0.73	1.7
70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE)	0.319	730	normal	0.86	1.11	0.25	1.3
			parallel	1.00	1.33	0.30	1.3

5.4.3 Fracture Toughness Evaluation

Figure 5.4 shows the fracture toughness values K_Q obtained for transverse and longitudinal specimens of pure PS and of PS/HDPE and PS/(SEBS/HDPE) blends of various composition. This figure indicates that the longitudinal specimens show a lower K_Q than the transverse specimens. This is in agreement with the loading direction effect reported previously on the tensile behavior of injection-molded PS and PS/HDPE specimens [13] and also with the well known influence of the matrix and particle orientation in blends and composites characterized by high levels of anisotropy [32-35].

Figure 5.4 also indicates that K_Q progressively decreases as the minor phase content is increased. This is in agreement with the results presented in Table 5.1 since the criteria [16-23] proposed for toughening due to multiple crazing during monotonic loading in a PS matrix, associated with an average particle diameter higher than 1 μm and an average particle separation to average particle diameter ratio lower than 1.45, are not satisfied. The results presented in Figure 5.4 are also in agreement with the effect of the minor phase particles, acting as stress concentrators in the PS matrix, lowering the stress at which crazing occurs, as illustrated by the important number of minor phase domains on the fracture surfaces in the fast crack growth region of PS/HDPE specimens shown in Figure 5.5. This type of fracture surface differs from that observed in specimens of pure PS (Figure 5.6), which shows the patch pattern generally observed in the fast crack growth region in monotonic tension at a temperature at which crazes formed [36].

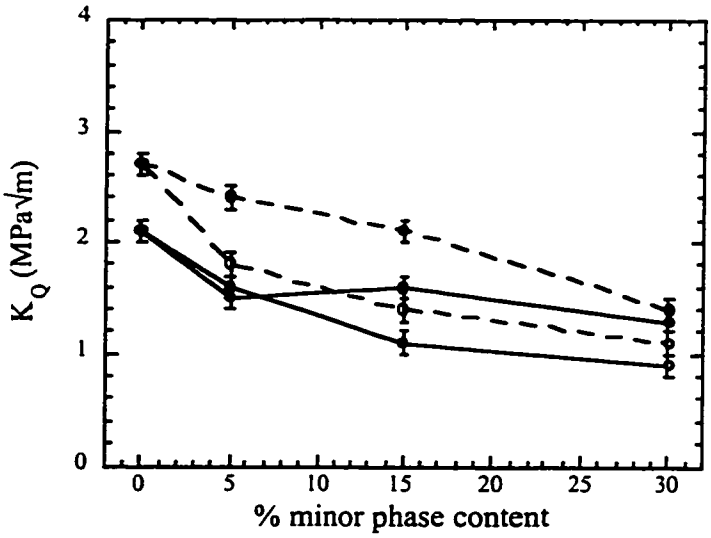


Figure 5.4. K_Q fracture toughness values plotted against the minor phase content in transverse (——) and longitudinal (– – –) specimens of pure PS, of 95/5, 85/15 and 70/30 PS/HDPE and of 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) and 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE). Open circle represent specimens without SEBS, closed circle specimens with SEBS.

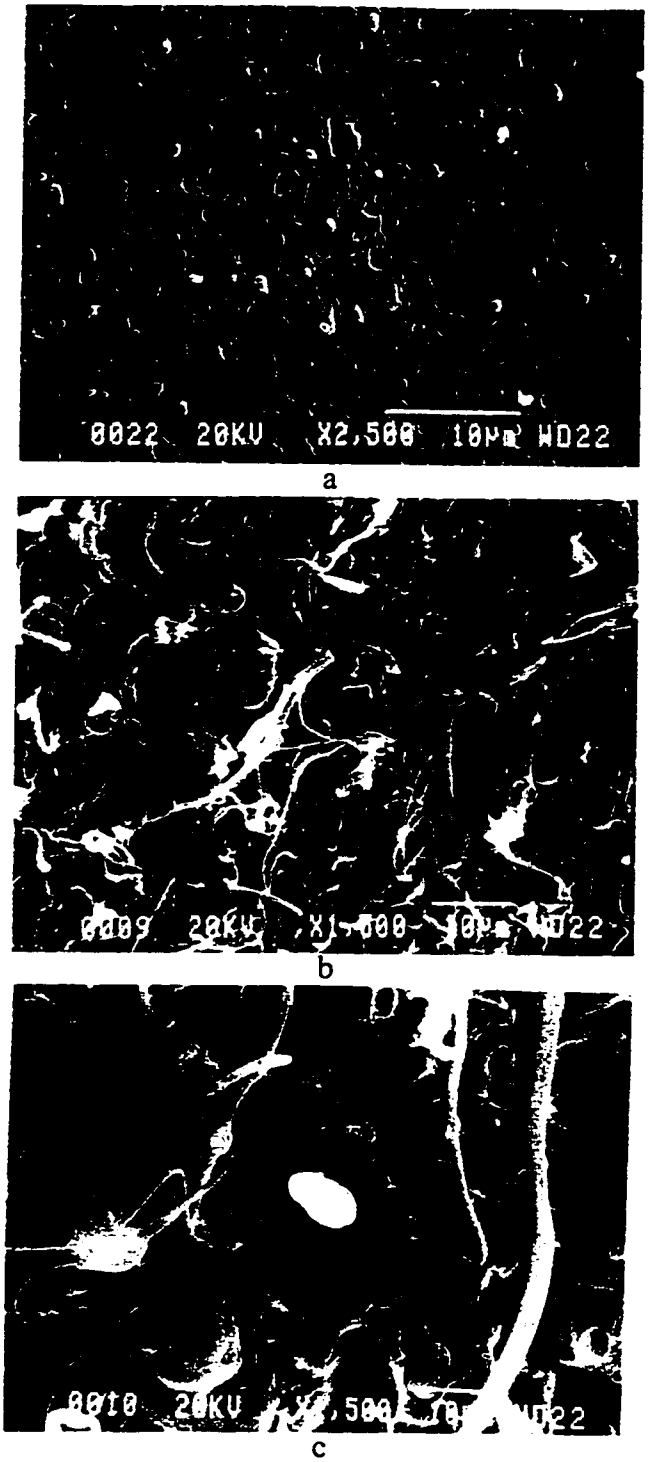


Figure 5.5. Fracture surfaces of transverse fracture toughness specimens of a) 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), b) 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) and c) 70/30 PS/HDPE observed near the start of the fast fracture region. The crack propagation direction is from bottom to top.

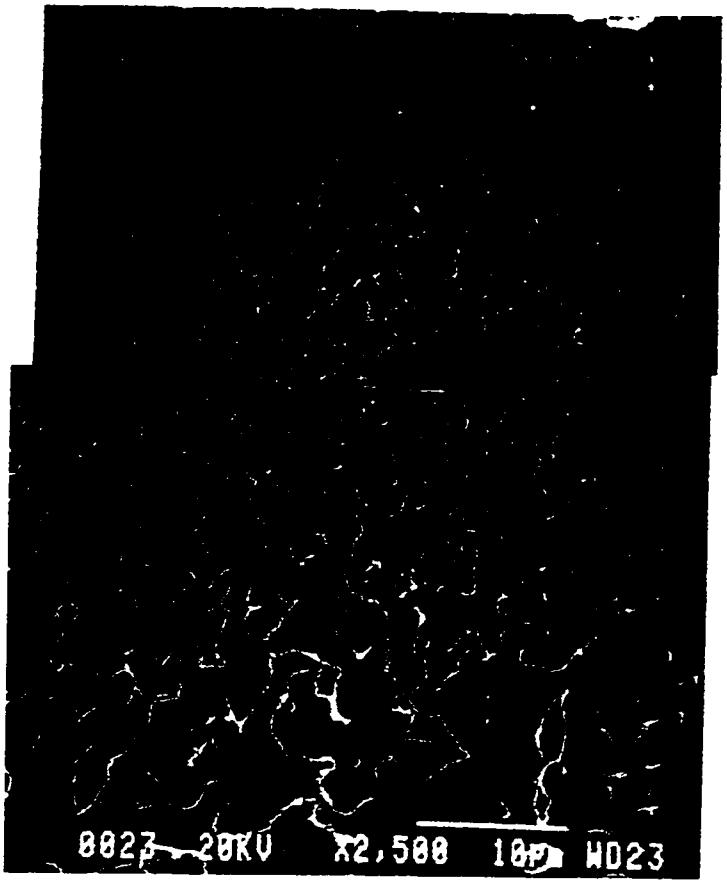


Figure 5.6. Fracture surface of a transverse fracture toughness specimens of pure PS observed near the start of the fast fracture region. The crack propagation direction is from bottom to top.

Figure 5.4 also indicates that the fracture toughness for a given blend composition is generally increased when SEBS is present, in agreement with previous studies [1,5,6,10-14] on the ability of SEBS to increase the PS-HDPE interface adhesion and, consequently, the toughness. Figures 5.5b and 5.5c illustrate this increase in the PS-HDPE interface adhesion in the presence of SEBS. In the non-compatibilized specimens (Figure 5.5c), PS-HDPE interface decohesion was generally observed with relatively few elongated HDPE domains present on the fracture surfaces. In the compatibilized specimens (Figure 5.5b), many of the HDPE domains on the fracture surfaces were strongly elongated, which

indicates that the PS-HDPE interface adhesion is increased by the presence of SEBS. Despite the increase in fracture toughness in the presence of SEBS, its presence did not lead to a transition of the PS/HDPE blend fracture behavior from brittle to tough, as previously shown [19]. The results in Figure 5.4, however, indicate that the 95/5 PS/HDPE longitudinal specimens, however, did not show a significant variation of the K_Q value when SEBS was added to the blend. The combined effects of the minor phase morphology, the crack propagation plane and the particle-matrix adhesion in the 95/5 PS/HDPE and the 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) longitudinal specimens can probably account for the similar K_Q values obtained. Neither the minor phase characterization nor the fractographic observations performed can provide an explication for this effect.

5.4.4 FCP Behavior

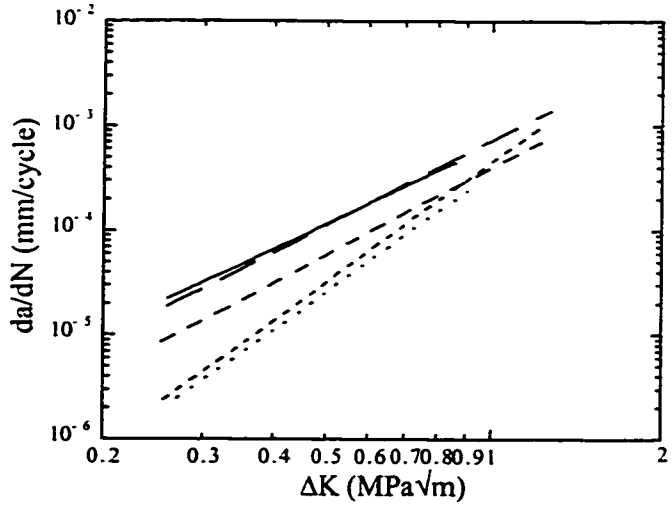
Valid FCP test results were obtained for longitudinal and transverse specimens of pure PS, of 95/5 and 85/15 PS/HDPE blends and of 95/(0.5/4.5) and 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) blends. FCP tests were also attempted for longitudinal and transverse specimens of 70/30 PS/HDPE blends. Valid FCP curves, however, could be obtained neither for 70/30 PS/HDPE specimens nor for the transverse specimens of 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE), since a 30 to 45° crack deviation from the plane perpendicular to the load axis was systematically obtained for these specimens during precracking. Valid FCP tests were however obtained for longitudinal specimens of 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE). In this material, some crack deviation from the plane perpendicular to the load axis was also obtained, but this crack deviation was always less than the 10° permitted by ASTM E-647. These results illustrate the important level of anisotropy encountered in injection-molded thermoplastic polymer blends and also the improved resistance to fatigue crack propagation associated with such a deviation.

The log-log curves of the fatigue crack growth rate (da/dN) versus ΔK of the materials tested are presented in Figure 5.7 as power law regressions of the Paris regime [37] given by

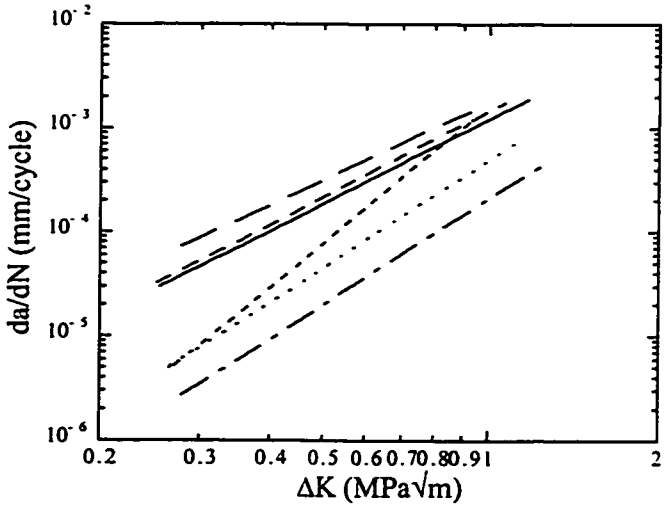
$$\frac{da}{dN} = A \cdot \Delta K^n \tag{5.2}$$

where A and n, representing respectively the ordinate at the origin (*i.e.*, at ΔK = 1 MPa$\sqrt{m}$) and the slope of a log da/dN - log ΔK plot, are material constants for given test conditions. The regression factor was always higher than 0.9.

The FCP results shown in Figure 5.7 indicate that the transverse specimens show lower fatigue crack growth rates at a given ΔK than the longitudinal specimens, in agreement with the fracture toughness results presented in Figure 5.4. These results indicate that lower fatigue crack growth rates are obtained when the crack propagation plane is normal to the average matrix and particle orientation. The FCP results also indicate that the incorporation of HDPE to PS generally led to a reduction of the fatigue crack growth rates, especially at low and intermediate ΔK. Figure 5.7, however, shows a small but significant increase of the fatigue crack growth rates in the 95/5 PS/HDPE longitudinal specimens when compared to PS longitudinal specimens. This is in agreement with the low fracture toughness values observed in 5% minor phase blends (Figure 5.4). Nevertheless, when the HDPE content was increased to 15 and 30%, a considerable reduction of the fatigue crack growth rates was obtained for the longitudinal specimens.



a



b

Figure 5.7. Regressions of the log da/dN - log ΔK curves in the Paris regime for a) transverse of pure PS (——), 95/5 PS/HDPE (— — —), 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) (– – –), 85/15 PS/HDPE (- - -), 85/(13.5/1.5) PS/(SEBS/HDPE) (· · ·) and b) longitudinal specimens of the same materials with the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) (— - —) specimens added.

Finally, Figure 5.7 also indicates that the addition of SEBS to HDPE in PS-rich PS/HDPE specimens led to a significant reduction of the fatigue crack growth rates, in agreement with the increased adhesion obtained at the PS-HDPE interface in the presence of SEBS. This reduction of the fatigue crack growth rates when SEBS is present, however, can also be associated with the increased minor phase aspect ratio due to a reduction of the interfacial tension [4] in the presence of SEBS [13].

The strong deviation of the precrack observed during the FCP tests in the 70/30 PS/HDPE longitudinal and transverse specimens can be easily attributed to the co-continuous morphology observed in these specimens. It should be noted, however, that a similar crack deviation was observed in the 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) transverse specimens characterized by a dual-phase morphology instead of a co-continuous morphology. The observations of the fatigue fracture surfaces of these specimens, presented in Figure 5.8, indicate that the minor phase domains showed very important length-to-width ratios and that they were parallel to the FCP direction. These observations thus strongly suggest that the presence of aligned minor phase domains with important length-to-width ratios in the direction normal to the crack plane also constituted an effective barrier to FCP, at least at low ΔK.

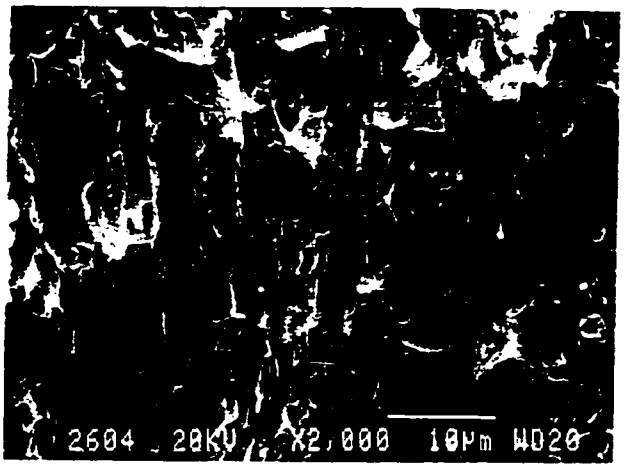


Figure 5.8. Fracture surface of a transverse 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) specimen after approximately 6.2 mm of precrack propagation (deviation ≈ 45°) showing a very oriented and elongated minor phase morphology parallel to the FCP direction. The macroscopic FCP direction is from top to bottom.

The FCP results presented in Figure 5.7 indicate that the FCP performance of the PS/HDPE blends strongly depends on the mechanical loading conditions. When tested at low levels of ΔK, a reduction of the fatigue crack growth rates by an approximate factor of 20 in longitudinal specimens of 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) can be obtained compared to longitudinal specimens of pure PS. Since most of the life before failure during FCP is generally determined by the fatigue crack growth rates at low ΔK [38], the resistance to fatigue crack propagation in many practical applications would be considerably increased in a 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) blend when compared to pure PS. Consequently, from these results, it appears evident that long term mechanical properties of such materials cannot be extrapolated directly from monotonic loading or impact testing, as often considered. With their relatively low Young's modulus (the modulus decreases from 3.5 GPa for PS to 2.2 GPa for 70/30 PS/HDPE [13]), the fatigue performance of the PS/HDPE blends studied could be very interesting in an imposed displacement application,

since the deformation at moderate displacements is not very large and the fatigue crack growth rates at low ΔK in the blends with sufficient HDPE are much lower than for PS.

5.5 Conclusions

From the results of this study, it can be concluded that:

- the effect of the addition of SEBS to PS/HDPE blends is strongly dependent by the blend composition and by the shear rates involved in the blending and post-forming processes;

- the addition of HDPE to a PS matrix leads to a reduction of the fracture toughness when compared to that of PS specimens, probably due to the very fine minor phase morphology obtained which does not respect the morphological criteria previously proposed for toughening;

- the fatigue crack growth rates are generally reduced by the presence of HDPE at low and moderate values of ΔK, especially when SEBS is added, but the K_{max} value at which final fracture occurs in fatigue did not appear to increase with the presence of HDPE, in agreement with the fracture toughness results;

- both the fracture toughness and the FCP behavior of these materials are strongly dependent on the loading direction, the matrix and minor phase morphology, the presence of a compatibilizer and the composition of the blend;

- the long term mechanical performance of such materials cannot be extrapolated from results obtained in monotonic loading (*e.g.*, fracture toughness or impact resistance) since the mechanical behavior of these materials strongly depends upon the loading and testing conditions, which are considerably different in monotonic and cycling loading.

5.6 Acknowledgments

Financial assistance from the NSERC (Canada) and FCAR (Québec) research support programs is gratefully acknowledged.

5.7 References

1. D. Heikens and W. M. Barensten, *Polymer*, 18, 69 (1977).

2. L. A. Utracki, in Polymer alloys and blends: Thermodynamics and rheology, Hanser Publications, Munich (1989).

3. L. A. Utracki and Z. H. Shi, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1824 (1992).

4. N. Mekhilef, B. D. Favis and P. J. Carreau, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 35, 293 (1997).

5. M. Matos, P. Lomellini and B. D. Favis, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 40, 1517 (1994).

6. R. Fayt, R. Jérôme and Ph. Teyssié, *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.*, 19, 79 (1981).

7. R. Fayt, R. Jérôme and Ph. Teyssié, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19, 1269 (1981).

8. R. Fayt and Ph. Teyssié, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 937 (1990).

9. H. El Kadi, J. Denault, D. Tapin, M. F. Champagne, L. A. Utracki and M. M. Dumoulin, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 41, 3143 (1995).

10. W. M. Barensten and D. Heikens, *Polymer*, 14, 579 (1973).

11. C. R. Lindsey, J. W. Barlow and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1 (1981).

12. M. Bousmina, P. Bataille, S. Sapieha and H. P. Schreiber, *Compos. Interfaces*, 2, 171 (1994).

13. M. N. Bureau, H. El Kadi, J. Denault and J. I. Dickson, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 377 (1997).

14. T. Appleby, F. Cser, G. Moad, E. Rizzardo and C. Stavropoulos, *Polym. Bull.*, 32, 479 (1994).

15. C. B. Bucknall, in Toughened Plastics, L. Holliday and A. Kelly, eds., Applied Science Publishers, London (1977).

16. A. S. Argon and R. E. Cohen, *Adv. Polym. Sci.*, 91/92, 301 (1990).

17. S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 74 (1986).

18. M. Matsuo, T. T. Wang and T. K. Kwei, *J. Polym. Sci. A-2*, 10, 1085 (1972).

19. S. Wu, *Polymer*, 26, 1855 (1985).

20. C. B. Bucknall, *Adv. Polym. Sci.*, 27, 121 (1978).

21. A. S. Argon, R. E. Cohen, O. S. Gebizlioghi and G. E. Schwier, *Adv. Polym. Sci.*, 52/53, 275 (1983).

22. J. A. Sauer, J. Trent and C. C. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, 29, 69 (1989).

23. G. Dagli, A. S. Argon and R. E. Cohen, *Polymer*, 36, 2173 (1995).

24. J. Silberberg and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 599 (1978).

25. B. D. Favis, *Canadian J. Chem. Eng.*, 69, 619 (1991).

26. R. Fayt, R. Jérôme and Ph. Teyssié, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 328 (1987).

27. R. Fayt, R. Jérôme and Ph. Teyssié, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 20, 2209 (1982).

28. M. N. Bureau, J. I. Dickson and J. Denault, submitted to *J. Mater. Sci.*

29. M. N. Bureau, J. I. Dickson and J. Denault, submitted to *J. Mater. Sci.*

30. L. A. Utracki, in Current Topics in Polymer Science, R. M. Ottenbrite, L. A. Utracki and S. Inoue, eds., Hanser Publications, Munich (1987).

31. R. P. Wool, in Polymer Interfaces: Structure and Strength, Hanser Publications, Munich (1995).

32. I. M. Ward, in Mechanical Properties of Solid Polymers, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1983).

33. M. R. Kamal, M. A. Sahto and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 637 (1983).

34. B. F. Bright and M. W. Darlington, *Plast. Rubber Proc. Appl.*, 1, 139 (1981).

35. J. Denault and T. Vu-Khanh, *Polym. Compos.*, 9, 360 (1988).

36. D. Hull, in Polymeric Materials, ASM, Metals Park, OH (1975).

37. P. C. Paris and F. Erdogan, *J. Basic Eng. Trans.: ASME Ser. D*, 85, 528 (1963).

38. R. W. Hertzberg, in Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, John Wiley & Sons, New York (1976).

CHAPITRE VI

SYNTHÈSE

Ce chapitre a pour objet de proposer une vue d'ensemble des articles présentés aux chapitres précédents. Ces articles, au nombre de quatre, traitent des relations existant entre la morphologie des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE et leurs propriétés mécaniques, notamment leur comportement en traction et en fatigue-propagation ainsi que leur ténacité. Plus précisément, le premier article (chap. 2) présente l'influence des conditions de mélange et de mise en forme sur les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques en traction de ces mélanges moulés par injection et par compression. Le deuxième article (chap. 3) présente une étude détaillée du comportement en fatigue-propagation du PS pur ainsi que des mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)[2] moulés par injection. Une emphase particulière est donnée dans cet article aux aspects fractographiques que présentent ces matériaux selon les taux de propagation ainsi que les conditions d'essai. Le troisième article (chap. 4) complète les résultats du second article en présentant le comportement en fatigue-propagation du PS pur ainsi que des mélanges 95/5, 85/15 et 70/30 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) et 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) moulés par injection. Dans ce troisième article, les effets d'orientation, de compatibilisation et de conditions d'essai sont abordés. Finalement, le quatrième article (chap. 5) compare la résistance à la propagation des fissures en fatigue du PS pur ainsi que des mélanges 95/5, 85/15 et 70/30 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) et 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) moulés par injection à leur résistance à la propagation d'une fissure en chargement monotone croissant (ténacité).

---

[2] Les parenthèses indiquent l'ordre d'incorporation des constituants du mélange; p. ex.: PS/(SEBS/HDPE) indique que le SEBS a été mélangé au HDPE avant que SEBS/HDPE ait été ajouté au PS.

6.1 Aspects morphologiques des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE

Les aspects morphologiques des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE ont été étudiés dans le but de relier les conditions de mélange et de mise en forme à leurs propriétés mécaniques. Ces mélanges ont été réalisés par extrusion double-vis. Deux groupes d'extrudats ont été testés, soit un groupe soumis à des conditions de mélange sévères et un autre soumis à des conditions de mélange nettement moins sévères. Ces deux groupes d'extrudats ont ensuite été moulés par injection et par compression. La composition des mélanges réalisés est de 95/5, 85/15, 50/50, 15/85 et 5/95 PS/HDPE pour les mélanges non compatibilisés et de 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5), 45/10/45[3], (13.5/1.5)/85 et (4.5/0.5)/95 PS/SEBS/HDPE pour les mélanges compatibilisés. Afin de favoriser la présence du compatibilisant à l'interface entre la phase mineure et la matrice, les mélanges compatibilisés ont été réalisés selon la procédure suivante en deux étapes (Utracki, 1989). Le SEBS a tout d'abord été incorporé par extrusion à la phase mineure, puis cette phase mineure modifiée a été incorporée à la matrice. Dans les mélanges compatibilisés, la teneur en SEBS est de 10% (poids) par rapport à la phase mineure, soit de 90/10 PS/SEBS et 90/10 HDPE/SEBS, afin d'obtenir des mélanges de composition différente mais dont la concentration en SEBS à l'interface PS-HDPE est constante.

Une fois les extrudats réalisés, une observation de la phase mineure a permis de montrer que le SEBS conduit effectivement à une diminution de la taille des domaines de phase mineure due à une augmentation de leur stabilité morphologique, vraisemblablement grâce à une réduction de la tension interfaciale, comme l'ont observé Mekhilef, Favis et Carreau (1997) dans des mélanges similaires. Cependant, cet effet n'a été observé que dans le cas

[3] Les parenthèses ne sont pas utilisées pour désigner ce mélange car le SEBS a été ajouté en même temps que le PS et le HDPE dans l'extrudeuse.

des conditions de mélange moins sévères (fig. 2.1a et 2.1b). Dans le cas des conditions de mélange sévères, une émulsification importante de la phase mineure est observée sans l'addition de SEBS (fig. 2.1c et 2.1d). L'effet du SEBS sur la morphologie des mélanges réalisés semble donc dépendre des conditions de mélange, elles-mêmes principalement affectées par la température, la pression, la viscosité des composantes du mélanges et les taux de déformation (*cf.* sect. I.2).

Ces mélanges ont ensuite été moulés par compression et par injection. Dans le cas des mélanges moulés par compression, trois températures ont été utilisées, soit 150°C, 200°C et 240°C pour une durée de dix minutes. À 150°C, les phénomènes de relaxation conformationnelle (en anglais: *shape relaxation*) de la phase mineure permettant aux domaines allongés formés au cours de l'extrusion d'adopter une forme sphérique dont l'énergie de surface est plus faible n'ont pas le temps de se produire complètement en dix minutes. Par contre, à 200°C et 240°C, ces phénomènes se produisent rapidement si bien qu'une croissance des domaines de phase mineure est observée par la suite. De plus, il est démontré au tableau 2.2 que cette croissance, pour une durée de compression donnée, est d'autant plus rapide que la température de compression est grande, comme l'a déjà rapporté Wagner (1961).

Une telle croissance au cours d'une mise en forme en compression ne peut cependant être attribuable à un effet de coalescence[4] des domaines de phase mineure puisque les taux de déformation en compression sont particulièrement faibles ($\leq 10^{-2}$ s^{-1}); le mouvement de ces domaines les uns par rapport aux autres est pratiquement nul. De plus, Mirabella et Barley (1994) ont montré que les taux de diffusion des domaines de phase mineure dans les

[4] définie comme la réunion de particules liquides en suspension en particules plus grosses sous l'effet d'un cisaillement.

polymères fondus comme le PS et le HDPE moulés en compression sont extrêmement faibles, si faibles que la diffusion des domaines dans ces conditions ne peut expliquer la croissance observée. Il a récemment été démontré (Crist et Nesarikar, 1995; Mirabella, 1994; Mirabella et Barley, 1994; Park et Roe, 1991) que le mécanisme de mûrissement d'Ostwald (en anglais: *Ostwald ripening*) peut être responsable de la croissance des domaines de phase mineure dans des mélanges polymères lorsque les taux de déformation sont très faibles. Ce mécanisme prévoit la dissolution des macromolécules de phase mineure de la surface des plus petits domaines moins stables thermodynamiquement, la diffusion de ces **macromolécules** à travers la matrice fondue (à ne pas confondre avec la diffusion des **particules** dans la matrice) et leur condensation à la surface des gros domaines thermodynamiquement plus stables. Des mesures de taille des domaines de phase mineure pour différentes durées de mise en forme par compression (à 240°C) ont montré une relation linéaire entre le cube du diamètre moyen des particules et la durée de mise en forme (fig. 2.2), en accord avec les travaux de Lifshitz et Slyozov (1961). En effet, ces auteurs ont démontré qu'une telle relation est obtenue lorsque le mécanisme d'Ostwald est activé (éq. 2.1). De plus, les taux de croissance mesurés sont en accord avec d'autres taux de croissance de la phase mineure rapportés dans des systèmes semblables (Crist et Nesarikar, 1995; Mirabella et Barley, 1994) lorsque le mécanisme d'Ostwald est identifié.

De plus, ces résultats montrent que les taux de croissance des domaines de phase mineure sont fortement affectés par la présence de SEBS dans les mélanges PS/SEBS/HDPE. Dans un mélange riche en PS, le taux de croissance des domaines de phase mineure est environ un ordre de grandeur supérieur lorsque le SEBS est ajouté au HDPE (*cf.* paragr. 2.4.1). Au contraire, dans un mélange riche en HDPE, le taux de croissance des domaines de phase mineure diminue lorsque le SEBS est ajouté au PS. Ces résultats sont en accord

avec la courbe de viscosité complexe à 200°C en fonction du taux de déformation du HDPE, du PS et des mélanges 90/10 PS/SEBS et 90/10 HDPE/SEBS (fig. 2.3). En effet, la viscosité du mélange PS/SEBS est inférieure à celle du PS pur pour des taux de déformation semblables à ceux rencontrés en compression ($\leq 10^{-2}$ s^{-1}). Dans ce cas, le SEBS se dispose en micelles selon la configuration illustrée à la figure 5.3 pour une matrice de PS. Étant donné que la masse des segments styrènes du SEBS est de l'ordre de 8000 (Appleby, Cser, Moad, Rizzaro et Stavropoulos, 1994; Matos, Lomellini et Favis, 1994), ce qui est nettement inférieur à la masse critique d'enchevêtrement de 30 000 du PS (Wool, 1995), leur mobilité à l'interface particule-matrice est nettement supérieure à celle des macromolécules de PS de la matrice, dont la masse est de 270 000, dans la région de l'interface PS-HDPE en absence de SEBS. Cette mobilité accrue des courts segments styrènes du SEBS à l'interface PS-HDPE favorise probablement la diffusion des macromolécules de HDPE, ce qui contribue à augmenter la taille des domaines de HDPE en présence de SEBS. En d'autres termes, les courts segments styrènes du SEBS à l'interface PS-HDPE dans une matrice de PS agissent d'une façon semblable à celle d'un plastifiant.

Au contraire, dans le cas d'une matrice de HDPE, les courbes de rhéologie (fig. 2.3) montrent que la viscosité du mélange HDPE/SEBS est nettement supérieure à celle du HDPE pur pour des taux de déformation équivalents à ceux rencontrés en compression. Dans ce cas, le SEBS se dispose en micelles selon la configuration illustrée à la figure 5.3 pour une matrice de HDPE. Cette configuration du SEBS donne lieu à une augmentation de la viscosité **locale** de la matrice de HDPE à l'interface des domaines de PS en présence de SEBS. Le SEBS agit donc comme une barrière à l'interface PS-HDPE, ce qui y engendre une réduction importante de la diffusivité des macromolécules de PS. Par conséquent, dans les mélanges riches en HDPE, l'addition de SEBS permet d'augmenter la stabilité des domaines de PS (fig. 2.4). L'effet de la présence du SEBS sur la morphologie

des mélanges PS/HDPE moulé par compression est donc fortement affecté par la composition du mélange.

Tel qu'attendu dans le cas des mélanges moulés par injection, l'observation des domaines de phase mineure a révélé une anisotropie morphologique importante. En effet, les taux de déformation particulièrement importants imposés à la surface des plaques injectées ainsi que les taux de refroidissement très élevés qui y sont rencontrés en raison du contact direct avec le moule froid engendrent la formation d'une couche superficielle désignée par peau (en anglais: *skin*). Cette peau se caractérise par une orientation très prononcée des macromolécules de la matrice et des domaines allongés de phase mineure selon la direction d'injection. Pour des conditions d'injection données, l'importance relative de la peau par rapport au reste de la plaque injectée diminue lorsque l'épaisseur totale de cette plaque augmente.

Quant aux domaines de phase mineure à coeur (en anglais: *core)*, leur rapport de forme (d_{max}/d_{min}) semble peu affecté par leur position dans la plaque (tableau 2.3). De plus, le diamètre moyen des domaines de HDPE à coeur dans un mélange riche en PS (*ibid.*) varie d'à peine 10% lorsque le SEBS est ajouté au mélange. Cette observation est en accord avec les courbes de viscosité montrant que l'addition de SEBS, aux forts taux de déformation approximativement équivalents à ceux rencontrés au cours de l'injection ($\approx 10^4\ s^{-1}$), n'affecte pas significativement la viscosité du PS. Finalement, la croissance importante des domaines de phase mineure notée au cours de l'injection, c'est-à-dire entre la fin de l'extrusion et la fin de l'injection, est attribuable à un mécanisme de coalescence, les taux de déformation et donc le mouvement des domaines les uns par rapport aux autres étant importants au cours de l'injection.

L'analyse morphologique des domaines de phase mineure dans les mélanges 95/5, 85/15 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5), 85/(1.5/13.5) et 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) a été réalisée. Le mélange 70/30 PS/HDPE n'a pour sa part pas pu être caractérisé quantitativement puisqu'il présente une structure co-continue (*cf.* sect. I.2). Les résultats de cette analyse (fig. 5.3 et tableau 5.1) montre que le diamètre moyen des domaines de phase mineure augmente et le rapport distance centre-à-centre des particules/diamètre des particules ou *l*/d (*cf.* paragr. 1.1.1) diminue lorsque la teneur en phase mineure augmente. De plus, exception faite des mélanges à 30% en phase mineure, ces résultats montrent que la taille moyenne des domaines de phase mineure est relativement peu affectée par l'addition de SEBS. Finalement, ces résultats indiquent que la taille moyenne des domaines de phase mineure (diamètre équivalent[5]) est plus élevée dans le plan parallèle à la direction d'injection que dans le plan perpendiculaire à cette direction. Les forces de cisaillement étant orientées selon la direction d'injection, les macromolécules de la matrice de PS ont tendance à s'aligner dans cette direction. Ce faisant, elles déforment par cisaillement les domaines de phase mineure dans la même direction, ce qui explique les diamètres équivalents plus élevés sur le plan parallèle à la direction d'injection.

6.2 Comportement en traction du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE

Comme le laissent supposer les forts niveaux d'anisotropie morphologique des plaques moulées par injection (chap. 2), le comportement en traction du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE varie considérablement en fonction de la position des éprouvettes de traction par rapport à la direction d'injection. Les éprouvettes découpées

[5] donné par $2\sqrt{(A/\pi)}$ où A est la surface moyenne des domaines considérés dans le plan d'observation.

dans une orientation parallèle à la direction d'injection (éprouvettes de traction longitudinales) présentent un module d'Young, une résistance maximale ainsi qu'un allongement à la rupture généralement plus importants que ceux d'éprouvettes découpées dans une orientation perpendiculaire à la direction d'injection (éprouvettes de traction transversales). Ces résultats sont illustrés aux figures 2.7 et 2.8. De plus, pour une composition donnée, la valeur du module d'Young, de la résistance maximale et de l'allongement à la rupture des plaques moulées en compression est généralement comprises entre celles des plaques injectées testées perpendiculairement à la direction d'injection et celles des plaques injectées testées parallèlement à la direction d'injection (fig. 2.7).

De plus, les propriétés des plaques injectées varient également en fonction de l'épaisseur des plaques. En effet, l'importance relative de la peau par rapport au coeur des plaques injectées diminuant à mesure que l'épaisseur augmente, le degré d'anisotropie des plaques et donc leurs propriétés varient en fonction de leur épaisseur. Le module d'Young, la résistance maximale et l'allongement à la rupture des plaques testées parallèlement à la direction d'injection augmentent généralement lorsque l'épaisseur diminue, alors que celles des plaques testées perpendiculairement à la direction d'injection diminuent généralement lorsque l'épaisseur diminue (fig. 2.12). En résumé, ces propriétés mécaniques varient en fonction de l'importance relative de la peau par rapport au reste de la plaque injectée et en fonction de l'orientation de la peau par rapport à la direction d'application de la charge.

Quant au SEBS, son effet dépend fortement de la composition du mélange. Étant donné que la compatibilisation engendre une interaction interfaciale, l'addition de SEBS à la phase mineure de PS, qui est fragile et rigide (fig. I.5), dans une matrice de HDPE, qui est ductile et moins rigide (*ibid.*), entraîne généralement une augmentation du module d'Young et de la résistance maximale et une réduction de l'allongement à la rupture (fig. 2.8 et 2.12).

De plus, l'addition de SEBS à la phase mineure de HDPE dans une matrice de PS produit généralement l'effet inverse (fig. 2.8 et 2.12). Cet effet est semblable à une loi des mélanges additive. Ces prédictions doivent cependant être faites avec précaution car l'addition de SEBS peut également modifier la taille et la forme des domaines de phase mineure, paramètres ayant également une influence sur les propriétés mécaniques en traction (Goodier, 1933). De plus, en augmentant l'adhésion PS-HDPE, l'addition du SEBS peut limiter l'effet de l'orientation de domaines allongés de phase mineure sur les propriétés mécaniques comme l'allongement à la rupture.

En résumé, les propriétés mécaniques en traction des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE dépendent fortement de l'orientation de la matrice et des domaines de phase mineure par rapport à la direction d'application de la charge, de la composition du mélange et de la présence d'un compatibilisant dont l'effet est lui-même dépendant de la composition du mélange.

6.3 Fatigue-propagation du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE)

Les essais de fatigue-propagation montrent que l'addition de HDPE à la matrice de PS entraîne une diminution des taux de propagation à ΔK donné. De plus, cette diminution semble être d'autant plus importante que la teneur en HDPE est grande. Dans la région de Paris (fig. 1.5), les essais de fatigue-propagation montrent également que la valeur de l'exposant n de l'équation 1.10, soit la pente de la courbe log da/dN - log ΔK dans la région de Paris, est de 2.6 pour le PS pur ainsi que pour les mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), de 3.5 à 3.9 pour les mélanges 85/15 PS/HDPE et 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) et de 3.4 pour le mélange 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE). Ces valeurs de pente de Paris (tableau 4.2) sont comparables aux valeurs de 2.8 à 4.8

rapportées dans la littérature pour le PS pur ainsi que les mélanges-chocs à matrice de PS comme le HIPS (Hertzberg, Manson et Skibo, 1975; Hertzberg, Skibo et Manson, 1979; Hertzberg et Manson, 1980; Mai et Williams, 1979).

Cependant, alors que la diminution de da/dN à ΔK donné à une teneur de 5% en phase mineure par rapport au PS pur est faible mais constante pour toute la gamme de ΔK (tableau 3.2 et fig. 3.4), cette diminution de da/dN pour les mélanges à 15% et à 30% en phase mineure par rapport au PS pur varie en fonction de ΔK. En effet, la figure 4.3 montre que la réduction de da/dN à faible ΔK peut atteindre jusqu'à un facteur de vingt dans le mélange 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) et un facteur d'environ dix dans le mélange 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) par rapport au PS. Par contre, à mesure que ΔK augmente, la réduction de da/dN dans le mélange par rapport au PS diminue progressivement à un facteur d'environ six dans le mélange 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) et un facteur d'à peine deux dans le mélange 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE).

À des teneurs en phase mineure de 15% et 30%, l'addition de HDPE à une matrice de PS constitue donc un moyen efficace de réduire les taux de propagation en fatigue, particulièrement à faible ΔK. De fait, cette réduction importante des taux de propagation à faible ΔK peut causer une augmentation considérable de la vie en fatigue d'une pièce en service puisque la vie totale en fatigue-propagation est généralement déterminée par les taux de propagation à faible ΔK (Hertzberg, 1976). Dans des conditions appropriées, les mélanges PS/HDPE, particulièrement le mélange 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE), peuvent donc présenter des résistances à la propagation d'une fissure en fatigue fort intéressantes lorsqu'elles sont comparées à celles du PS pur. De plus, les résultats de fatigue-propagation montrent que lorsque le SEBS est ajouté à la phase mineure de HDPE dans les mélanges PS/HDPE (fig. 4.2 et 4.3, tableau 4.2), la réduction des taux de propagation due

à la présence de la phase mineure par rapport au PS est plus importante qu'en absence de SEBS. Cet effet du SEBS est en accord avec l'effet rapporté du SEBS permettant d'augmenter l'adhésion particule-matrice (*cf.* sect. 1.2) ainsi qu'avec le comportement mécanique observé en traction (*cf.* chap. 2 et sect. 6.2).

Quant à l'effet de l'orientation de la matrice et des domaines des mélanges par rapport à la direction d'application de la charge, les résultats de fatigue-propagation (fig. 4.2 et tableau 4.2) montrent que les taux de propagation dans les éprouvettes de fatigue soumises à une contrainte cyclique perpendiculaire à la direction d'injection (éprouvettes longitudinales; fig. 4.1) sont deux à trois fois plus importants que dans les éprouvettes soumises à une contrainte cyclique parallèle à la direction d'injection (éprouvettes transversales; fig. 4.1), ce qui est en accord avec les résultats de traction présentés à la section précédente. En résumé, les taux de propagation sont généralement plus faibles dans ces mélanges lorsque le plan de propagation de la fissure en fatigue est perpendiculaire (éprouvettes transversales; fig. 4.1), plutôt que parallèle (éprouvettes longitudinales; *ibid.*), à la direction d'injection.

Finalement, les essais de fatigue-propagation ont montré pour tous les matériaux testés, y compris le PS pur, un effet de fréquence positif, c'est-à-dire une réduction des taux de propagation en fatigue d'un facteur, désigné par facteur de sensibilité de fréquence (FSF), moyen relativement constant de 2.2 lorsque la fréquence augmente de 2 à 20 Hz (*cf.* paragr. 1.5.2.1). Ce FSF de 2.2 est très semblable à celui de 2.3 rapporté par Hertzberg et Manson (1980) pour le PS pur (tableau 1.2). Ces auteurs attribuent cependant cet effet de la fréquence sur da/dN à ΔK donné à un effet d'échauffement cyclique localisé en fond de fissure dans la zone plastique cyclique provenant d'une transition viscoélastique secondaire β (*cf.* sect. I.3) dans les conditions d'essai. Selon ces auteurs, cet échauffement cyclique

cause une réduction de la limite d'écoulement du PS, donc une déformation plastique supplémentaire en fond de fissure, ce qui entraîne un émoussement du fond de fissure et donc une réduction du facteur d'intensité de contrainte associé à cette fissure (Paris et Erdogan, 1963). Étant donné que le taux d'échauffement (par unité de temps) augmente lorsque la fréquence augmente (*cf.* sect. I.3), les taux de propagation à fréquence élevée diminuent. Cet effet est décrit en détail au paragraphe 1.5.2.1.

Par contre, le spectre viscoélastique (module de conservation et amortissement en fonction de la température) du PS à une fréquence de 1 et 16 Hz présenté à la figure 6.1 ne montre pas l'existence d'une telle transition β dans les conditions d'essai. De plus, la valeur de l'amortissement, donnée par tan δ, est relativement faible dans les deux cas si bien qu'un échauffement cyclique pouvant expliquer cet effet de fréquence est peu probable (éq. I.4 à I.6). Finalement, le spectre viscoélastique des mélanges 70/30 PS/HDPE et 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) a également été obtenu (fig. 6.1) afin de vérifier si l'effet de fréquence peut être attribuable à une transition secondaire associée à la phase mineure de HDPE.

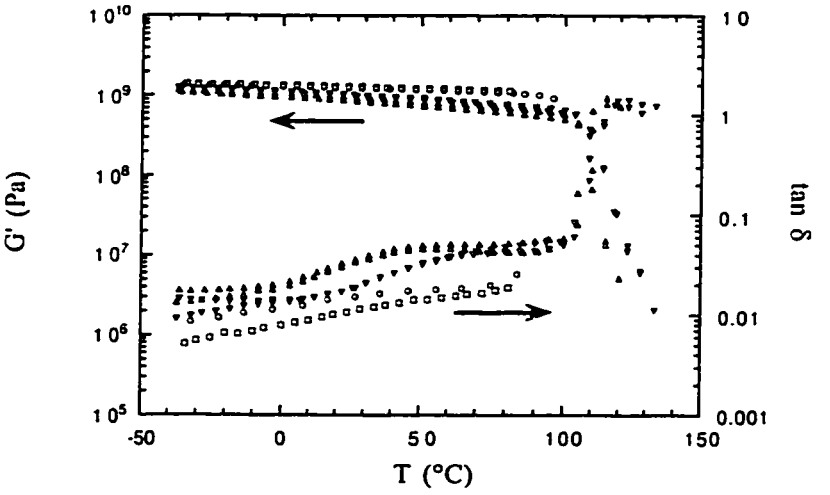


Fig. 6.1a

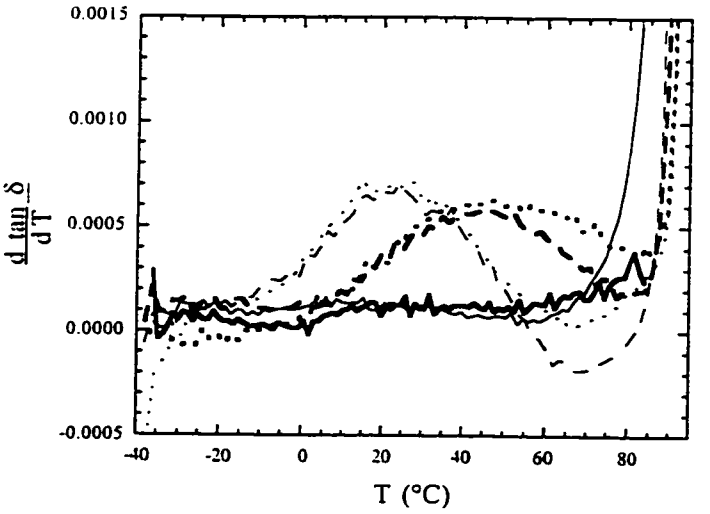


Fig. 6.1b

Figure 6.1. a) G' et tan δ selon la température dans le PS (○,□: 1 Hz, 16 Hz), le 70/30 PS/HDPE (△,▽: 1 Hz et 16 Hz) et le 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) (▲,▼: 1 Hz, 16 Hz); b) $\partial \tan \delta / \partial T$ selon la température dans le PS (———), le 70/30 PS/HDPE (– – –) et le 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE (· · ·); les fines lignes représentent les matériaux testés à 1 Hz, les lignes en gras les matériaux à 16 Hz.

Cette figure montre clairement qu'il n'existe pas de transition viscoélastique associée à la matrice de PS, bien qu'il existe une transition viscoélastique associée à la phase mineure de HDPE. Cette transition viscoélastique est associée à des mouvements translationnels de segments de chaînes de HDPE greffés le long de l'axe principal des macromolécules (Ferry, 1980). Étant donné qu'aucune transition n'est visible dans le PS pur et que la transition visible dans les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) est associée à la phase mineure, l'effet de fréquence ne peut donc pas être associé à un effet d'échauffement cyclique dû à la présence d'une transition viscoélastique dans les conditions d'essai. De plus, lorsque la fréquence passe de 1 à 16 Hz, la transition viscoélastique associée à la

phase mineure dans les mélanges 70/30 PS/HDPE et 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) se déplace d'environ 20°C à 1 Hz à environ 45°C à 16 Hz (fig. 6.1). À la température d'essai (23°C), la valeur de tan δ, proportionnelle au gain de température par échauffement cyclique (éq. I.5), est donc nettement moins importante à 16 Hz, ce qui, encore une fois, est en désaccord avec la thèse de l'échauffement cyclique localisé. Finalement, étant donné que la transition viscoélastique est associée à la phase mineure de HDPE, à mesure que la teneur en phase mineure augmente, l'effet d'échauffement devrait augmenter, ce qui n'est pas le cas puisque le FSF est approximativement constant pour tous les matériaux testés (tableau 4.2), y compris le PS pour lequel aucune transition n'est observée.

De plus, des mesures de hausse de température par spectrométrie infrarouge au cours des essais de fatigue-propagation ainsi qu'au moyen de thermocouples ultrafins et sensibles (*cf.* paragr. 3.3.5) insérés dans les éprouvettes de fatigue n'ont pas permis de mesurer de hausses de température supérieures à 0.5°C (*cf.* chap. 3), soit une variation équivalente à la variation de la température dans le laboratoire. Or, bien que l'effet d'échauffement cyclique localisé ait été jusqu'ici l'explication retenue pour rendre compte de l'effet de fréquence, aucune mesure directe d'une hausse de température suffisante pour donner lieu à un émoussement supplémentaire du fond de fissure et associée à un effet de fréquence positif n'a été rapportée à la connaissance de l'auteur. En outre, Moskala (1993) a observé une légère hausse de température (≈ 8°C) dans la région du fond de fissure d'une éprouvette de PC/COP-choc en fatigue-propagation. Cependant, la température de transition vitreuse (T_g) du PC/COP étant relativement élevé (≈ 150°C), cet auteur argumente qu'une si faible variation de température n'affecte pas significativement ses propriétés mécaniques. De plus, le spectre viscoélastique du PC/COP-choc montre que dans les conditions d'essai ce matériau présente un minimum de tan δ et donc que l'effet d'échauffement cyclique est minimal. Finalement, il note un effet pratiquement nul de la fréquence d'essai sur les taux

de propagation en fatigue dans le cas du PC/COP sans particules caoutchouteuses alors que le spectre viscoélastique est à toute fin pratique identique à celui du PC/COP-choc. Cet auteur conclue donc à un autre effet probablement relié à un effet de fluage. De fait, le seul cas rapporté pour lequel une réelle hausse de température a été observée en fatigue-propagation, soit dans un Nylon 66 (Hertzberg, Skibo et Manson, 1980), a donné lieu à un effet de fréquence négatif, c'est-à-dire à une réduction des taux de propagation lorsque la fréquence d'essai diminue. Dans ce cas, des mesures de températures ont montré que l'échauffement cyclique était très important ($\Delta T > 50°C$).

Des essais de traction à différents taux de déformation ont également été réalisés afin de vérifier si l'effet de fréquence positif observé dans le PS pur ainsi que dans les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) n'est pas relié à une variation du module d'Young et de la limite d'écoulement selon le taux de déformation. Le cas échéant, une telle variation de ces propriétés mécaniques peut expliquer une variation du taux de propagation d'une fissure de fatigue selon la fréquence d'essai. En effet, lorsque la fréquence d'essai augmente, le taux d'application de la charge dans le cycle de fatigue augmente également. Si la limite d'écoulement augmente avec le taux d'application de la charge, la déformation plastique par cycle diminue, ce qui cause une réduction du taux de propagation de la fissure de fatigue. Cependant, des essais de traction dans le PS pur et dans les mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) réalisés à des taux de déformation de 3×10^{-4} s^{-1}, 3×10^{-3} s^{-1} et 3×10^{-2} s^{-1} (tableau 3.1) montrent que le module d'Young ne varie que de 5% et la limite d'écoulement ne varie que de 13% pour une telle gamme de taux de déformation. Ce résultat était à prévoir étant donné que le PS est un polymère vitreux et que les polymères vitreux montrent, sous l'effet d'une déformation, une réorientation de leur structure macromoléculaire très limitée (Haward, 1973). La variation des propriétés

mécaniques de ces matériaux en fonction de la fréquence semble donc trop faible pour être responsable de la variation des taux de propagation en fatigue en fonction de la fréquence.

6.4 Aspects fractographiques en fatigue-propagation du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE)

Les différents aspects fractographiques que présentent le PS pur ainsi que les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) testés en fatigue-propagation ont été étudiés afin de mieux comprendre leur comportement. Une représentation schématique des différents mécanismes de fissuration observés est présentée à l'annexe II.

6.4.1 PS

À faible da/dN (< 1 à 2 x 10^{-4} mm/cycle), la surface de rupture du PS (fig. 3.6) montre la présence de bandes de propagation discontinue (DGB pour *discontinuous growth bands* en anglais). Comme il est présenté à la section 1.3, ces DGB sont formées par la rupture partielle ou totale de la craquelure dans la direction de propagation formée en avant du fond de fissure en fatigue dans la zone plastique. Ces DGB sont composées de trois zones (*cf.* paragr. 3.4.6). La première zone est formée de larges cupules d'environ 0.5 à 1.5 μm de diamètre alignées parallèlement au front de fissure. La deuxième zone est formée de microvides relativement petits (0.1 μm de diamètre) séparés par de longues fibrilles de craquelure (*cf.* sect. 1.3). La surface de rupture indique que la rupture de ces fibrilles alterne entre les deux interfaces craquelure-matrice. La troisième zone est composée de fibrilles nettement plus courtes séparées par plusieurs très fins microvides. Cette troisième zone des DGB est donc formée dans une portion plus étroite de la craquelure, probablement dans la portion centrale (en anglais: *midrib*) du plan de craquelure (*cf.* paragr. I.5.1). Les tailles de la deuxième zone et de la troisième zone sont approximativement égales. La

présence de quelques larges cupules est parfois notée dans cette troisième zone. Ces cupules sont très semblables à celles observées dans la première zone et sont probablement associées à un chevauchement de la troisième zone d'une DGB et de la première zone de la DGB suivante. Une représentation schématique du parcours de la fissure dans une DGB est présentée à la figure 6.2 ainsi qu'à la figure II.2 de l'annexe II.

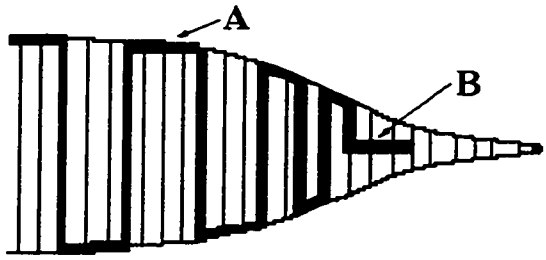


Figure 6.2. Représentation schématique du parcours de la fissure dans une DGB: la fissure se propage en alternant de l'une à l'autre des interfaces craquelure-matrice (A); à mesure que la craquelure se rétrécie, la fissure change d'interface de plus en plus souvent; dans la dernière portion de la DGB, la fissure se propage dans la *midrib* (B). (Döll et Könczöl, 1990)

Le profil des DGB ainsi déduit à partir des observations stéréographiques des surfaces complémentaires correspond au profil des DGB observé par Döll et Könczöl (1990), Schinker, Könczöl et Döll (1984), Lauterwasser et Kramer (1979) et Kramer (1983). De plus, la propagation de la fissure dans la craquelure menant à la formation de la DGB a lieu par initiation, croissance et coalescence de microvides, comme dans le cas des craquelures en chargement monotone croissant (*cf.* sect. I.5). Finalement, ce profil des DGB est en accord avec le profil de déformation d'une craquelure dans la direction perpendiculaire au plan de craquelure en fonction de la distance en avant du front de fissure (*cf.* paragr. 1.6.1;

Döll et Könczöl, 1990) selon lequel la déformation est constante sur environ 50% de la largeur de la DGB, puis chute progressivement dans la portion suivante de la DGB.

L'observation de ces DGB à différentes fréquences d'essai a montré que le nombre de microvides dans une DGB est plus élevé et leur taille plus faible lorsque la fréquence diminue de 20 Hz à 2 Hz (fig. 3.6). L'initiation de microvides est donc favorisée à fréquence plus faible. En supposant le même taux de croissance des microvides, une augmentation du taux d'initiation des microvides à fréquence plus faible entraîne une réduction de la période de croissance des microvides avant leur coalescence. Une rupture plus rapide des craquelures est ainsi produite lorsque la fréquence diminue, ce qui donne lieu à une réduction de N_{DGB}, le nombre de cycles nécessaire pour former une DGB (fig. 4.11), et par le fait même à une augmentation des taux de propagation en fatigue. Pour des conditions mécaniques données, une réduction de la fréquence a pour effet d'augmenter le temps d'application de la charge par cycle dans la zone plastique. Dans le PS et les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) dont la contribution viscoélastique à la déformation est non négligeable ($T_{ambiante}/T_g \approx 0.8 > 0.5$; Meyers et Chawla, 1984), cette réduction de fréquence entraîne vraisemblablement une augmentation de la déformation non élastique dans la zone de craquelures, ce qui se traduit par une augmentation du taux d'initiation des microvides.

À $da/dN > 1$ à 2×10^{-4} mm/cycle, les DGB sont de moins en moins visibles et la surface de rupture en fatigue du PS montre la présence de larges cupules (0.5 à 3 μm de diamètre) contenant de très fines demi-cupules (0.1 à 0.4 μm de diamètre) en forme de U (fig. 3.8) très semblables aux demi-cupules observées dans une zone d'étirement entre la zone de fatigue et la rupture finale dans un métal ductile fissuré en fatigue. La formation de ces larges cupules a lieu par initiation et croissance d'un microvide principal (possiblement

quelques fois aussi par coalescence de plus d'un microvide principal) formé dans la zone plastique en avant du front de fissure à des défauts de la microstructure (*cf.* paragr. I.5.1) suivie par la coalescence de ce microvide principal avec des microvides secondaires formés à proximité. La coalescence de ces microvides secondaires avec le microvide principal se fait dans la direction de propagation du microvide principal, ce qui explique que les microvides secondaires apparaissent comme des demi-cupules en U émanant du centre des larges cupules (fig. 3.8), soit le microvide principal. L'orientation et la disposition de ces demi-cupules indiquent que les larges cupules se forment en avant du front de fissure de fatigue (*cf.* paragr. 3.4.5.1) et sont alignées parallèlement à ce front. La taille et le nombre de ces larges cupules augmentent avec da/dN. Une repésentation schématique de la formation de ces cupules est présentée à la figure II.4 de l'annexe II.

À da/dN > 3 à 4 x 10^{-4} mm/cycle, les larges cupules disparaissent progressivement et la surface de rupture montre la présence croissante de stries parallèles au front de fissure. Lorsque les larges cupules et les stries sont observées dans une même région, les cupules sont alignées le long des stries et seul le côté des cupules faisant face à la direction opposée à la direction de propagation est visible (fig. 3.9, 10 et 11). La formation de ces larges cupules a lieu en avant du front de fissure, ce qui explique que l'interface des cupules rencontrées par la fissure lors de sa propagation soit visible et que l'interface opposée ne le soit pas. Encore dans ce cas, ces cupules sont semblables aux demi-cupules observées dans une zone d'étirement dans un métal ductile. Le profil des stries de fatigue est symétrique par rapport au plan de propagation, c'est-à-dire que le plan de propagation est comme un plan miroir en ce qui a trait aux stries. De plus, de fines demi-cupules en U dans les stries, semblables à celles observées dans les larges cupules, mais pointant toujours dans la direction opposée à la direction de propagation (fig. 3.12), indiquent que la propagation de fissure a lieu directement à partir du fond de fissure par émoussement du

front de fissure dans la direction de propagation. La formation des stries semble donc être causée par une succession d'émoussements à contrainte cyclique croissante et de refermetures (avec réduction du rayon en fond de fissure et, par conséquent, réinitiation de l'émoussement dans le cycle suivant) à contrainte cyclique décroissante, d'une façon semblable au modèle de Laird et Smith (1962). Cependant, la déformation dans le PS ne se produit pas nécessairement par glissement comme dans le cas du modèle de Laird et Smith (*cf.* paragr. I.5.2). Une représentation schématique du mode de formation des stries de fatigue dans le PS est présentée sommairement à la figure 6.3 et plus en détail la figure II.1 de l'annexe II.

Finalement, aucune différence de morphologie des stries n'a été dénotée lors de la variation de la fréquence d'essai. Cependant, comme la déformation non élastique dans la zone plastique est affectée par la fréquence d'essai, le taux de propagation de la fissure à ΔK donné varie. Des mesures de tailles de stries réalisées à 0.2, 2 et 20 Hz dans le PS (fig. 3.13) montrent clairement que pour une large proportion d'entre elles il existe un accord acceptable entre l'espacement interstrie et la distance de propagation de la fissure par cycle. Il existe néanmoins un certain nombre de stries montrant une taille deux à trois fois supérieure aux taux de propagation correspondants. Cet effet a clairement été attribué à un effet de variation de la vitesse locale de fissuration en fatigue due à la présence de la peau orientée dans les éprouvettes de fatigue tirées des plaques injectées. Comme il a été mentionné précédemment, le comportement mécanique de ces plaques, y compris en fatigue-propagation, est fonction de la direction d'application de la charge par rapport à l'orientation des macromolécules de la matrice de PS et des domaines de la phase mineure. En retirant mécaniquement la peau orientée des éprouvettes de fatigue tirées des plaques injectées, un accord pratiquement parfait entre l'espacement interstrie et le taux macroscopique de propagation a été obtenu (fig. 3.13). Par conséquent, les stries

observées sur les surfaces de rupture en fatigue-propagation à ΔK élevé correspondent clairement à des stries de fatigue.

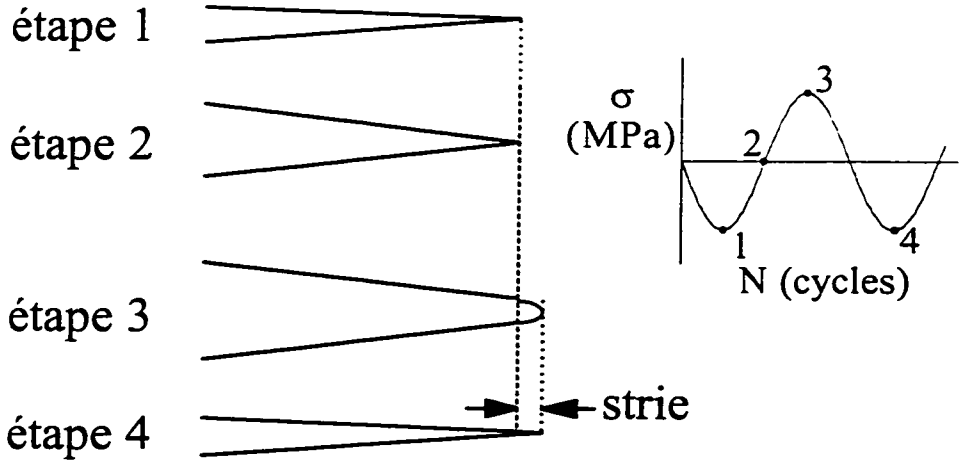


Figure 6.3. Représentation schématique des étapes de formation des stries de fatigue dans le PS selon la contrainte cyclique: fermeture de la fissure (étape 1), ouverture de la fissure (étape 2), émoussement du fond de fissure dans la direction de propagation (étape 3) et reprise de l'étape 1, soit refermeture de la fissure (étape 4).

6.4.2 Mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)

À relativement faible da/dN (< 1.6 x 10^{-4} mm/cycle), la surface de rupture en fatigue-propagation des mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) (fig. 3.16 et 3.18) présente des DGB similaires à celles observées dans le PS ainsi que des cupules formées autour des particules de HDPE de 0.1 à 1.5 μm. Ces DGB et ces cupules sont du même type que celles représentées à l'annexe II. Dans la première zone des DGB, ces particules présentent un certain étirement alors que dans le reste des DGB, elles ne sont pas étirées, ce qui indique une cohésion particule-matrice relativement faible. De plus, la proportion de particules étirées par rapport aux particules non déformées ainsi que la déformation de ces particules augmente en présence de SEBS, en accord avec

l'augmentation de l'adhésion particule-matrice recherchée en présence de SEBS. La présence de particules étirées dans la première zone des DGB ainsi que des lignes de rivière initiées en arrière de ces particules de HDPE dans la première zone des DGB facilitent l'identification des DGB. De plus, la disparition ou la bifurcation des lignes de rivière à la fin de la troisième zone des DGB souligne la nature discontinue de leur formation.

À da/dN > 1.6 x 10^{-4} mm/cycle, de larges cupules de 0.5 à 3 μm de diamètre initiées aux particules de HDPE sont progressivement observées sur la surface de rupture (fig. 3.17 et 4.4a). Ces larges cupules sont très semblables à celles observées dans le PS pur, bien qu'elles soient généralement initiées aux particules de HDPE. En effet, ces larges cupules montrent la présence de demi-cupules en U pointant vers le site d'initiation ainsi qu'une interface de larges cupules qui s'estompe du côté de la direction de propagation. De plus, elles sont observées à des taux de propagation comparables à celles observées dans le PS (fig. II.4). Une observation stéréographique attentive de la surface de rupture à da/dN intermédiaire (fig. 3.19) semble indiquer que la région des larges cupules présente également une série de crêtes et de creux dont la taille dans la direction de propagation correspond à la taille des DGB (*cf.* paragr. 6.4.3). Encore une fois, la présence de particules de HDPE étirées au début de ces bandes, la présence de lignes de rivière initiées à ces particules ainsi que la disparition ou la bifurcation de ces lignes de rivière à la fin de ces bandes facilitent leur identification. La présence de ces bandes reste cependant très difficile à détecter.

Finalement, à da/dN > 3 à 4 x 10^{-4} mm/cycle, la surface de rupture montre la présence de super-cupules de 10 à 20 μm de diamètre (fig. 4.4b) formées par la coalescence de larges cupules d'environ 3 μm de diamètre. Ces larges cupules se forment en avant du fond de fissure. Par conséquent, la propagation discontinue de la fissure de fatigue se produit par

coalescence des super-cupules sur une largeur de 10 à 20 μm parallèlement au front de fissure. La coalescence de ces super-cupules donne lieu à la présence de bandes sur la surface de rupture. La taille de ces bandes correspond encore dans ce cas à celle des DGB (*cf.* paragr. 6.4.5). Ces super-cupules sont représentées à la figure II.5 de l'annexe II.

La présence de lignes de rivière aux particules de HDPE indique que ces particules agissent comme sites d'initiation de fissure en avant du front de fissure. L'étirement de ces particules, qui augmente en importance en présence de SEBS, au début des bandes ou des DGB, est causé par l'émoussement du fond de fissure lors de sa propagation discontinue. La rupture des particules survient donc en arrière du fond de fissure si bien que leur présence contribue à retenir les deux surfaces de rupture. Par conséquent, la présence de ces particules de HDPE contribue à réduire les taux de fatigue-propagation. Cet effet est désigné par effet de pont (en anglais: *bridging effect*) selon Azimi, Pearson et Hertzberg (1994, 1996). Comme le montre la figure 4.11, la présence de SEBS dans la phase mineure de HDPE n'affecte pas significativement la stabilité de la zone de craquelure(s) formée en fatigue, soit N_{DGB} en fonction de ΔK. Ceci indique que la majeure partie de la réduction des taux de propagation à ΔK donné, sinon toute la réduction, dans les mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) par rapport au PS pur est attribuable à cet effet de pont, soit la résistance accrue à la décohésion ou à la rupture des particules de HDPE en présence de SEBS. Une représenation schématique de l'effet de pont est présentée à la figure II.3 de l'annexe II.

La réduction des taux de propagation est également en partie attribuable à l'initiation multiple de microfissures aux particules de HDPE en avant du front de fissure, comme l'indique la disposition des demi-cupules dans les larges cupules initiées aux particules de HDPE. Ces particules n'étant évidemment pas présentes dans le PS pur et les taux de

propagation étant plus faibles dans les mélanges que dans le PS à ΔK donné, la croissance et la coalescence de microfissures en avant du front de fissure macroscopique semblent donc constituer un mécanisme de propagation plus lent que la formation d'une seul DGB comme dans le PS. Cet effet n'est pas sans rappeler l'effet de craquelures multiples (Bucknall, 1977) reconnu pour engendrer une augmentation importante de la ténacité des mélanges-chocs à matrice thermoplastique vitreuse (par exemple, le HIPS). Une certaine partie de la réduction des taux de propagation dans ces mélanges reste néanmoins attribuable au *bridging effect.*

6.4.3 Mélanges 85/15 PS/HDPE et 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE)

Certains aspects fractographiques des mélanges 85/15 PS/HDPE et 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) en fatigue-propagation sont similaires à ceux des mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE). En effet, la surface de rupture en fatigue-propagation des mélanges 85/15 PS/HDPE et 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) montre la présence de bandes dans lesquelles des particules de HDPE étirées sont observées (fig. 4.5). De plus, des lignes de rivière initiées à des particules de HDPE dans la direction macroscopique de propagation y sont fréquemment observées. Encore une fois, les particules de HDPE sont plus étirées en présence de SEBS et elles sont disposées généralement au début des bandes. De plus, la disparition et la bifurcation des lignes de rivière à la fin de ces bandes permet de les identifier plus facilement. La présence de larges zones en forme de polygones irréguliers de 10 à 20 μm est également dénotée dans les bandes (fig. 4.6). À faible da/dN, ces zones sont relativement plates et contiennent généralement plusieurs particules de HDPE étirées où sont initiées des lignes de rivière émanant dans toutes les directions par rapport à la direction de propagation (fig. 4.6a). La présence de ces zones ainsi que des lignes de rivière aux particules de HDPE dans toutes

les directions montre bien que ces zones sont initiées en avant du fond de fissure. De plus, la coalescence de ces zones en polygone parallèlement au front de fissure donnent lieu à la formation des bandes. À mesure que da/dN augmente, ces zones en polygone sont de plus en plus nombreuses et de moins en moins plates si bien qu'elles deviennent progressivement semblables à de larges cupules ductiles. Ces zones sont donc très semblables aux craquelures multiples observées en chargement monotone croissant. Leur formation ne mène cependant à une réduction importante des taux de propagation qu'à ΔK faible et intermédiaire (*cf.* sect. 6.3). Une représentation schématique de ces aspects fractographiques est présentée à l'annexe II.

6.4.4 Mélanges 70/30 PS/HDPE et 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE)

Les essais de fatigue-propagation du mélange 70/30 PS/HDPE dans l'orientation longitudinale et transversale n'ont pas pu être réalisés car une bifurcation systématique de la préfissure de fatigue y a été observée. Dans les deux cas, cette bifurcation par rapport au plan de fissuration prévu était rapidement supérieure à l'angle permis dans la norme ASTM E-647 pour que les essais de fatigue-propagation soient considérés. Ce changement d'orientation de la préfissure peut être associé à l'évolution de la morphologie de ces mélanges qui passe d'une structure co-continue relativement grossière à une structure co-continue plus fine et orientée (fig. 4.7). Par contre, les observations fractographiques dans ces mélanges sont peu nombreuses puisque les essais de fatigue-propagation ne sont pas valides et n'ont donc pas été poursuivis sur une grande distance de propagation.

Quant au mélange 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE), une bifurcation de la préfissure a également été systématiquement obtenu lorsque les éprouvettes CT étaient orientées pour que le plan de propagation soit perpendiculaire à la direction d'injection (orientation transversale). Une observation de la surface de la préfissure (fig. 4.8) montre que la taille

des particules de HDPE et leur facteur de forme (d_{max}/d_{min}) augmente progressivement à mesure que la préfissure bifurque. Les particules constituent donc une barrière efficace contre la propagation d'une fissure de fatigue, au moins à ΔK faible. De plus, étant donné qu'à mesure que la fissure bifurque, le taux de propagation diminue, une augmentation de la résistance à la propagation d'une fissure de fatigue peut être obtenue lorsque les éprouvettes sont ainsi orientées par rapport à la direction d'application de la charge.

Des essais de fatigue-propagation valides dans le mélange 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) ont néanmoins été réalisés avec des éprouvettes longitudinales. Comme dans le cas des mélanges 85/15 PS/HDPE et 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) à da/dN faible et intermédiaire, la surface de rupture des éprouvettes longitudinales 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) montre de larges zones en forme de polygone irrégulier dans lesquelles sont observées des particules de HDPE étirées ainsi que des lignes de rivière émanant des particules de HDPE (fig. 6.4). Ces zones sont également disposées en bandes mais l'identification et l'observation en sont très difficiles, même au moyen d'observations stéréographiques, car les particules de HDPE étirées cachent une partie importante de la surface de rupture. Ces zones correspondent néanmoins à des microfissures formées en avant du front de fissure macroscopique. La formation de ces zones des microfissures en fatigue-propagation rappelle l'effet de formation de craquelures multiples en chargement monotone croissant responsable du comportement tenace des mélanges-chocs. Une représentation schématique de ces aspects fractographiques est présentée à l'annexe II.

Pour conclure, l'importante réduction des taux de propagation en fatigue à ΔK faible et intermédiaire dans les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) semble donc être attribuable, en partie du moins, à la formation des zones de microfissures. Le *bridging*

effect reste cependant important (fig. 4.5d et 6.4) et l'effet de l'addition du SEBS au HDPE semble lui être principalement attribuable.

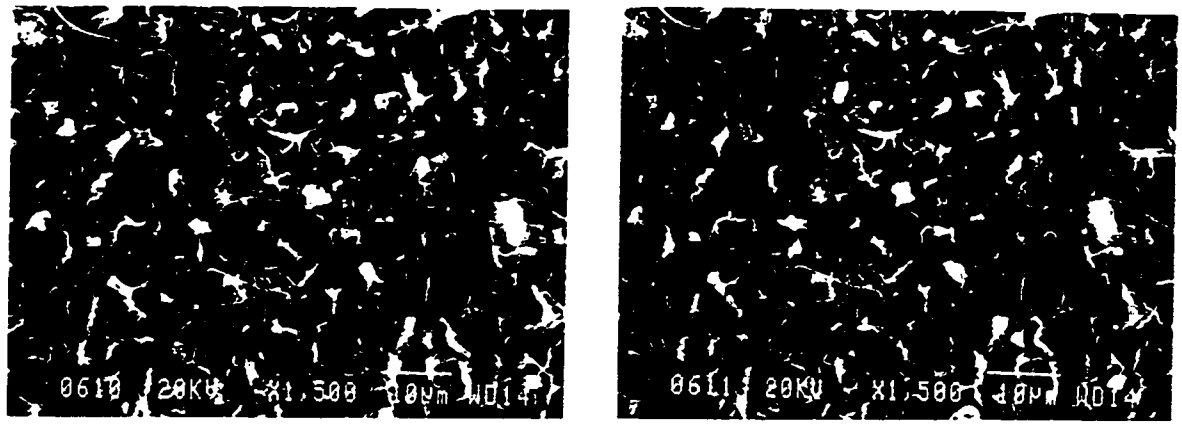


Figure 6.4. Observations stéréofractographiques des larges zones en forme de polygone irrégulier dans lesquelles sont observées des particules de HDPE étirées ainsi que des lignes de rivière émanant des particules de HDPE sur la surface de rupture en fatigue d'une éprouvette longitudinale 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) à ΔK = 0.38 MPa$\sqrt{m}$, da/dN = 8 x 10^{-6} mm/cycle et f = 20 Hz. Direction de propagation de haut en bas.

6.4.5 Interprétations fractographiques du comportement du PS pur et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE)

À partir des observations stéréofractographiques en fatigue-propagation du PS pur et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE), la largeur des DGB et des bandes en fonction de ΔK ont été mesurées (fig. 4.10). Les tailles de ces DGB et de ces bandes varient de façon similaire, si bien qu'elles sont considérées comme étant de la même nature. La seule différence est que dans le cas des DGB leur formation est associée à la matrice de PS, alors que dans le cas des bandes leur formation débute à des particules de HDPE. Dorénavant, le terme DGB est indépendamment utilisé pour désigner l'un ou l'autre de ces aspects fractographiques.

La figure 4.10 montre que la taille des DGB varie approximativement linéairement avec ΔK^i pour tous les matériaux testés. Les valeurs de l'exposant i obtenues sont reprises au tableau 6.1. Cependant, au contraire des résultats de Elinck, Bauwens et Hones (1971) et de Hertzberg et Manson (1980), la variation de la taille des DGB en fonction de ΔK ne correspond pas à la variation de la zone plastique donnée par Dugdale (1960) car l'exposant i n'est pas égal à deux. Par contre, les exposants i obtenus dans ce travail sont en accord avec les résultats de Döll et Könczöl (1990), Schinker, Könczöl et Döll (1984), Mills et Walker (1976) et Pitman et Ward (1980) montrant que la taille des DGB correspond à une portion (1/2 à 2/3) de la zone de craquelures formée dans la zone plastique. De plus, la taille des DGB augmentant avec ΔK, elle est néanmoins fonction de la taille de la zone plastique cyclique.

Tableau 6.1. Valeur de l'exposant i dans la relation entre la taille des DGB et ΔK^i pour le PS pur et les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE).

Matériau	exposant i
PS	1 à 1.6
95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE)	0.5 à 0.7
85/15 PS/HDPE et 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE)	0.6 à 0.9
70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE)	0.8

La taille des DGB dans le PS comme dans les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) à ΔK donné est supérieure pour les éprouvettes longitudinales dont le plan de fissuration est parallèle à la direction d'injection que pour les éprouvettes transversales dont le plan de fissuration est perpendiculaire à la direction d'injection (fig. 4.10). Ce résultat est en accord avec les résultats présentés à la section 6.2 et montrant que les propriétés mécaniques en traction du PS pur ainsi que des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE)

sont inférieures lorsque le plan de fissuration est parallèle à l'orientation des macromolécules de la matrice et des particules de HDPE. De plus, la taille des DGB dans les mélanges PS/HDPE diminue en présence de SEBS (fig. 4.10). Afin de tenir compte du taux de propagation dans les mesures de taille de DGB, N_{DGB} est tracé en fonction de ΔK à la figure 4.11. Cette figure indique que la résistance à la formation d'une DGB, estimée par le paramètre N_{DGB}, augmente en présence de SEBS. Comme il est mentionné précédemment, une partie au moins de la réduction des taux de propagation à ΔK donné est attribuable à la résistance à la décohésion et à la rupture des particules de HDPE. Étant donné que le SEBS permet d'augmenter l'adhésion des particules à la matrice, la propagation de la fissure en fatigue dans les mélanges PS/(SEBS/HDPE), ayant lieu par formation d'une DGB, est retardée et N_{DGB} s'en trouve donc augmenté. Il est intéressant de noter que le matériau testé dont la résistance en fatigue-propagation est la plus grande, soit le mélange 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE), montre également le N_{DGB} le plus élevé à ΔK donné. Ceci indique que la formation des DGB devient plus difficile lorsque la teneur en phase mineure (HDPE ou HDPE/SEBS) passe de 5 à 30%, expliquant ainsi la réduction correspondante des taux de propagation en fatigue.

Finalement, la taille des DGB dans le PS et dans les mélanges 85/15 et 70/30 PS/HDPE augmente d'un facteur moyen de 1.5 lorsque la fréquence passe de 20 Hz à 2 Hz (fig. 4.10), alors que dans le cas des mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE), elle ne varie pas significativement lorsque la fréquence varie. Ces résultats indiquent que la zone de craquelures dans la zone plastique associée à la formation des DGB non seulement n'augmente pas de taille quand la fréquence augmente, mais au contraire diminue de taille. Ces résultats sont incompatibles avec la thèse de l'échauffement cyclique, tout comme d'ailleurs les spectres viscoélastiques obtenus ainsi que les mesures de gain de température réalisées au cours d'essais de fatigue-propagation par spectrométrie

infrarouge et par insertion de thermocouples. Ces résultats sont toutefois en accord avec une augmentation de la déformation plastique par cycle de fatigue lorsque la fréquence diminue, c'est-à-dire lorsque le temps d'application de la charge par cycle augmente. De plus, N_{DGB} augmente d'un facteur moyen de 1.9 lorsque la fréquence augmente de 2 Hz à 20 Hz dans tous les matériaux testés (fig. 4.11), y compris les mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE). Ce facteur de 1.9 est comparable au facteur FSF de 2.2 obtenu précédemment (*cf.* paragr. 4.4.2 et sect. 6.3).

Ces résultats sont également en accord avec les mesures de densité de particules de HDPE sur la surface de rupture en fatigue-propagation dans les mélanges 95/5 PS/HDPE et 95/(0.5/4.5) PS/(SEBS/HDPE) présentées à la figure 3.20. En effet, la densité des particules de HDPE associée à la formation des DGB dans le mélange PS/HDPE diminue à mesure que la fréquence augmente. Encore une fois, cet effet est incompatible avec un effet d'échauffement cyclique. Le cas échéant, le nombre de décohésion et de rupture des particules de HDPE dans la zone de craquelures formée dans la zone plastique devrait augmenter en importance lorsque la fréquence augmente puisque la déformation plastique de la matrice est facilitée localement, soit le contraire des résultats obtenus. De plus, comme la densité de particules de HDPE sur la surface de rupture augmente avec ΔK, ce paramètre semble effectivement être associé aux conditions mécaniques de sollicitation de la zone plastique. Comme les chapitres 3 et 4 le démontrent, l'effet positif de fréquence sur le taux de propagation en fatigue est associé à un effet de temps d'application de la charge (inverse de la fréquence) produisant un effet non négligeable, voire important, de fluage à basse fréquence. De plus, la température d'essai normalisée du PS pur et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) étant nettement supérieure à 0.5 ($T_{essai}/T_g \approx 0.8$), un effet de fluage non négligeable est à prévoir (Meyers et Chawla, 1984). Ceci suggère donc que l'effet de fréquence est essentiellement relié au temps de maintien de la charge par cycle. À

fréquence croissante, ce temps est décroissant, ce qui défavorise l'initiation des microvides lors de la formation des DGB et, par le fait même, ralentit la propagation discontinue de la fissure en fatigue.

De plus, les observations fractographiques en fatigue-propagation comme en chargement monotone croissant (chap. 3, 4 et 5) indiquent que la fissure se propage, lors de la coalescence des microvides, par rupture des fibrilles à l'interface craquelure-matrice, comme l'ont observée Kramer et Berger (1990). Or, une des étapes de formation des craquelures en fatigue à amplitude de contrainte imposée (Mills, Kramer et Brown, 1985; Sauer et Chen, 1983) et en traction (Hoare et Hull, 1972; Kambour et Kopps, 1974) est contrôlée par l'écoulement de la zone active à l'interface craquelure-matrice à contrainte constante (*cf.* fig. 1.3, étape 1-2). Or l'importance de cet écoulement dépend de la fréquence d'essai ou du taux de déformation imposé. À mesure que la fréquence diminue, l'importance de cet écoulement augmente, car le temps alloué à la déformation des fibrilles augmente. Ces observations appuient l'hypothèse que l'effet de fréquence en fatigue-propagation est causé par un effet du temps de maintien de la charge sur la craquelure, c'est-à-dire un effet de fluage

6.5 Ténacité du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE)

Des essais de ténacité K_Q, selon la norme ASTM E-399, ont été réalisés sur le PS et les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE). L'addition de HDPE dans la matrice de PS entraîne une réduction de la ténacité par rapport à celle du PS seul (fig. 5.4), en accord avec l'effet des particules de HDPE qui agissent comme concentreurs de contrainte dans la matrice de PS, contribuant ainsi à réduire la contrainte de craquelure R_c (*cf.* paragr. 1.1.1). Étant donné que la morphologie de la phase mineure (tableau 5.1) ne respecte pas les critères morphologiques énoncés (Argon et Cohen, 1990; Argon, Cohen, Gebizlioghi et

Schwier, 1983; Bucknall, 1977; *ibid.*, 1978; Dagli, Argon et Cohen, 1995; Hobbs, 1986; Matsuo, Wang et Kwei, 1972; Sauer, Trent et Chen, 1995; Wu, 1985) pour obtenir un effet de craquelures multiples responsable de l'augmentation de la ténacité dans les mélanges-chocs (*cf.* paragr. 1.1.1), les craquelures individuelles n'interagissent pas les unes avec les autres de façon à obtenir une initiation/terminaison optimale des craquelures menant à une augmentation importante du nombre de craquelures initiées ainsi que de l'énergie mécanique absorbée. Ces critères sont notamment une taille minimale de domaines de phase mineure de 1 à 2 μm et un rapport maximum entre la séparation moyenne des particules et leur diamètre moyen l/d de 1.45. Par conséquent, la ténacité diminue lorsque la teneur en HDPE augmente. Cependant, une certaine augmentation de la ténacité est observée dans les mélanges PS/HDPE lorsque le SEBS est ajouté au HDPE (fig. 5.4). Cette augmentation de la ténacité en présence de SEBS confirme l'augmentation de l'adhésion particule-matrice mentionnée aux chapitres 2, 3 et 4. Néanmoins, cette augmentation n'est pas suffisante pour obtenir un comportement comparable aux mélanges-chocs classiques comme le HIPS. Comme le démontre Wu (1985), une augmentation de la cohésion particule-matrice peut contribuer à augmenter la ténacité d'un mélange sans toutefois permettre de rendre son comportement tenace. La morphologie de la phase mineure (d_{moy} et rapport l/d, *cf.* sect. 1.1) demeure le paramètre principal déterminant le comportement d'un mélange. La ténacité du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) est également supérieure lorsque la direction d'application de la charge est parallèle à l'orientation des macromolécules de la matrice de PS et des particules de HDPE.

La surface de rupture finale du PS ainsi que des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) a été observée. La rupture finale du PS après une préfissuration en fatigue présente des bandes (en anglais: *hackle bands*) formées par une succession de zones de craquelures

multiples formées en avant du front de fissure (Hertzberg, 1976). Une observation à plus fort grossissement de la rupture finale du PS (fig. 3.15 et 5.6) montre l'aspect de rupture en "îlots" fréquemment rencontré dans les polymères vitreux comme le PS. Comme le montre le modèle de Hull (1975) pour la propagation de fissure dans les polymères se déformant par craquelures en chargement monotone croissant (fig. I.9), ce type de surface est causé par une propagation de fissure à travers une craquelure en alternant d'une interface craquelure-matrice à l'autre selon le réseau de microvides séparé par des fibrilles.

Ce type de surface en "îlots" présente deux zones (fig. 3.15 et 5.6). La première zone comporte des îlots dont la taille varie peu dans la direction de la propagation. La longueur des fibrilles délimitant le périmètre des îlots est relativement importante, ce qui donne l'impression que les deux surfaces de rupture sont près l'une de l'autre. Une observation attentive au moyen de paires stéréofractographiques indique cependant que le reste de la surface de rupture, soit l'intérieur des îlots entre les fibrilles, correspondant à l'interface craquelure-matrice, est relativement éloigné. La deuxième zone présente des îlots dont la taille diminue rapidement dans la direction de propagation de la fissure. De plus, la distance entre les deux surfaces de rupture diminue également rapidement dans cette deuxième zone. Ces observations indiquent que le profil de la surface de rupture en bandes avec îlots est en accord avec celui des DGB présenté au chapitre 3. Il est également en accord avec le profil de déformation, dans la direction normale au plan de fissuration, selon la direction de propagation observé par Döll et Könczöl (1990), Schinker, Könczöl et Döll (1984), Lauterwasser et Kramer (1979) et Kramer (1983). Ces observations correspondent à la zone B et la zone C du modèle de Hull (*cf.* paragr. I.5.3). La zone A, soit la zone miroir formée par la propagation de la fissure à faible vitesse dans la *midrib* de la craquelure, n'est cependant pas observée dans le PS à la suite d'une fissuration en fatigue. Il semble probable que le facteur d'intensité de contrainte associé au faible rayon

du fond de la fissure de fatigue ainsi que la vitesse de la fissure juste avant la rupture finale soient trop élevés pour permettre la formation de ce premier mode de rupture (modèle de Hull, zone A; *cf.* paragr. I.5.3).

Quant à la rupture finale des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) (fig. 5.5 et 5.7), la fissure procède par initiations multiples aux particules de HDPE (*cf.* sect. 1.1). La portion de la surface de rupture dans la matrice montre néanmoins un aspect très lisse ainsi que la présence de fibrilles délimitant des îlots. Outre la présence de particules de HDPE, ce type de surface est très semblable à la surface de rupture finale observée dans le PS. La taille des îlots est cependant beaucoup plus faible dans les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE) que dans le PS et l'initiation de fissures multiples aux particules de HDPE dans le plan de propagation entraîne un profil de surface de rupture beaucoup plus plat et uniforme.

6.6 Fatigue-propagation et ténacité du PS et des mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE)

Les essais de ténacité ont été réalisés afin de comparer la résistance à la propagation d'une fissure en chargement cyclique (fatigue-propagation) à la résistance à la propagation d'une fissure en chargement monotone croissant (ténacité). Les résultats présentés au chapitre 5 démontrent qu'il n'existe pas de corrélation entre ces deux types de comportement, comme l'ont déjà rapporté Wyzgoski et Novak (1994) dans des mélanges-chocs à base de Nylon. En effet, l'incorporation de HDPE, avec ou sans l'addition de SEBS, à une matrice de PS ne permet pas d'obtenir une augmentation appréciable de la ténacité. Ceci provient probablement de la morphologie de la phase mineure de HDPE dont la microstructure (tableau 5.1) ne respecte pas les critères morphologiques identifiés pour obtenir un comportement tenace.

Par contre, l'incorporation de HDPE à la matrice de PS permet, même à une teneur en phase mineure de 5%, d'obtenir une réduction significative des taux de propagation en fatigue par rapport à ceux du PS pur. À faible ΔK, cette réduction des taux de propagation en fatigue peut atteindre dans le cas d'une teneur en phase mineure de 15% et 30% un facteur de réduction respectivement d'environ dix fois et vingt fois. De plus, cette réduction s'avère supérieure en présence de SEBS. Cependant, à mesure que ΔK augmente, la réduction des taux de propagation diminue vers des facteurs de un à deux pour les mélanges 85/15 PS/HDPE et 85/(1.5/13.5) PS/(SEBS/HDPE) et de six à sept pour le mélange 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE). Néanmoins, la durée de vie d'une pièce en service étant généralement déterminée par les taux de propagation à faible ΔK (Hertzberg, 1976), le mélange 70/(3/27) PS/(SEBS/HDPE) devrait présenter une performance à long terme sous chargement cyclique nettement supérieure à celle du PS pur.

Finalement, bien qu'il ne semble pas exister de corrélation entre la résistance à la propagation d'une fissure en chargement cyclique (fatigue-propagation) et la résistance à la propagation d'une fissure en chargement monotone croissant (ténacité) pour les mélanges PS/HDPE et PS/(SEBS/HDPE), ces deux propriétés montrent une même dépendance à l'orientation de la matrice et de la phase mineure par rapport à la direction d'application de la charge, à la présence de SEBS, et à la composition et la morphologie des mélanges.

CONCLUSION

Cette dernière partie du travail présente une conclusion générale tirée des travaux réalisés sur les mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE. Pour une conclusion détaillée de chaque point d'intérêt, le lecteur devra se référé à la conclusion des articles présentés aux chapitres deux, trois, quatre et cinq ainsi qu'à la synthèse présentée au chapitre six.

L'objectif de ce travail était de présenter le comportement mécanique des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE, notamment en chargement monotone croissant et en fatigue, et de le relier à leurs caractéristiques morphologiques relatives à la matrice et à la phase mineure. La morphologie de ces mélanges est principalement déterminée par les conditions de mélange et de mise en forme ainsi que par leurs propriétés rhéologiques.

Comme le démontrent les quatre articles rédigés (chap. 2, 3, 4 et 5) ainsi que le chapitre de synthèse, le comportement mécanique des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE est fortement affecté, à une teneur en phase mineure donnée, par la microstructure du mélange, principalement déterminée par la morphologie du mélange, par l'orientation de la matrice et de la phase mineure et par la présence de SEBS utilisé comme compatibilisant. En outre, l'effet du SEBS est fortement affecté par les conditions de mélange et de mise en forme ainsi que par la composition du mélange. Bien que sa seule présence dans les mélanges PS/HDPE ne soit pas suffisante pour leur conférer un comportement tenace, le SEBS peut être considéré comme un compatibilisant efficace pour le système immiscible PS-HDPE.

Le comportement en traction et la ténacité des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE riches en PS moulés en injection ne sont cependant pas très intéressants. La faible performance de ces mélanges en chargement monotone croissant est attribuée à leur morphologie qui ne permet pas d'obtenir l'effet de formation de craquelures multiples

(initiation et terminaison optimales) dans la zone déformée nécessaire pour obtenir un comportement tenace dans les mélanges-chocs à matrice thermoplastique fragile. Cependant, la résistance à la propagation d'une fissure de fatigue dans ces mélanges s'avère nettement supérieure à celle obtenue dans le PS pur et ce, particulièrement en présence de SEBS. La morphologie des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE semble donc adéquate en chargement cyclique (fatigue-propagation). Par conséquent, le comportement mécanique de ces mélanges ainsi que du PS pur dépend fortement des conditions mécaniques d'essai. En outre, leur nature viscoélastique peut donner lieu, selon ces conditions, à un effet de fluage à température ambiante qui ne doit pas être négligé. C'est le cas notamment en fatigue-propagation.

De plus, les essais de fatigue-propagation, de traction et de ténacité ont montré que la résistance mécanique des mélanges est supérieure lorsque la direction d'application de la charge est parallèle à la direction d'injection, c'est-à-dire lorsque le plan de fissuration est perpendiculaire à la direction d'injection. Bien que leur comportement en chargement monotone croissant et en chargement cyclique soit influencé par les mêmes paramètres, soit la composition des mélanges, leur morphologie, leur orientation par rapport à la direction d'application de la charge, la présence d'un compatibilisant et les conditions mécaniques d'essai, les résultats de ce travail montrent que leur performance mécanique dans un mode de sollicitation ne peut être déduite à partir de leur performance dans l'autre mode.

Il serait intéressant pour poursuivre ce travail d'étudier le comportement en fatigue-initiation des mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE car ce dernier reste à toutes fins pratiques inexploré. L'observation de l'évolution des boucles σ–ε ainsi que de la fissuration selon le nombre de cycles de fatigue appliqués à des lames minces de mélange semble être prometteuse, particulièrement si la déformation et la rupture dans la zone de craquelures des

lames minces peuvent être observées en temps réel au microscope électronique. De plus, il est impératif qu'une technique de détection du SEBS dans les mélanges PS/SEBS/HDPE soit développée afin d'optimiser la procédure de compatibilisation et d'en permettre l'identification et la modélisation des différents aspects, notamment au niveau de l'architecture et de la disposition stérique des copolymères utilisés comme compatibilisant. Finalement, les résultats de ce travail montrent que les mélanges PS/HDPE et PS/SEBS/HDPE peuvent montrer des propriétés intéressantes dans les conditions d'utilisation adéquates. Une optimisation de la morphologie de ces mélanges ainsi que de leur compatibilisation devrait donc être entreprise afin d'obtenir des performances intéressantes en chargement monotone croissant et en fatigue.

LISTE DES RÉFÉRENCES

APPLEBY, T., CSER, F., MOAD, G., RIZZARO, E. et STAVROPOULOS, C. (1994). Compatibilization of polystyrene-polyolefin blends. Polymer Bulletin, 32, 479-485.

ARAD, S., RADON, J.C. et CULVER, L.E. (1971). Fatigue crack propagation in poly(methyl methacrylate); the effect of the mean value of stress intensity factor. Journal of Mechanical Engineering Science, 13, 75-81.

ARGON, A.S. et COHEN, R.E. (1990). Crazing and toughness of block copolymers and blends. Advances in Polymer Science, 91/92, 301-351.

ARGON, A.S. et HANNOOSH, J.G. (1977). Initiation of crazes in polystyrene. Philosophical Magazine, 36, 1195-1216.

ARGON, A.S., COHEN, R.E., GEBIZLIOGLU, O.S. et SCHWIER, C.E. (1984). Crazing in block copolymers and blends. Advances in Polymer Science, 52/53, 275-334.

ATTERMO, R. et ÖSTBERG, G. (1971). Measurements of the temperature rise ahead of a fatigue crack. International Journal of Fracture Mechanics, 7, 122-124.

AZIMI, H.R., PEARSON, R.A. et HERTZBERG, R.W. (1994). Effect of rubber particle-plastic zone interactions of fatigue crack propagation behaviour of rubber-modified epoxy polymers. Journal of Materials Science Letters, 13, 1460-1464.

AZIMI, H.R., PEARSON, R.A. et HERTZBERG, R.W. (1996). Fatigue of rubber-modified epoxies: effect of particle size and volume fraction. Journal of Materials Science, 31, 3777-3789.

BARENTSEN, W.M. et HEIKENS, D. (1973). Mechanical properties of polystyrene/low density polyethylene blends. Polymer, 14, 579-583.

BEAHAN, P., BEVIS, M. et HULL, D. (1973). Electron microscopy studies of fracture processes in amorphous thermoplastics. Polymer, 14, 96-102.

BEAHAN, P., BEVIS, M. et HULL, D. (1975). Fracture processes in polystyrene. Proceedings of the Royal Society of London. Series A (Mathematical and Physical Sciences), 343, 525-535.

BEARDMORE, P. et RABINOWITZ, S. (1974). Cyclic deformation and fracture in polymers. Applied Polymer Symposia, 24, 25-29.

BERG, C.A. (1970). Inelastic behavior of Solids. 4th Colloquium of Battelle Institute of Materials Science (M. F. Kanninen, éditeur), Columbus & Atwood Lake (15-19 septembre 1969), 171-210.

BORDUAS, H.F., CULVER, L.E. et BURNS, D.J. (1968). Fracture-mechanics analysis of fatigue-crack propagation in poly(methyl methacrylate). Journal of Strain Analysis, 3, 193-199.

BORGGREVE, R.J.M., GAYMANS, R.J., SHUIJER, J. et INGENHOUSZ, J.F. (1987). Brittle-tough transition in Nylon-rubber blends: Effect of rubber concentration and particle size. Polymer, 28, 1489-1496.

BOTSIS, J. et GREGORY, B.L. (1989). Craze dissemination during fatigue fracture in polystyrene. Polymer Engineering and Science, 29, 1592-1597.

BOTSIS, J., CHUDNOVSKY, A. et MOET, A. (1987). Fatigue crack layer propagation in polystyrene - Part I: Experimental observations. International Journal of Fracture, 33, 263-276.

BOTSIS, J., CHUDNOVSKY, A. et MOET, A. (1987*bis*). Fatigue crack layer propagation in polystyrene - Part II: Analysis. International Journal of Fracture, 33, 277-284.

BOUSMINA M., BATAILLE, P., SAPIEHA, S. et SCHREIBER, H.P. (1994). Adhesion enhancement in polystyrene/polyethylene blends by corona treatment and triblock copolymer addition. Composite Interfaces, 29, 171-186.

BRADY, I.E. et YEH, G.S.Y. (1973). Similarity between craze morphology and shear-band morphology in polystyrene. Journal of Materials Science, 8, 1083-1094.

BRAHIMI, B., AIT-KADI, A., AJJI, A. et FAYT, R. (1991). Effect of diblock copolymers on dynamic mechanical properties of polyethylene/polystyrene blends. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 29, 945-961.

BRANDRUP, J. et IMMERGUT, E.H. (1989). Polymer handbook (3e édition), J. Wiley & Sons, New-York.

BRAUER, P. et MÜLLER, F.H. (1954). Temperature elevation in the zone of flow during cold drawing (of polymers). Kolloid Zeitschrift, 135, 65-67.

BRIGHT, P.F. et DARLINGTON, M.W. (1981). Factors influencing fibre orientation and mechanical properties in fibre reinforced thermoplastics injection mouldings. Plastics and Rubber Processing and Applications, 1, 139-147.

BROEK, D. (1982). Elementary Engineering Fracture Mechanics (3e édition), Martinus Nijhoff Publications, La Haye, 469 pages.

BROWN, H.R. (1991). A molecular interpretation of the toughness of glassy polymers. Macromolecules, 24, 2752-2756.

BROWN, H.R., KRAMER, E.J. et BUBECK, R.A. (1987). Studies of craze fibril deformation during fatigue in polystyrene. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 25, 1765-1778.

BROWN, H.R., KRAMER, E.J. et BUBECK, R.A. (1988). Effect of deformation fibril ratio on fibril deformation in fatigue of polystyrene. Journal of Materials Science, 23, 248-252.

BROWN, N. et WARD, I.M. (1968). Load drop at the upper yield point of a polymer. Journal of Polymer Science: Part A-2: Polymer Physics Edition, 6, 607-620.

BUCKNALL, C.B. (1977). Toughened plastics, Applied Science Publishers (L. Holliday et A. Kelly, éditeurs), Londres, 359 pages.

BUCKNALL, C.B. (1978). Fracture and failure of multiphase polymers and polymer composites. Advances in Polymer Science, 27, 121-148.

BUCKNALL, C.B. et DUMPLETON, P. (1985). Fatigue crack growth in polyethylene. Polymer Engineering and Science, 25, 313-317.

BUCKNALL, C.B. et DUMPLETON, P. (1987). Effects of loading history on fatigue crack growth in high density polyethylene and toughened poly(methyl methacrylate). Polymer Engineering and Science, 27, 110-115.

BUCKNALL, C.B. et MARCHETTI, A. (1983). Kinetics and mechanics of fatigue damage in rubber-toughened poly(methyl methacrylate) (RTPMMA). Journal of Applied Polymer Science, 28, 2689-2700.

BUCKNALL, C.B. et STEVENS, W.W. (1980). Rubber toughening in plastics: Part 5: Fatigue damage mechanisms in ABS and HIPS. Journal of Materials Science, 15, 2950-2958.

BUCKNALL, C.B., CLAYTON, D. et KEAST, W.E. (1972). Rubber-toughening of plastics. II. Creep mechanisms in HIPS/PPO blends. Journal of Materials Science, 7, 1443-1453.

BUREAU, M.N., EL KADI, H., DENAULT, J. et DICKSON, J.I. (1997). Injection and compression molding of polystyrene/high density polyethylene blends - Phase morphology and tensile behavior. Polymer Engineering and Science, 37, 377-390.

CHEN, C.C. et WHITE, J.L. (1993). Compatibilizing agents in polymer blends: interfacial tension, phase morphology and mechanical properties. Polymer Engineering and Science, 33, 923-930.

CHEN, C.C., CHHEDA, N. et SAUER, J.A. (1981). Craze and fatigue resistance of glassy polymers. Journal of Macromolecular Science: Physics, B19, 565-588.

CHUDNOVSKY, A. et MOET, A. (1982). On the law of fatigue crack layer propagation in polymers. Polymer Engineering and Science, 22, 922-927.

CHUDNOVSKY, A., MOET, A., BANKERT, R.J. et TAKEMORI, M.T. (1983). Effect of damage dissemination on crack propagation in polystyrene. Journal of Materials Science, 54, 5562-5567.

CRIST, B. et NESARIKAR, A.R. (1995). Coarsening in polyethylene - Copolymer blends. Macromolecules, 28, 890-896.

CULVER, L.E. et BURNS, D.J. (1968). J. Strain Anal., 3, 193.

DAGLI, D., ARGON, A.S. et COHEN, R.E. (1995). Particle-size effect in craze plasticity of high-impact polystyrene. Polymer, 36, 2173-2180.

DeGENNES, P.G. (1984). Partially connected systems. Percolation, Localization, and Superconductivity, A. M. Goldman et S. A. Wolf, Plenum Press, New York, 83-94.

DENAULT, J. et VU-KHANH, T. (1988). Role of morphology and coupling agent in fracture performance of glass-filled polypropylene. Polymer Composites, 9, 360-367.

DETTENMAIER, M. (1983). Intrinsic crazes in polycarbonate: Phenomenology and molecular interpretation of a new phenomenon. Advances in Polymer Science, 52/53, 57-104.

DETTENMAIER, M. et KAUSCH, H.H. (1980). New type of crazes in oriented polycarbonate. Polymer, 21, 1232-1234.

DÖLL, W. (1983). Optical interference measurements and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones. Advances in Polymer Science, 52/53, 105-168.

DÖLL, W. et KÖNCZÖL, L. (1990). Micromechanics of fracture: Optical interferometry of crack tip craze zones. Advances in Polymer Science, 91/92, 137-214.

DÖLL, W., KÖNCZÖL, L. et SCHINKER, M.G. (1983). Size and mechanical properties of craze zones at propagating crack tips in poly(methyl methacrylate) during fatigue loading. Polymer, 24, 1213-1219.

DOMPAS, D. et GROENINCKX, G. (1994). Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 1. A criterion for internal cavitation. Polymer, 35, 4743-4749.

DOMPAS, D., GROENINCKX, G., ISOGAWA, M., HASEGAWA, T. et KADOKURA, M. (1994). Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 3. Impact mechanical behaviour of poly(vinyl chloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene graft copolymer blends. Polymer, 35, 4760-4765.

DONALD A.M., KRAMER, E.J. et BUBECK, R.A. (1982). The entanglement network and craze micromechanics in glassy polymers. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 20, 1129-1141.

DONALD, A.M. et KRAMER, E.J. (1981). Micromechanisms and kinetics of deformation zones at crack tips in polycarbonate. Journal of Materials Science, 16, 2977-2987.

DONALD, A.M. et KRAMER, E.J. (1982). Craze initiation and growth in high-impact polystyrene. Journal of Applied Polymer Science, 27, 3729-3741.

DONALD, A.M. et KRAMER, E.J. (1982*bis*). The competition between shear deformation and crazing in glassy polymers. Journal of Materials Science, 17, 1871-1879.

DOYLE, M.J. (1982). Fracture of crazes by the propagation of interfacial stress waves. Journal of Materials Science, 17, 204-210.

DUGDALE, D.S. (1960). Yielding of steel sheets containing slits. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 8, 100-104.

EL KADI (1994). Résultats non publiés.

EL KADI, H., DENAULT, J., TAPIN, D., CHAMPAGNE, M.F., UTRACKI, L.A. et DUMOULIN, M.M. (1995). Processing of PE/PS blends: 1. Compression molding; A preliminary study. ANTEC 95, SPE, Boston (7-11 mai), 3143-3148.

ELBER, W. (1971). The significance of fatigue crack closure. Damage Tolerance in Aircraft Structures, ASTM STP 486, 230-242.

ELEMANS, P.H.M., JANSSEN, J.M.H. et MEIJER, H.E.H. (1990). The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: the breaking thread method. Journal of Rheology, 34, 1311-1325.

ELINCK, J.P., BAUWENS, J.C. et HOMÈS, G. (1971). Fatigue crack growth in poly(vinyl chloride). International Journal of Fracture Mechanics, 7, 277-287.

FAULKNER, P.G. et ATKINSON, J.E. (1971). Crack initiation in PVC (polyvinyl chloride) for subsequent linear elastic fracture mechanics analysis. Journal of Applied Polymer Science, 15, 209-212.

FAVIS, B.D. (1991). Polymer alloys and blends: Recent advances. Canadian Journal of Chemical Engineering, 69, 619-625.

FAYT, R. et TEYSSIÉ, PH. (1990). Molecular design of multicomponent polymer systems. XVIII. Emulsification of high-impact polystyrene and low density polyethylene blends into high-impact alloys. Polymer Engineering and Science, 30, 937-943.

FAYT, R., JÉRÔME, R. et TEYSSIÉ, PH. (1981). Molecular design of multicomponent polymer systems. I. Emulsifying effect of poly(hydrogenated butadiene-*b*-styrene) copolymers in LDPE/PS blends. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 19, 79-84.

FAYT, R., JÉRÔME, R. et TEYSSIÉ, PH. (1981*bis*). Molecular design of multicomponent polymer systems. I. Emulsifying effect of poly(hydrogenated butadiene-*b*-styrene) copolymers in high density polyethylene/polystyrene blends. Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 19, 1269-1272.

FAYT, R., JÉRÔME, R. et TEYSSIÉ, PH. (1982). Molecular design of multicomponent polymer systems. III. Comparative behavior of pure and tapered block copolymers in emulsification of blends of low density polyethylene and polystyrene. Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 20, 2209-2217.

FAYT, R., JÉRÔME, R. et TEYSSIÉ, PH. (1986). Molecular design of multicomponent polymer systems. XII. Direct observation of the location of a block copolymer in low density polyethylene-polystyrene blends. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 24, 25-28.

FAYT, R., JÉRÔME, R. et TEYSSIÉ, PH. (1987). Characterization and control of interfaces in emulsified incompatible polymer lends. Polymer Engineering and Science, 27, 328-334.

FAYT, R., JÉRÔME, R. et TEYSSIÉ, PH. (1989). Molecular design of multicomponent polymer systems. XIV. Control of the tensile mechanical properties of polyethylene-polystyrene blends by block copolymers (poly(hydrogenated butadiene-*b*-styrene) copolymers). Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 27, 775-793.

FELTNER, C.E. (1967). Cycle-dependent fracture of poly(methyl methacrylate). Journal of Applied Physics, 38, 3576-3584.

FERRY, J.D. (1980). Viscoelastic properties of polymers (3e édition), J. Wiley & Sons, New-York, 640 pages.

FRIEDRICH, K. (1983). Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics. Advances in Polymer Science, 52/53, 225-274.

FRIEDRICH, K. et KARSCH, U.A. (1981). Influence of molecular weight on crazing and fracture in polypropylene. Proceedings of the 27th International Symposium on Macromolecules, 2, 1035-1039.

GASKELL, D.R. (1981). Introduction to metallurgical thermodynamics (2e édition), McGraw-Hill, New-York, 611 pages.

GHIAM, F. et WHITE, J.L. (1991). Phase morphology of injection-molded blends of Nylon-6 and polyethylene and comparison with compression molding. Polymer Engineering and Science, 31, 76-83.

GLEITER, H., HORNBOGEN, E. et PETERMANN, J. (1972). Fracture and fiber formation of polyethylene crystals. Proceedings of the 7th Battelle Institute of Materials Science Colloquium, Plenum Press, New York (11-16 septembre), 149-169.

GOODIER, N.J. (1933). Concentration of stress around spherical and cylindrical inclusions and flaws. American Society of Mechanical Engineers - Transactions, 55, 39-44.

GOODIER, N.J. et FIELD, F.A. (1963). Plastic energy dissipation in crack propagation. Fracture of Solids, J. Wiley & Sons (D.C. Drucker et J.J. Gilman, éditeurs), 103-118.

GROENINCKX, G., DOMPAS, D., HASEGAWA, T., ISOGAWA, M. et KADOKURA, M. (1995). Rubber-modified pseudo-ductile thermoplastic polymers: rubber cavitation and impact mechanical performance. Polyblends 95, SPE Retec on Polymer Alloys and Blends, IMI/CNRC, Boucherville (19-20 octobre), 450-457.

HAHN, M.T., HERTZBERG, R.W., MANSON, J.A. et SPERLING, L.H. (1986). The influence of temperature and absorbed water on the fatigue crack propagation in Nylon-6,6. Polymer, 27, 1885-1888.

HARRIS, J.S. et WARD, I.M. (1973). Fatigue crack propagation in vinyl urethane polymers. Journal of Materials Science, 8, 1655-1665.

HAWARD, R. (1973). Physics of glassy polymers, Applied Science Publishers, Barking (U.K.), 620 pages.

HAWARD, R., MURPHY, B.M. et WHITE, E.C.T. (1971). Relationship between compressive yield and tensile behavior in glassy thermoplastics. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Physics, 9, 801-814.

HEIKENS, D. et BARENTSEN, W.M. (1977). Particle dimensions in polystyrene/polyethylene blends as a function of their melt viscosity and of the concentration of added graft copolymer. Polymer, 18, 69-72.

HEIKENS, D., HOEN, N., BARENTSEN, W., PIET, P. et LADAN, H. (1978). Mechanical properties and morphology of copolymer modified polymer blends. Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 62, 309-341.

HENKEE, C.S et KRAMER, E.J. (1984). Crazing and shear deformation in crosslinked polystyrene. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 22, 721-737.

HENKEE, C.S et KRAMER, E.J. (1986). Loss of entanglement density during crazing. Journal of Materials Science, 21, 1398-1404.

HERTZBERG, R.W (1976). Deformation and fracture mechanics of engineering materials, J. Wiley & Sons, New York, 605 pages.

HERTZBERG, R.W et MANSON, J.A. (1973). Micromechanisms of fatigue-crack advance in PVC. Journal of Materials Science, 8, 1554-1558.

HERTZBERG, R.W et MANSON, J.A. (1980). Fatigue of engineering plastics, Academic Press, Londres, 295 pages.

HERTZBERG, R.W., MANSON, J.A. et SKIBO, M.D. (1975). Frequency sensitivity of fatigue processes in polymeric solids. Polymer Engineering and Science, 15, 252-260.

HERTZBERG, R.W., MANSON, J.A. et SKIBO, M.D. (1978). Correlation between fatigue fracture properties and viscoelastic damping response in engineering plastics. Polymer Letters, 19, 358-359.

HERTZBERG, R.W., MANSON, J.A. et WU, W.C. (1973). Structure of polymers and fatigue crack propagation. ASTM STP 536, 391-403.

HERTZBERG, R.W., SKIBO, M.D. et MANSON, J.A. (1979). Fatigue fracture micromechanisms in engineering plastics. Fatigue mechanisms, ASTM STP 675, 471-500.

HERTZBERG, R.W., SKIBO, M.D. et MANSON, J.A. (1980). Fatigue crack propagation in Nylon66 blends. Fracture mechanics, ASTM STP 700, 49-69.

HOARE, J. et HULL, D. (1972). Craze yielding and stress-strain characteristics of crazes polystyrene. Philosophical Magazine, 26, 443-455.

HOBBS, S.Y. (1986). The effect of rubber particle size on the impact properties on high impact polystyrene (HIPS) blends. Polymer Engineering and Science, 26, 74-81.

HOBBS, S.Y. et DEKKERS, M.E.J. (1989). Deformation mechanisms in toughened poly(phenylene oxide)-polyamide blends. Journal of Materials Science, 24, 1316-1322.

HORNBOGEN, E. et FRIEDRICH, K. (1980). On the use of partial properties to interpret the bulk crack propagation behavior of coarse two-phase materials. Journal of Materials Science, 15, 2175-2182.

HRISTOV, H.A., YEE, A.J. et GIDLEY, D.W. (1994). Fatigue craze initiation in polycarbonate: Study by transmission electron microscopy. Polymer, 35, 3604-3611.

HRISTOV, H.A., YEE, A.J., XIE, L. et GIDLEY, D.W. (1994). Fatigue craze initiation in polycarbonate: Study by small-angle X-ray scattering. Polymer, 35, 4287-4292.

HUI, C.Y. et KRAMER, E.J. (1995). Molecular weight dependence of the fracture toughness of glassy polymers arising from crack propagation through a craze. Polymer Engineering and Science, 35, 419-425.

HULL, D. (1970). Effect of crazes on the propagation of cracks in polystyrene. Journal of Materials Science, 5, 357-363.

HULL, D. (1975). Polymeric materials. ASM, Metals Park (OH), 487 pages.

HUR, T., MANSON, J.A., HERTZBERG, R.W. et SPERLING, L.H. (1990). Fatigue behavior of acrylic interpenetrating polymer networks II. Journal of Applied Polymer Science, 39, 1933-1947.

HWANG, J.-F., MANSON, J.A., HERTZBERG, R.W., MILLER, G.A. et SPERLING, L.H. (1989). Fatigue crack propagation of rubber-toughened epoxies. Polymer Engineering and Science, 19, 1477-1487.

ILLERS, K.-H. (1961). Untersuhung der Molekülbewegungenin Polystyrol und Poly-p-Halogenstyrolen. Zeitschrift für Elektrochemic, 65, 679-686.

ISHAI, O. et COHEN, C.J. (1968). Effect of fillers and voids on compressive yield of epoxy composites. Journal of Composite Materials, 2, 302-315.

KAMAL, M.R., SAHTO, M.A. et UTRACKI, L.A. (1983). Mechanical properties of injection molded blends of poly(ethylene-terephthalate) and poly(amide-6,6). Polymer Engineering and Science, 23, 637-641.

KAMAL, M.R., SONG, L. et SINGH, P. (1986). Measurement of fiber and matrix orientations in fiber reinforced composites. Polymer Composites, 7, 323-329.

KAMBOUR, R.P. (1973). A review of crazing and fracture in thermoplastics. Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews, 7, 1-154.

KAMBOUR, R.P. et KOPP, P.W. (1974). Report No. 67-C-374, General Electric, USA.

KASAKEVICH, M.L., MOET, A. et CHUDNOVSKY, A. (1990). A crack layer approach to fatigue crack propagation in high density polyethylene. Journal of Applied Polymer Science, 39, 395-413.

KAUSCH, H.H. (1987). Polymer Fracture (2e édition), Springer-Verlag, Berlin, 456 pages.

KIM, S.L., SKIBO, M.D., MANSON, J.A. et HERTZBERG, R.W. (1977). Fatigue crack propagation in poly(methyl methacrylate): Effect of molecular weight and internal plasticization. Polymer Engineering and Science, 17, 194-203.

KINLOCH, A.J. et YOUNG, R.J. (1983). Fracture behaviour of polymers, Applied Science Publishers, Londres, 496 pages.

KINLOCK, A.J., GILBERT, D.G. et SHAW, S.J. (1986). A mechanism for ductile crack growth in epoxy polymers. Journal of Materials Science, 21, 1051-1056.

KITAGAWA, M. (1975). Fatigue crack growth in high polymeric solids. Bulletin of the Japan Society of Mechanical Engineers, 18, 240-246.

KÖNCZÖL, L., SCHINKER, M.G. et DÖLL, W. (1984). Interference optical measurements during continuous and discontinuous crack propagation in fatigue loaded polymers. Journal of Materials Science, 19, 1605-1615.

KOSTER, C., ALTSTÄDT, V., KAUSCH, H.H. et CANTWELL, W.J. (1995). Split rate fatigue propagation in polymer blends. Polymer Bulletin, 34, 243-248.

KRAMER, E.J. (1983). Microscopic and molecular fundamentals of crazing. Advances in Polymer Science, 52/53, 1-56.

KRAMER, E.J. et BERGER, L.L. (1990). Craze growth and fracture. Advances in Polymer Science, 91/92, 1-68.

KUROBE, T. et WAKASHIMA, H. (1972). On the propagation of fatigue crack in polymers. Journal of the Society of Materials Science Japan, 21, 800-806.

KUSENKO, V.S. et TAMUZS, V.P. (1981). Fracture Micromechanics of Polymer Materials, Martinus Nijhoff, Boston.

LAIRD, C. et SMITH, C.G. (1962). Crack propagation in high stress fatigue. Philosophical Magazine, 1, 847-857

LANKFORD, J. (1982). The growth of small fatigue cracks in 7075-T6 aluminum. Fatigue of Engineering Materials and Structure, 5, 233-248.

LAUTERWASSER, B.D. et KRAMER, E.J. (1979). Microscopic mechanisms and mechanics of craze growth and fracture. Philosophical Magazine - A. Physics of Condensed Matter, Defects and Mechanical Properties, 39, 469-495.

LAZURKIN, Y.S. (1958). Cold-drawing of glass-like and crystalline polymers. Journal of Polymer Science, 30, 595-604.

LAZZERI, A. et BUCKNALL, C.B. (1993). Dilatational bands in rubber-toughened polymer. Journal of Materials Science, 28, 6799-6808.

LI, J.C.M. (1984). Behavior and properties of shear bands. Polymer Engineering and Science, 24, 750-760.

LI, J.C.M., HRISTOV, H.A., YEE, A.F. et GIDLEY, D.W. (1995). Influence of cyclic fatigue on the mechanical properties of amorphous polycarbonate. Polymer, 36, 759-765.

LIFSHITZ, I.M. et SLYOZOV, V.V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. Journal of Physical and Chemical Solids, 19, 35-50.

LINDSEY, C.R., PAUL, D.R. et BARLOW, J.W. (1981). Mechanical properties of HDPE-PS-SEBS blends. Journal of Applied Polymer Science, 26, 1-8.

LIU, L.B., YEE, A.F. ET GIDLEY, D.W. (1992). Effect of cyclic stress on enthalpy relaxation in polycarbonate. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 30, 221-230.

MAI, Y.W. et WILLIAMS, J.G. (1979). Temperature and environmental effects on the fatigue fracture in polystyrene. Journal of Materials Science, 14, 1933-1944.

MANSON, J.A. et HERTZBERG, R.W (1973). Fatigue failure in polymers. CRC Critical Reviews in Macromolecular Science, 1, 433-500.

MANSON, J.A., HERTZBERG, R.W, CARLING, M.J., HAHN, M.T., HWANG, J., TURKANIS, J. et ATTALLA, G. (1985). Fatigue in rubber-modified plastics. Proceedings of the International Conference Toughening of Plastics II, London (2-4 juillet), 1-11.

MANSON, J.A., HERTZBERG, R.W., KIM, S.L. et SKIBO, M.D. (1975). The ß transition and frequency sensitivity in fatigue crack propagation of polymers. Polymer Letters, 16, 850-851.

MATOS, M., LOMELLINI, P. et FAVIS, B.D. (1994). Influence of some molecular parameters of the interfacial modifier on the emulsification of polystyrene/ethylene-propylene rubber blends. ANTEC 94, SPE, San Francisco (1-5 mai), 1517-1521.

MATSUMOTO, D.S. et TAKEMORI, M.T. (1983). Observation of an epsilon crack tip plastic zone during discontinuous fatigue crack growth in polysulphone. Polymer Communications, 24, 41-44.

MATSUMOTO, D.S. et TAKEMORI, M.T. (1985). Shear and craze development in the fatigue of ductile amorphous polymers. Journal of Materials Science, 20, 873-880.

MATSUO, M., WANG, T.T. et KWEI, T.K. (1972). Crazing of polystyrene containing two rubber balls: A model for ABS plastics. Journal of Polymer Science: Part A-2, 10, 1085-1095.

MAXWELL, MA. et YEE, A.F. (1981). The effect of strain rate on the toughening mechanisms of rubber-modified plastics. Polymer Engineering and Science, 21, 205-211.

McEVILY, A.J., BOETTNER, R.C. et JOHNSTON, T.L. (1964). On the formation and growth of fatigue cracks in polymers. Fatigue - An interdisciplinary approach, 10th Sagamore Army Materials Research Conference (J.J. Burke, N.L. Reed et V. Weiss, éditeurs), Syracuse University Press, Raquette Lake (13-16 août), 95-103.

MEKHILEF, N., FAVIS, B.D. et CARREAU, P.J. (1997). Morphological stability, interfacial tension, and dual-phase continuity in polystyrene-polyethylene blends. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 35, 293-308.

MEYERS, M.A. et CHAWLA, K.K. (1984). Mechanical metallurgy: Principles and applications, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 761 pages.

MILLER, K.J. (1982). The short crack problem. Fatigue of Engineering Materials and Structures, 5, 223-232.

MILLS, P.J. et WALKER, N. (1976). Craze growth and crack growth in poly(vinyl chloride) under monotonic and fatigue loading. Polymer, 17, 335-344.

MILLS, P.J., KRAMER, E.J. et BROWN, H.R. (1985). Real time small angle X-ray scattering from polystyrene crazes during fatigue. Journal of Materials Science, 20, 4413-4420.

MIRABELLA, F.M. Jr. (1994). Phase separation and the kinetics of phase coarsening in commercial impact polypropylene copolymers. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 32, 1205-1216.

MIRABELLA, F.M. Jr. et BARLEY, J.S. (1994). Ostwald Ripening in an immiscible hydrogenated polybutadiene and high-density polyethylene blend. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 32, 2187-2195.

MISAKI, T. et KISHI, J. (1978). Effect of notches and glass fiber reinforcement on fatigue behavior of polycarbonate. Journal of Applied Polymer Science, 22, 2063-2067.

MORELLI, T.A. et TAKEMORI, M.T. (1983). Fatigue crack advance mechanisms in polymers: rubber toughening mechanisms in blends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and polystyrene. Journal of Materials Science, 18, 1836-1844.

MOSKALA, E.J. (1993). Effect of mean stress and frequency on fatigue crack propagation in rubber-toughened polycarbonate/copolyester blends. Journal of Applied Polymer Science, 49, 53-64.

MOSKALA, E.J. (1996). Fatigue resistance of impact-modified thermoplastic copolyester. Journal of Materials Science, 31, 507-511.

MUKHERJEE, B. et BURNS, D.J. (1971). Fatigue-crack growth in polymethylmethacrylate. Experimental Mechanics, 11,433-439.

MURRAY, J. et HULL, D. (1969). Nucleation and propagation of cracks in polystyrene. Polymer, 10, 451-465.

MURRAY, J. et HULL, D. (1970). Fracture surface of polystyrene: Mackerel pattern. Journal of Polymer Science: Part A-2: Polymer Physics, 8, 583-594.

OSTWALD, W.Z. (1901). Über die vermeintliche isomerie des roten und gelben quecksilberoxyds une die oberflächenspannung fester körper. Zeits fur Physikalische Chemie, 34, 495-503.

PARIS, P.C. et ERDOGAN, F. (1963). A critical analysis of crack propagation laws. Transactions of the ASME. Series D, Journal of Basic Engineering, D85, 528-534.

PARK, D.-W. et ROE, R.-J. (1991). Effect of added block copolymer on the phase separation kinetics of a polymer blend. 2. Optical microscopic observations. Macromolecules, 24, 5324-5329.

PARKER, D.S., SUE, H.-F., HUANG, J. et YEE, A.F. (1990).

PEARSON, R.A. et YEE, A.F. (1986). Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. II. Microscopy studies. Journal of Materials Science, 21, 2475-2488.

PETERLIN, A. (1975). ESR investigation of chain rupture in mechanically strained crystalline polymer solids. Journal of Magnetic Resonance, 19, 83-98.

PIORKOWSKA, E., ARGON, A.S. et COHEN, R.E. (1990). Izod impact strength of polystyrene-based blends containing low molecular weight polybutadiene. Polymer, 34, 4435-4444.

PITMAN, G. et WARD, I.M. (1980). The molecular weight dependence of fatigue crack propagation in polycarbonate. Journal of Materials Science, 15, 635-645.

PRUITT, L. et SURESH, S. (1994). Cyclic stress fields ahead of tension fatigue cracks in amorphous polymers. Polymer, 35, 3221-3229.

PRUITT, L., HERMANN, R. et SURESH, S. (1992). Fatigue crack growth in polymers subjected to fully compressive cyclic loads. Journal of Materials Science, 27, 1608-1616.

RABINOWITZ, S., et BEARDMORE, P. (1972). Craze formation and fracture in glassy polymers, CRC Critical Review in Macromolecular Science, 1, 1-45.

RADON, J.C. (1973). Influence of the dynamic stress intensity factor on cyclic crack propagation in polymers. Journal of Applied Polymer Science, 17, 3515-3518.

RAMIREZ, A., HERTZBERG, R.W. et MANSON, J.A. (1982). Fatigue crack propagation in amorphous poly(ethylene terephthalate). Polymer Engineering and Science, 22, 975-981.

RATNER, S.B. et BUGLO, S.T. (1969). Effect of the loading regime on heat development in plastics during cyclic deformation. Mekhanika Polimerov, 5, 465-469.

RATNER, S.B. et KOROBOV, V.I. (1965). Self-heating of plastics during cyclic deformation. Polymer Mechanics, 3, 63-68.

RIMNAC, C.M., HERTZBERG, R.W. et MANSON, J.A. (1981). Fatigue fracture surface micromorphology in poly(vinyl chloride). Fractography and materials science, ASTM STP 733 (L.N. Gilberston et R.D. Zipp, éditeurs), 291-313.

RIMNAC, C.M., HERTZBERG, R.W. et MANSON, J.A. (1983). On the nature of craze development and breakdown during fatigue. Journal of Materials Science Letters, 2, 325-328.

RIMNAC, C.M., HERTZBERG, R.W. et MANSON, J.A. (1984). Craze development and breakdown in PVC during cyclic loading. Journal of Materials Science, 19, 1116-1124.

ROE, R.-J. et KUO, C.-M. (1991). Effect of added block copolymer on the phase separation kinetics of a polymer blend. 1. A light-scattering study. Macromolecules, 23, 4635-4640.

ROSEN, S.L. (1993). Fundamental principles of polymeric materials, J. Wiley & Sons, New-York, 420 pages.

SAKAOKU, K. et PETERLIN, A. (1971). Electron microscopy of drawn polypropylene. Journal of Polymer Science: Part A-2: Polymer Physics, 9, 895-915.

SAUER, J.A. et CHEN, C.C. (1983). Crazing and fatigue in one- and two-phase glassy polymers. Advances in Polymer Science, 52/53, 169-224.

SAUER, J.A. et HARA, M. (1990). Effect of molecular variables on crazing and fatigue of polymers. Advances in Polymer Science, 91/92, 69-118.

SAUER, J.A. et RICHARDSON, G.C. (1980). Fatigue of polymers. International Journal of Fracture, 16, 499-532.

SAUER, J.A., TRENT, J. et CHEN, C.C. (1989). Influence of rubber content on static and dynamic properties of polystyrene. Polymer Engineering and Science, 29, 69-76.

SCHINKER, M.G., KÖNCZÖL, L. et DÖLL, W. (1984). Micromechanics of fatigue crack propagation in glassy thermoplastics. Colloid & Polymer Science, 262, 230-235.

SCHIRRER, R. (1990). Optical interferometry: Running crack-tip morphologies and craze material properties, Advances in Polymer Science, 91/92, 215-261.

SCHWARZ, M.C., BARLOW, J.W. et PAUL, D.R. (1988). Mechanical properties of HDPE/(PEC/PS)/SEBS blends. Journal of Applied Polymer Science, 35, 2053-2067.

SEHANOBISH, K., MOET, A. et CHUDNOVSKY, A. (1987). Crack layer analysis of non monotonic fatigue crack propagation in high density polyethylene. Polymer, 28, 1315-1320.

SEIBEL, S.R., MOET, A., BANK, D.H. et SEHANOBISH, K. (1995). Origin of increased toughness of a filled 65PC/35ABS blend. ANTEC 95, SPE, Boston (7-11 mai), 3966-3970.

SILBERBERG, J. et HAN, C.D. (1978). The effect of rubber particle size on the mechanical properties of high-impact polystyrene. Journal of Applied Polymer Science, 22, 599-608.

SKIBO, M.D., HERTZBERG, R.W. et MANSON, J.A. (1976). Fatigue fracture processes in polystyrene. Journal of Materials Science, 11, 479-490.

SKIBO, M.D., HERTZBERG, R.W. et MANSON, J.A. (1977). The effect of temperature on the frequency sensitivity of fatigue crack propagation in polymers. 4th International Conference on Fracture 1977, 3, Waterloo, Canada (19-24 juin), 1127-1133.

SKIBO, M.D., HERTZBERG, R.W., MANSON, J.A. et KIM, S.L. (1977). On the generality of discontinuous fatigue crack growth in glassy polymers. Journal of Materials Science, 12, 531-542.

SKIBO, M.D., JANISZEWSKI, J., KIM, S.L., HERTZBERG, R.W. et MANSON, J.A. (1978). Fatigue crack propagation in rubber-modified plastics. SPE Technical Papers, 24, 304-306.

STAUFFER, D. (1985). Introduction to percolation theory, Taylor & Francis, Londres, 124 pages.

STERNSTEIN, S.S. (1975). Polymeric Materials, ASM, Metals Park (OH), 369.

STERNSTEIN, S.S. et MYERS, F.A. (1973). Yielding of glassy polymers in the second quadrant of the principal stress space. Journal of Macromolecular Science, B8, 529-571.

STERNSTEIN, S.S. et ONGCHIN, L. (1969). Yield criteria for plastic deformation of glassy high polymers in general stress fields. Polymer Preprints (American Chemical Society), 10, 1117-1124.

SUE, H.-F., BERTRAM, J.L., GARCIA-MEITIN, E.I., WILCHESTER, J.W. et WALKER, L.L. (1994). Fracture behavior of core-shell rubber-modified crosslinkable epoxy thermoplastics, Colloid & Polymer Science, 272, 456-466.

SULTAN, J.N. et McGARRY, F.J. (1973). Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy. Polymer Engineering and Science, 13, 29-34.

SURESH, S. et RITCHIE, R.O. (1984). Propagation of short fatigue cracks. International Metals Reviews, 29, 445-475.

TADA, H., PARIS, P.C. et IRWIN, G.P. (1975). The stress analysis of cracks handbooks, Del Research Corporation, Hellertown (PA), 292 pages.

TAKAHASHI, K. et HYODO, S. (1981). Experimental determination of the rigidity modulus of PMMA near a running crack tip. Journal of Macromolecular Science Physics, B19, 695-713.

TAKEMORI, M.T. (1982). Fatigue fracture of polycarbonate. Polymer Engineering and Science, 22, 937-945.

TAKEMORI, M.T. (1990). Competition between crazing and shear flow during fatigue. Advances in Polymer Science, 91/92, 263-300.

TAKEMORI, M.T. et KAMBOUR, R.P. (1981). Discontinuous fatigue crack growth in polycarbonate. Journal of Materials Science, 16, 1108-1110.

TAKEMORI, M.T. et MATSUMOTO, D.S. (1982). An unusual fatigue crack-tip plastic zone: the epsilon plastic zone of polycarbonate. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 20, 2027-2040.

TAKEMORI, M.T., KAMBOUR, R.P. et MATSUMOTO, D.S. (1983). On a search for epsilon crack tip plastic zones in the fatigue of amorphous polymers. Polymer Communications, 24, 297-299.

TAKEMORI, M.T., MORELLI, T.A. et McGUIRE, J. (1989). Stable crack growth, instability, fatigue and fracture of a 50/50 blend of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and polystyrene. Journal of Materials Science, 24, 2221-2230.

TAYLOR, D. et KNOTT, J.F. (1981). Fatigue crack propagation behaviour of short cracks; the effect of microstructure. Fatigue of Engineering Materials and Structures, 4, 147-155.

TAYLOR, G.I. (1932). The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences, 138, 41-48.

TAYLOR, G.I. (1934). The formation of emulsions in definable fields of flow. Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences, 146, 501-523.

TEH, J.W. et RUDIN, A. (1991). Properties and morphology of polystyrene and linear low density polyethylene polyblend and polyalloy. Polymer Engineering and Science, 31, 1033-1042.

TOMKINS, B. et BIGGS, W.D. (1969). Low endurance fatigue in metals and polymers. Part 1. Stress/strain relationships. Journal of Materials Science, 4, 532-538.

TOMKINS, B. et BIGGS, W.D. (1969). Low endurance fatigue in metals and polymers. Part 2. Fatigue damage. Journal of Materials Science, 4, 539-543.

TOMKINS, B. et BIGGS, W.D. (1969). Low endurance fatigue in metals and polymers. Part 3. The mechanisms of failure. Journal of Materials Science, 4, 544-553.

TOMOTIKA, S. (1935). On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences, 150, 322-337.

TRELOAR, L.R.G. (1975). The physics of rubber elasticity (3e édition), Clarendon Press, Oxford, 310 pages.

TSE, A., SHIN, E., HILTNER, A., BAER, E. et LAAKSO, R. (1991). The stress-whitened damage zone of PVC blends. Journal of Materials Science, 26, 2823-2832.

UTRACKI, L.A. (1987). Rheology and processing of multiphase systems. Current Topics in Polymer Science: Rheology and Polymer Processing/Multiphase Systems, Ottenbrite, R.M., Utracki, L.A. et Inoue, S., Hanser Publications, Munich, 2, 7-59.

UTRACKI, L.A. (1989). Polymer alloys and blends: Thermodynamics and rheology, Hanser Publications, Munich, 356 pages.

UTRACKI, L.A. et SHI, Z.H. (1992). Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence - A review. Polymer Engineering and Science, 32, 1824-1833.

VERHEULPEN-HEYMANS, N. (1979). Mechanism of craze thickening during craze growth in polycarbonate. Polymer, 20, 356-362.

VINCENT, P.I. (1960). The necking and cold-drawing of rigid plastics. Polymer, 1, 7-19.

WAGNER, C. (1961). Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). Zeitschrift fur Elektrochemie, 65, 581-591.

WANG, T.T., MATSUO, M. et KWEI, T.K. (1971). Criteria of craze initiation in glassy polymers. Journal of Applied Physics, 42, 4188-4196.

WARD, I.M. (1979). Mechanical properties of solid polymers, J. Wiley & Sons, New-York, 375 pages.

WARD, I.M. (1984). The role of molecular networks and thermally activated processes in the deformation behavior of polymers. Polymer Engineering and Science, 24, 724-736.

WATERS, N.E. (1966). Crack-growth phenomena in fatigued poly(methyl methacrylate). Journal of Materials Science, 1, 354-361.

WATTS, N.H. et BURNS, D.J. (1971). Fatigue crack propagation in polymethylmethacrylate. Polymer Engineering and Science, avril, 90-93.

WELANDER, M. et RIGDAHL, M. (1989). Use of an emulsifying block copolymer to improve time-dependent mechanical properties of polyethylene-polystyrene blends. Polymer, 30, 207-212.

WHITE, J.R. et TEH, J.W. (1979). Fatigue of viscoelastic polymers: 2. Fractography. Polymer, 20, 764-771.

WHITNEY, W. et ANDREWS, R.D. (1987). Yielding of glassy polymers: Volume effects. Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 16, 2981-2990.

WILLIAMS, J.G. (1984). Fracture mechanics of polymers, Ellis Horwood Publications, Chichester, 302 pages.

WOOL, R.P. (1995). Polymer interfaces: structure and strength, Hanser Publications, Munich, 494 pages.

WU, J.B.C et LI, J.C.M. (1976). Slip processes in the deformation of polystyrene. Journal of Materials Science, 11, 434-444.

WU, J.B.C et LI, J.C.M. (1976*bis*). Pressure and normal stress effects in shear yielding. Journal of Materials Science, 11, 445-457.

WU, S. (1979). Polymer interface and adhesion, Marcel Dekker, New-York, 630 pages.

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

WU, S. (1992). Control of intrinsic brittleness and toughness of polymers and blends by chemical structure. A. review. Polymer International, 29, 229-247.

WYZGOSKI, M.G. et NOVAK, G.E. (1994). Fatigue-resistant Nylon alloys. Journal of Applied Polymer Science, 51, 873-885.

YEE, A.F. (1977). The yield and deformation behaviour of some polycarbonate blends. Journal of Materials Science, 12, 757-765.

YEE, A.F. et PEARSON, R.A. (1986). Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. I. Mechanical studies. Journal of Materials Science, 21, 2462-2474.

YEH, A.F. et RUNT, J. (1991). Fatigue crack propagation in high density polyethylene. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 29, 371-388.

ZARKREVSKII, V.A. et ZHURKOV, V.Y. (1972). Study of the chain mechanism of mechanical degradation of polyethylene. Polymer Science USSR, 14, 1064-1071.

ANNEXE I

COMPLÉMENTS DE REVUE DE LA LITTÉRATURE

Cette annexe présente une description générale des polymères et des mélanges polymères, soit de leur structure moléculaire, de leur nature viscoélastique et de leur comportement mécanique en traction. Le lecteur est référé aux monographies de Bucknall (1977), Ferry (1980), Rosen (1993), Utracki (1989), Ward (1979), et Williams (1984) pour une description plus détaillée de ces différents aspects.

I.1 Description générale des polymères

Un polymère est un matériau obtenu par l'enchaînement d'un nombre plus ou moins grand de molécules simples appelées mères. La taille de cet enchaînement peut être caractérisée par le nombre de mères qu'il contient, soit son degré de polymérisation (DP), et par sa masse moléculaire (M_i). Étant donné qu'une réaction de polymérisation ne permet pas d'obtenir un polymère dont les macromolécules ont toutes le même DP, une distribution de macromolécules de masses moléculaires différentes est obtenue. L'existence d'une telle distribution nécessite la définition des masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ et en poids $\overline{M}_w$ (entre autres) dont les expressions sont données à l'équation I.1

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \qquad \text{(I.1a)}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \qquad \text{(I.1b)}$$

où N_i représente le nombre de macromolécules de masse moléculaire M_i dans le polymère. Lorsque les macromolécules du polymère ont toutes le même DP, leur distribution est qualifiée de monodisperse, et leur indice de polydispersité, donné par le rapport $\overline{M}_w/\overline{M}_n$,

est égal à un. En pratique, l'indice de polydispersité est toujours plus grand que un et peut atteindre 10 à 20 dans certains polymères.

Lorsque l'enchaînement ne contient que des mères de même nature, le terme homopolymère est utilisé pour le distinguer des copolymères, soit les polymères dont les macromolécules contiennent plus d'une sorte de mères chimiquement différents. Dans le cas où les différentes sortes de mères qui le composent sont distribuées au hasard dans les macromolécules, un copolymère est dit statistique. Dans le cas où ces différentes sortes de mères sont distribuées par bloc dans un ordre défini, un copolymère est dit séquencé. Finalement, dans le cas où ces différentes sortes de mères sont ajoutées le long de l'axe central du polymère (en anglais: *backbone*) et non à ces extrémités, le copolymère est dit greffé.

Le procédé de polymérisation peut conduire à la formation de polymères linéaires, dont les macromolécules ne comportent aucune liaison chimique entre elles, de polymères ramifiés, dont les macromolécules, bien que généralement linéaires, comportent également des liens chimiques entre elles, et de polymères réticulés, dont la ramification des macromolécules est telle qu'un véritable réseau tridimensionnel est formé. Dans ce dernier cas, la notion de macromolécules perd sa signification puisque le polymère n'est constitué en fait que d'une macromolécule géante, les macromolécules étant systématiquement ramifiées entre elles. Les polymères réticulés sont donc ni solubles, ni fusibles, au contraire des polymères linéaires et des polymères ramifiés pouvant être fondus ou dissous. Les polymères linéaires ainsi que les polymères ramifiés sont en général désignés par polymères thermoplastiques et les polymères réticulés par polymères thermodurcissables.

En outre, les homopolymères peuvent encore être distingués par l'arrangement stérique des mères qui les composent lorsque ceux-ci ne sont pas symétriques. En effet, un tel mère peut s'ajouter par polymérisation (Rosen, 1993) à l'enchaînement selon une configuration tête-à-tête, tête-à-queue ou aléatoire. Dans ce dernier cas, le polymère est dit atactique. De plus, lorsque la configuration est tête-à-tête ou tête-à-queue, une dernière distinction subsiste. Dans le cas d'un polyvinyle, par exemple, le groupe vinyle peut être ajouté toujours du même côté de l'axe central du polymère ou en alternance par rapport à ce dernier. Selon le cas respectif, le polymère est qualifié d'isotactique ou de syndiotactique.

L'arrangement stérique comporte une influence considérable sur le degré de cristallinité des polymères thermoplastiques. En effet, les polymères atactiques sont invariablement amorphes car ils ne présentent aucun arrangement régulier. Les polymères isotactiques ou syndiotactiques, quant à eux, présentent une possibilité d'arrangement régulier qui leur permet d'obtenir des taux de cristallinité plus ou moins élevés. La taille des groupes latéraux comporte également une certaine influence sur le taux de cristallinité. Il est notamment possible d'atteindre des taux de cristallinité d'environ 95% dans le cas du PE, comportant uniquement des groupe latéraux hydrogènes (–H), donc très petits, alors que dans le cas du PP, la présence de groupes méthyles ($-CH_3$) réduit le taux de cristallinité à environ 30%. De plus, même dans le cas de polymères isotactiques à très petits groupes latéraux, le taux de cristallinité ne peut être égal à 100% puisque les macromolécules participent invariablement à plus d'un cristal. Ceci explique la présence, entre les régions cristallines, désignées par sphérulites, de régions amorphes plus ou moins importantes. De plus, lors de la solidification des polymères à l'état fondu, leur importante viscosité ralentit considérablement le processus de cristallisation, de sorte que le taux de refroidissement influence également le taux de cristallinité. La viscosité des polymères à l'état fondu est également influencée par la présence, la taille et la nature des groupes latéraux. Dans le cas

de polymères à groupes latéraux rigides, dont la position angulaire par rapport à l'axe central du polymère est fixe, leur viscosité est généralement élevée à l'état fondu, ce qui limite la réorganisation nécessaire à la cristallisation. Par contre, dans le cas de groupes latéraux flexibles pouvant adopter plusieurs configurations par rapport à l'axe central du polymère, leur présence en fait diminuer la viscosité de la même façon qu'un plastifiant, ce qui facilite la cristallisation.

Comme dans le cas des autres matériaux, le refroidissement des polymères fondus et, éventuellement, leur solidification sont accompagnés d'une réduction de leur volume spécifiques V_{sp}. La variation du volume spécifique ΔV_{sp} en fonction de la température, schématisée à la figure I.1, montre cinq régions. La région 1 correspond à la réduction du volume spécifique d'un polymère fondu en fonction de la température. La transition de la région 1 à la région 2 correspond au passage de l'état fondu à l'état caoutchoutique. Cette transition est marquée par une augmentation progressive de la viscosité du polymère causée par une diminution de la fraction du volume libre par rapport au volume occupé par les macromolécules. Il ne s'agit cependant pas d'une transition de phase au sens strict puisque la région 2 correspond au prolongement de la région 1. La viscosité y est cependant si élevée que le mouvement des macromolécules les unes par rapport aux autres n'est plus possible. Le réseau de macromolécules est donc constitué d'enchevêtrements physiques (et non chimiques) qui se comportent comme un réseau de noeuds élastiques (Treloar, 1975). Selon les paramètres moléculaires du polymère, tels que la masse moléculaire, la structure moléculaire, le DP, etc., la région 2 est plus ou moins étendue.

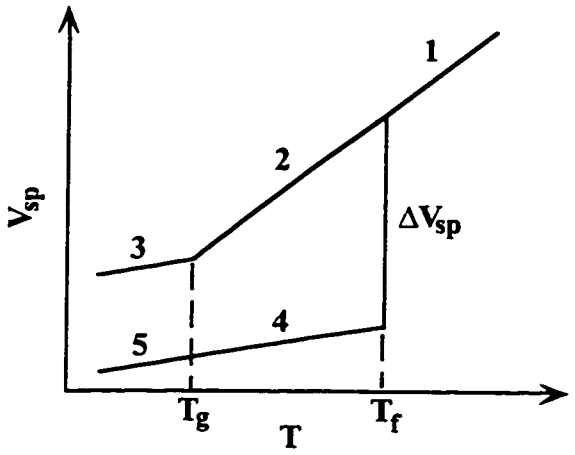


Figure I.1. Variation du volume spécifique V_{sp} des polymères thermoplastiques en fonction de la température T; la zone 1 représente l'état fondu, la zone 2 l'état caoutchoutique, la zone 3 l'état amorphe ou vitreux, la zone 4 l'état semi-cristallin/caoutchoutique et la zone 5 l'état semi-cristallin/vitreux.

Lorsque la température du polymère à l'état caoutchoutique est telle que la fraction du volume libre atteint 2.5% du volume total, les segments de macromolécules entre les noeuds du réseau élastique d'enchevêtrements n'ont plus la possibilité de se mouvoir et une transition du deuxième ordre (Gaskell, 1981) de la région 2 à la région 3 survient. Cette transition est désignée par transition vitreuse et la température à laquelle elle survient est désignée par température de transition vitreuse T_g.

Dans le cas où le polymère fondu se solidifie par cristallisation à une température T_f, une transition de la région 1 à la région 4 est observée. Cette transition de phase s'accompagne d'une réorganisation des macromolécules engendrant une transition du premier ordre (Gaskell, 1981) caractérisée par une réduction du volume spécifique ΔV_{sp} à T_f. Néanmoins, le taux de cristallinité étant toujours inférieur à 100%, une certaine proportion du polymère demeure à l'état caoutchoutique puisque la transition 1-4 se produit à une température T_f plus élevée que T_g. Le polymère peut donc être décrit dans la région 4

comme un composite de cristaux interreliés par un réseau de macromolécules en phase caoutchoutique plus ou moins mobiles. Finalement, lorsque la température atteint T_g, une transition de la phase caoutchoutique résiduelle (région 4) en une phase vitreuse (région 5) similaire à la transition 2-3 survient. Dans la région 5, le polymère est constitué de cristaux séparés par des régions amorphes plus ou moins importantes selon le taux de refroidissement, la structure moléculaire du polymère, sa masse moléculaire ainsi que son DP.

Comme il a été mentionné précédemment, la structure des polymères vitreux est similaire à celle des polymères à l'état caoutchoutique puisque la transition vitreuse ne s'accompagne pas d'une réorganisation brutale de la structure moléculaire du polymère. Cependant, la fraction du volume libre est suffisamment faible pour y empêcher tout mouvement de macromolécules ou de segments de macromolécules entre un espace libre et un espace occupé du volume du polymère. Les polymères à l'état vitreux sont donc constitués de macromolécules linéaires, ou faiblement ramifiées, enchevêtrées physiquement, par opposition aux enchevêtrements chimiques ou réticulations. Le comportement mécanique de tels polymères peut être déduit du réseau tridimensionnel d'enchevêtrements physiques rigides qu'ils décrivent, puisque les macromolécules y sont immobiles. Ce réseau est caractérisée par la densité volumique d'enchevêtrements, ν_e, par la longueur moyenne entre les noeuds d'enchevêtrements, l_e, et par la distance moyenne entre les bouts de chaînes, d.

I.2 Mélanges polymères

Après l'extraordinaire expansion qu'a connu le domaine des résines techniques ou polymères dès 1960, le domaine des mélanges polymères (en anglais: *polymer blends*) connaît depuis les années 1980 également une croissance fulgurante. Ces nouveaux matériaux sont développés dans le but de jumeler les propriétés de deux ou plus polymères.

Cependant, à quelques rares exceptions près (par exemple: PPO/PS, PS/PVME, LDPE/HDPE, etc.), les polymères sont généralement immiscibles entre eux, d'où leur désignation de mélanges plutôt que d'alliages. Par conséquent, les mélanges polymères sont multiphasés et l'interface entre les différentes phases montre une faible cohésion. L'élaboration des mélanges polymères récemment développés est généralement réalisée mécaniquement, c'est-à-dire par malaxage. La tension de surface, le rapport de viscosité et d'élasticité à l'état fondu, l'intensité et le type (élongationnel ou cisaillement) d'écoulement ont une importance capitale sur la morphologie et la microstructure des mélanges polymères. Au cours de leur élaboration, et en fonction de la teneur en phase mineure et en additifs tensioactifs, des interactions thermodynamiques, de la température, de la pression, du rapport de viscosité des phases en présence et de l'intensité et du type d'écoulement existant, etc., les phénomènes de déformation des domaines de phase mineure, de désintégration de ces domaines déformés, de relaxation et de croissance de ces nouveaux domaines prennent place. Le lecteur est référé aux revues de Favis (1991), d'Utracki (1989) et d'Utracki et Shi (1992) pour une discussion de l'influence de ces paramètres sur la morphologie des mélanges polymères.

Néanmoins, la fraction volumique des phases en présence comporte évidemment une grande influence sur la microstructure obtenue. La microstructure d'un mélange biphasé typique est décrite à la figure I.2. La microstructure des mélanges polymères montre généralement une phase mineure sous forme de particules jusqu'à des teneurs d'environ 30% (poids). Un diamètre d_v et d_n donnés par

$$d_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \qquad \text{(I.2a)}$$

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \qquad (1.2b)$$

est défini pour caractériser la phase mineure. Au-delà de 30%, des gouttes composites, soit des particules composées de la phase mineure contenant des sous-particules composées de la phase majeure, sont généralement observées. Pour des teneurs équivalentes des deux polymères, il n'existe plus à proprement parler de phase mineure et une morphologie dite co-continue est observée.

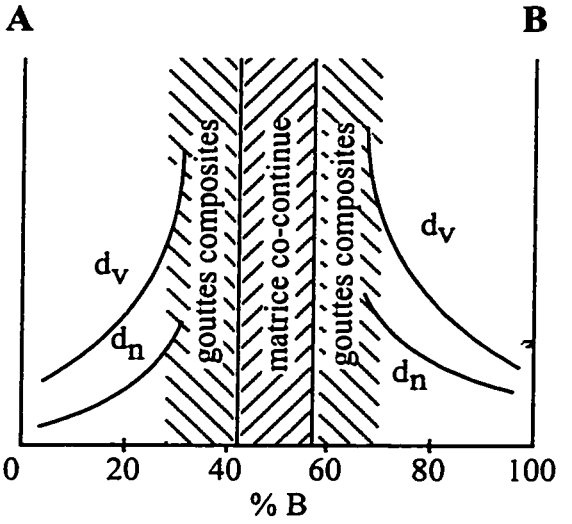


Figure I.2. Variation du diamètre moyen en nombre d_n et en volume d_v dans un système biphasé A-B selon la teneur en phase B; le diagramme montre la région où les gouttes composites sont observées ainsi que le domaine de co-continuité.

Étant donné l'immiscibilité des mélanges polymères, leur interface ne présente aucune cohérence. Par conséquent, cette interface montre généralement une très faible cohésion. De ce fait, la conception des mélanges polymères doit tenir compte de cette lacune ou y pallier. La compatibilisation des mélanges polymères, consistant à introduire une troisième phase C dans un système AB pour augmenter la cohésion entre la phase A et la phase B, permet de surmonter cette difficulté. L'augmentation de la cohésion de l'interface AB peut

être d'origine chimique, comme dans les procédés d'extrusion réactive où l'additif C réagit avec le polymère A et le polymère B, ou d'origine physique, lorsque l'additif C est un copolymère A-B qui vient se disposer à l'interface AB. Dans ce dernier cas, la portion A du copolymère A-B n'étant pas soluble dans le polymère B, elle se dispose préférentiellement dans le polymère A, et, de la même façon, sa portion B préférentiellement dans le polymère B. Plusieurs types de copolymères peuvent être utilisés pour compatibiliser les mélanges polymères. Une discussion des méthodes de compatibilisation n'étant pas l'objectif visé dans cette revue, le lecteur est référé, entre autres, à la monographie de Utracki (1989) présentant une revue fouillée de ces méthodes selon le système étudié. La compatibilisation d'un mélange polymère a pour principales conséquences:

- une diminution significative de la taille da la phase mineure, ou émulsification, par réduction de la tension de surface;

- une augmentation de la cohésion de l'interface entre les phases en raison de la présence de liens chimiques et/ou physiques;

- une diminution des effets de coalescence lors d'éventuels procédés de mise en forme suivant l'élaboration du mélange.

La figure I.3 illustre ces différents effets, soit une réduction de la tension interfaciale, du diamètre moyen des particules et de l'effet de coalescence en fonction de la teneur en copolymère.

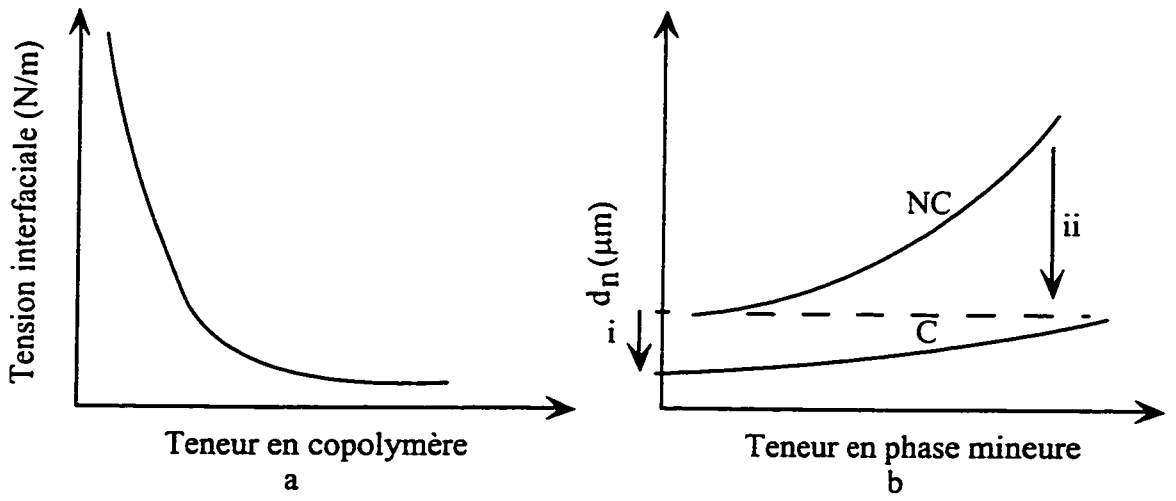


Figure I.3. Représentation schématique: a) de la tension interfaciale en fonction de la teneur en copolymère; b) du diamètre moyen en nombre d_n en fonction de la teneur en phase mineure dans un mélange compatibilisé (C) et non compatibilisé (NC) montrant l'effet d'émulsification (i) et de réduction de la coalescence (ii) en présence du compatibilisant.

Dans le cas d'une distribution et d'une morphologie adéquates du mélange polymère, un comportement amélioré par rapport aux polymères seuls peut être obtenu. La procédure de compatibilisation prévoit habituellement l'introduction du copolymère dans la phase mineure et/ou dans la phase pour laquelle il a le moins d'affinité (valeur de $\Delta H_{mélange}$ la plus positive) avant son incorporation à l'autre phase, augmentant ainsi la probabilité que le copolymère se dispose effectivement à l'interface entre les deux phases.

Les premiers mélanges polymères à avoir été utilisés commercialement sont les mélanges-chocs (en anglais: *rubber-toughened blends*) réalisés dans le but d'obtenir une ténacité élevée par rapport à celle de la matrice non modifiée. Ces mélanges sont généralement constitués d'un polymère thermoplastique vitreux ou semi-cristallin auquel est incorporée une phase caoutchoutique à une teneur typique de 10 à 30% (poids). Un élastomère tel que

le caoutchouc naturel est généralement utilisé dans les mélanges-chocs commerciaux, comme le HIPS et l'ABS. Néanmoins, des recherches de plus en plus nombreuses sont réalisées afin de substituer un polymère à faible T_g, donc en phase caoutchoutique à température ambiante, aux élastomères dans les mélanges-chocs afin d'en diminuer les coûts de matières premières.

I.3 Comportement viscoélastique des polymères

La réponse des polymères à une sollicitation mécanique est en général viscoélastique, ce qui implique que la déformation engendrée par l'imposition d'une contrainte varie en fonction du temps, et vice-versa. Ce comportement viscoélastique peut être illustré par la variation du module de relaxation $E_r(t)$ en fonction du temps t. Pour une période de sollicitation mécanique très courte, le polymère montre un module de relaxation relativement élevé, soit un comportement généralement élastique (ou quasi-élastique) caractérisé par une mobilité restreinte des segments de macromolécules. Pour une période de sollicitation plus longue, une chute progressive du module de relaxation est observée. Ce comportement est désigné par état cuireux (en anglais: *leathery state*) pour lequel le mouvement de courts segments de macromolécules devient possible. À mesure que la période de sollicitation augmente, une stabilisation du module de relaxation est observée. Cette stabilisation correspond à l'état caoutchoutique selon lequel le polymère se comporte comme un réseau élastique de points d'enchevêtrements (ou de réticulation). Le module de relaxation y est proportionnel à la densité volumique de noeuds dans le réseau de macromolécules enchevêtrées. Dans le cas où $\overline{M}$ est plus faible que la masse critique d'enchevêtrements, M_e, soit la masse pour laquelle un réseau tridimensionnel de noeuds élastique peut être formé à partir du réseau de macromolécules, ce plateau caoutchoutique n'existe pas. Pour une période de sollicitation indéfinie ou infinie, ou encore lorsque $\overline{M} < M_e$, le module de relaxation diminue

considérablement et le polymère se comporte comme un fluide visqueux. Dans ce dernier cas, le désenchevêtrement peut se poursuivre jusqu'à la désintégration du polymère sous l'effet de la sollicitation mécanique. Cependant, lorsque $\overline{M} > M_e$, ce type de rupture n'est pas observé.

En vertu du principe de superposition temps-température (Ward, 1979), selon lequel la réponse d'un matériau viscoélastique à une sollicitation mécanique en fonction de la période de sollicitation à une température donnée peut être équivalente à sa réponse en fonction de la température de sollicitation pour période de sollicitation donnée, il est possible d'observer l'état élastique à basse température, cuireux à température plus élevée, caoutchoutique à température encore plus élevée, et visqueux ou liquide à température élevée. De plus, cette réponse subit également l'influence des paramètres moléculaires du polymère tels que $\overline{M}$ ou DP. Pour $\overline{M} < M_e$, le plateau caoutchoutique n'est pas observé et le comportement du polymère au-delà de T_g passe directement à celui du polymère fondu. Pour $\overline{M} > M_e$, le quasi-plateau caoutchoutique est observé. Le module de relaxation au plateau caoutchoutique étant proportionnel à ν_e, la densité volumique d'enchevêtrements, une réticulation croissante engendre une augmentation de ce module. Finalement, lorsque la température devient plus grande que la température de dégradation chimique du polymère, le polymère se désintègre progressivement.

Pour évaluer le comportement viscoélastique des polymères, un module de rigidité instantané E' ou module de conservation (en anglais: *storage modulus*) et un module de rigidité retardé E" ou module de perte (en anglais: *loss modulus*) sont définis à partir de la réponse d'un polymère à une sollicitation mécanique cyclique. Le rapport du module de perte sur le module de conservation, donné par

$$\frac{E''}{E'} = \tan \delta \qquad (I.3)$$

où δ est désigné par angle de perte (en anglais: *loss angle*) constitue une mesure de l'amortissement provoqué par la réponse viscoélastique du polymère à une sollicitation mécanique. En fonction de la température et de la fréquence d'oscillation, le réseau de macromolécules ou de segments de macromolécules réagit différemment et un spectre viscoélastique est obtenu, comme le schématise la figure I.4. Ce spectre comporte des pics de tan δ qui correspondent aux mouvements de macromolécules ou de segments de macromolécules à plus ou moins longue distance. Aux alentours de T_g, la mobilité accrue de ces dernières permet un amortissement de plus en plus important. De plus, pour certaines températures ou certaines fréquences, des groupes spécifiques de macromolécules ou de segments de macromolécules entrent en résonance, donnant lieu à des transitions viscoélastiques pouvant s'apparenter à la transition vitreuse. Le tableau I.1 résume les transitions viscoélastiques schématisées à la figure I.4 ainsi que leur origine moléculaire.

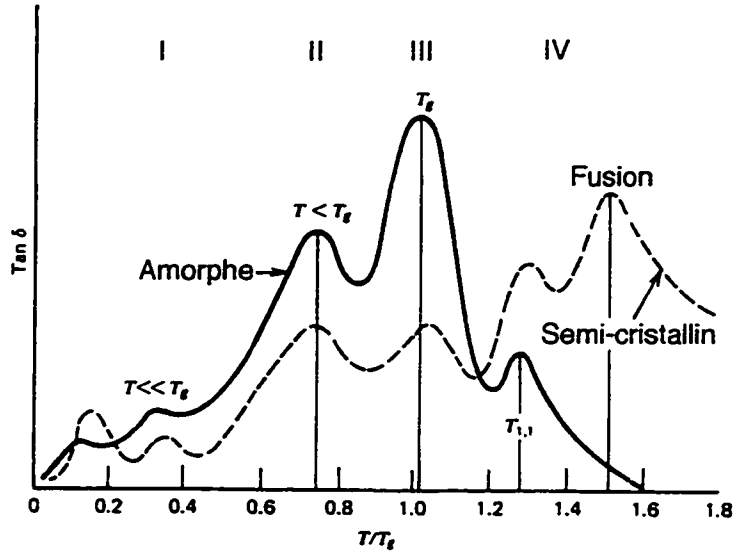


Figure I.4. Variation de l'amortissement tan δ pour les polymères semi-cristallins et amorphes en fonction de la température normalisée (les pics d'amortissement indiquent des transitions viscoélastiques décrites au tableau I.1).

Tableau I.1. Transition viscoélastique des polymères.

Région	Température	Origine moléculaire
I	$T << T_g$ (pic γ)	Mouvement de très petits groupes d'atomes
II	$T < T_g$ (pic β)	Mouvement de 2 à 3 groupes moléculaires consécutifs
III	$T \approx T_g$ (pic α)	Mouvement coordonné de 10 à 20 groupes moléculaires consécutifs
IV	$T > T_g$	Mouvement à longue distance des chaînes dû à la réduction importante de viscosité

Au cours d'une sollicitation mécanique, et particulièrement en chargement cyclique, le frottement interne entre les macromolécules ou les segments de macromolécules peuvent engendrer une production de chaleur. De plus, à proximité des transitions viscoélastiques, soit les pics de tan δ, une production additionnelle de chaleur peut être causée par le mouvement de groupes spécifiques de segments de macromolécules. Dans les deux cas, cette production de chaleur est associée à l'accumulation d'énergie mécanique par le polymère, proportionnelle à la surface des boucles d'hystérysis σ–ε, pouvant être dissipée en chaleur lors de chaque sollicitation cyclique. Étant donné la faible conductivité thermique des polymères (typiquement 0.1 $Wm^{-1}K^{-1}$ à 298 K), la chaleur peut s'accumuler dans la région sollicitée et y causer une hausse de température. Dans le cas où cette hausse de température est importante, elle peut causer une rupture thermique du matériau, soit un écoulement généralisé dans la région déformée. L'expression suivante a été proposée par Williams (1984) pour l'énergie mécanique générée par volume et temps unitaire $\dot{U}$

$$\dot{U} = \frac{\pi f \sigma^2 \tan\delta}{E''} \tag{I.4}$$

où f est la fréquence de sollicitation, σ est la contrainte cyclique, δ est l'angle de perte et E" est le module de perte. En raison de l'énergie progressivement accumulée, l'expression suivante a été proposée (Ratner et Korobov, 1965) pour la hausse de température ΔT

$$\Delta T = \frac{K f \sigma^2 d^2 D}{E^* A} \tag{I.5}$$

où K est une constante, d est le diamètre de la région déformée, D est la capacité d'amortissement (proportionnelle à tan δ), E* est le module complexe et A est le coefficient de transfert de chaleur. L'augmentation de chaleur est donc d'autant plus importante que D ou tan δ est grand et E* est faible. Comme cet échauffement est cumulatif en raison de la faible conductivité thermique des polymères, l'expression suivante a été proposée par Ferry (1980) pour le taux d'augmentation de température

$$\dot{\Delta T} = \frac{\pi f J''(f,T)\sigma^2}{\rho c_p} \tag{I.6}$$

où J" est la complaisance de perte (J"=1/E"), ρ est la masse volumique et c_p est la chaleur spécifique. Hertzberg et Manson (1980) ont montré cet effet d'échauffement au moyen d'éprouvettes lisses de différents polymères à différents fréquences et différentes amplitudes de contrainte. Leurs résultats montrent qu'une réduction considérable de la vie en fatigue peut être causée par un effet d'échauffement cyclique. Néanmoins, en dessous d'une certaine amplitude de contrainte, il semble que l'échauffement se stabilise et qu'il devienne négligeable.

Finalement, les polymères auxquels une phase caoutchoutique a été ajoutée ne semblent pas montrer de transition viscoélastique supplémentaire par rapport aux polymères non modifiés dans le domaine de température généralement étudié (-40°C à 40°C),

conformément aux travaux de Hertzberg et Manson (1980) et de Moskala (1993). En effet, le T_g des élastomères étant en général très faible, les transitions qui peuvent leur être attribuées ne coïncident pas avec le domaine de température généralement étudié. Néanmoins, une réduction du module de conservation peut être obtenue lors de l'incorporation d'une phase caoutchoutique à un polymère. Cependant, l'équation I.6 montre que, seule, une réduction du module de conservation n'est pas suffisante pour causer une augmentation de la production cyclique de chaleur.

I.4 Comportement en traction des polymères

Étant donné la dépendance temps-température que montre le comportement mécanique des polymères, une comparaison de leur comportement doit tenir compte de la température d'essai et le taux de déformation. Quatre types de comportement en traction sont généralement observés, soit le comportement fragile, typique du PS par exemple, le comportement semi-ductile, typique du PC, le comportement ductile, typique du PE, et le comportement caoutchoutique. La figure I.5 illustre ces quatre types de comportement. De plus, selon la température et/ou le taux de déformation, ces quatre types de comportement peuvent être observés. Pour $T << T_g$, la force augmente de façon quasi-linéaire avec le déplacement et la rupture fragile survient avant que la limite proportionnelle d'écoulement, $R_{e0.2}$, ne soit atteinte. Pour $T < T_g$, le comportement semi-ductile est observé pour lequel la courbe force-déplacement ressemble à celle des métaux ductiles, soit une région quasi-linéaire suivie d'un écoulement plastique, débutant à $R_{e0.2}$, jusqu'à une force maximale, suivi à son tour d'un adoucissement et de la rupture finale. Pour $T \approx T_g$, le comportement ductile est observé pour lequel le début de la courbe est semblable à la courbe des polymères semi-ductiles, mais l'adoucissement est suivi d'un plateau généralement terminé

par un durcissement plus ou moins important. Finalement, pour T >> T_g, la force augmente asymptotiquement avec l'allongement jusqu'à la rupture finale.

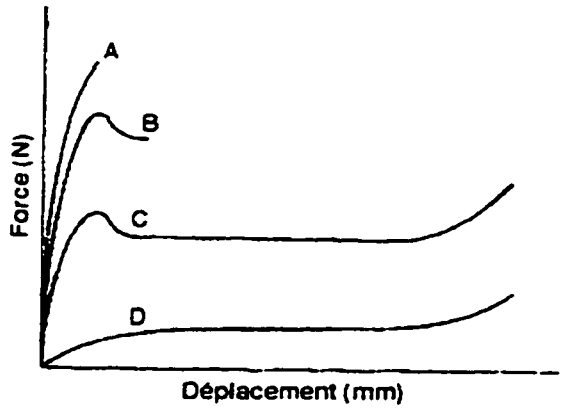


Figure I.5. Courbes typiques de traction pour les polymères fragiles (A), semi-ductiles (B), ductiles (C) et caoutchoutiques (D).

Le comportement en traction des polymères vitreux ou semi-cristallin peut donc être décortiqué en plusieurs étapes. Premièrement, le comportement élastique, caractérisé par une augmentation linéaire de la force avec le déplacement de la traverse, est observé jusqu'à un écart de la linéarité de 0.2%, comme le définit la limite proportionnelle d'écoulement $R_{e0.2}$. De la limite d'écoulement à la contrainte ultime ou contrainte maximale, R_m, une déviation de la courbe force-déplacement apparaît et une déformation plastique uniforme se manifeste. Lorsque la contrainte maximale est atteinte, la déformation plastique se localise à un endroit donné de l'éprouvette et une diminution localisée de la section ou striction est ainsi observée. À mesure que le déplacement de la traverse augmente, la force nécessaire pour continuer la striction diminue, puisque la section diminue, ce qui entraîne un adoucissement croissant. Lorsque la déformation dans la zone de striction se stabilise, la zone de striction commence à s'étendre au reste de l'éprouvette. Cette extension de la zone de striction se produit à force constance et est désignée par macrostriction. Une fois la

macrostriction complétée, la déformation dans l'éprouvette redevient uniforme et une réaugmentation de la force semblable au comportement élastique à faible déformation est observée jusqu'à la rupture finale.

Étant donné que la striction correspond à une réduction de section localisée, il est plus utile d'étudier la courbe contrainte-déformation vraie σ–ε puisque, dès que la striction apparaît, la courbe force-déplacement ne représente plus correctement l'éprouvette, la déformation n'étant plus uniforme. La figure I.6 montre la courbe typique d'un polymère ductile. À faible déformation (région 1), σ augmente linéairement avec ε comme la force avec le déplacement. Lorsque $\sigma = R_{e0.2}$ (région 2), l'écoulement plastique uniforme de l'éprouvette est initié et un écart croissant à la linéarité est noté. À $\sigma = R_m$, la striction, accompagnée d'un adoucissement, apparaît. Cette striction est suivie d'une macrostriction dont la fin marque également la fin de la région 2. La région en pointillés à la figure I.6 représente le comportement de certains polymères ne montrant pas d'adoucissement. Finalement, l'augmentation graduelle de la pente de la courbe σ–ε dans la région 3 est attribuée à un durcissement.

Deux phénomènes peuvent expliquer l'amorçage de la striction. D'une part, un élément de l'éprouvette dont la section est légèrement plus faible que la section nominale peut, à force donnée, être soumis à une contrainte localement plus grande. Dans ce cas, cet élément atteint la limite d'écoulement à une force plus faible qu'en tout autre point de l'éprouvette. D'autre part, des variations très localisées de propriétés mécaniques dans l'éprouvette peuvent causer une réduction de la limite d'écoulement à un endroit donné de l'éprouvette. Cet élément atteint donc également la limite d'écoulement à une force plus faible. Dans les deux cas, il est plus facile pour le système de poursuivre la déformation entièrement dans

cette région, donc d'y amorcer la striction, en raison de sa résistance effective plus faible plutôt que d'initier une déformation ailleurs dans l'éprouvette.

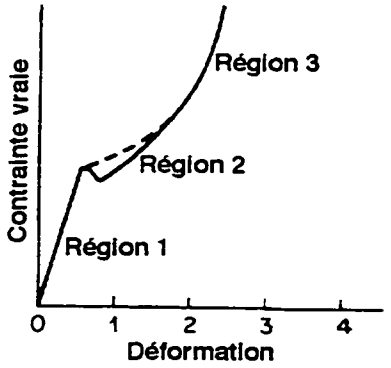


Figure I.6. Courbe contrainte - déformation vraie en traction pour un polymère ductile: la région 1 correspond au comportement linéaire élastique; la région 2 correspond soit à un adoucissement accompagné d'une macrostriction (trait plein), soit à un écoulement à force constante sans adoucissement (traits pointillés); la région 3 correspond au durcissement.

Cependant, bien que la chute de contrainte vraie puisse être en partie expliquée par une diminution très localisée de section dans la zone de striction, des essais sur le PS ou le SAN (Brown et Ward, 1968; Kausch, 1987; Sauer et Chen, 1983; Whitney et Andrews, 1987) montrent également une chute de contrainte en compression. Le concept de striction n'étant pas applicable en compression, il semble donc que les polymères comportent un adoucissement intrinsèque indépendant du type d'essai réalisé. Cet adoucissement pourrait s'expliquer par une certaine inertie du phénomène d'écoulement plastique, de telle sorte qu'un écoulement plastique supplémentaire, une fois la limite d'écoulement dépassée, survient à une contrainte légèrement plus faible que lorsque la contrainte vraie atteint la limite d'écoulement. Cet adoucissement intrinsèque rappelle les limites d'écoulement inférieure et supérieure associées à l'initiation (limite supérieure) et à la propagation (limite

inférieure) des bandes de Lüders observées dans les aciers doux (Meyers et Chawla, 1984).

Cet adoucissement peut également être attribuable à une hausse de température localisée dans la zone de striction. En effet, il est possible que le frottement interne entre les segments de macromolécules dans la région déformée puisse engendrer un échauffement adiabatique, comme le décrit la section précédente, se traduisant par une hausse locale de température. Si ce frottement est suffisamment intense, l'échauffement ainsi produit pourrait causer une diminution de la contrainte d'écoulement dans la région de striction. Cependant, un tel adoucissement a été observé dans des polymères semi-cristallins à très faible vitesse de déformation (Brauer et Müller, 1954; Lazurkin, 1958; Vincent, 1960), conditions pour lesquels l'échauffement adiabatique, s'il existe, est si faible qu'il est négligeable. Par conséquent, l'adoucissement doit tirer son origine d'un effet géométrique de réduction de section, d'un effet intrinsèque d'adoucissement et d'un effet d'échauffement adiabatique.

De plus, une fois la striction initiée, elle peut se poursuivre jusqu'à la rupture, comme dans le polymères semi-ductiles, ou se stabiliser, comme dans le polymères ductiles. Dans ce dernier cas, il devient plus facile pour le système de poursuivre la striction déjà entreprise aux éléments voisins le long de l'éprouvette, donnant lieu à la macrostriction. Dans la mesure où la section de l'éprouvette est uniforme et les propriétés du polymère constantes, la macrostriction se produit à force constante puisqu'elle ne consiste en fait qu'en une répétition du même phénomène de réduction de section d'un élément à l'autre de l'éprouvette. La macrostriction est accompagnée d'une réorientation de la structure macromoléculaire s'apparentant à une recristallisation. De fait, une augmentation marquée du taux de cristallinité dans les polymères semi-cristallins non orientés (par exemple: PE ou

PP) est généralement observée lors de la macrostriction. Une fois la macrostriction complétée, la déformation de l'éprouvette redevient uniforme et une augmentation supplémentaire de la déformation entraîne un durcissement jusqu'à la rupture éventuelle de l'éprouvette. Étant donné la rigidité de leur structure moléculaire, les polymères vitreux ne montrent généralement pas de macrostriction dans les conditions normales d'utilisation.

I.5 Principaux modes de déformation plastique des polymères

Deux principaux modes d'écoulement plastique sont observés dans les polymères en chargement monotone croissant ou chargement statique, soit la formation de craquelures (en anglais: *crazing*) et l'écoulement par cisaillement (en anglais: *shear yielding*) comme les décrivent les deux sections suivantes.

I.5.1 Formation des craquelures

Le phénomène de formation de craquelures a été observé dans une très large gamme de polymères vitreux et semi-cristallins lors d'une sollicitation mécanique en tension. Ces craquelures sont généralement de deux types, soit les craquelures extrinsèques ou type I formées en surface ou dans le volume du polymère (par exemple: défauts de surface, impuretés, particules, etc.), et les craquelures intrinsèques ou type II formées à travers le volume déformé de l'éprouvette à une température et une déformation relativement élevées. Ce deuxième type de craquelures est cependant relativement rare. Les craquelures dont il est question dans cet ouvrage sont exclusivement des craquelures extrinsèques ou type I et seront désignées dorénavant comme craquelures simplement par souci de concision. Le lecteur est référé à la monographie de Kausch (1987) ainsi qu'aux travaux de Dettenmaier (1983) et de Argon et Hannoosh (1977) pour une description complète des craquelures type II.

Les craquelures, dont l'aspect général est illustré à la figure I.7, sont couramment observées dans les polymères vitreux, comme le PS, le SAN, le PMMA, le PVC, le PSU, le PPO, le PC, etc., ainsi que dans certains polymères semi-cristallins, comme le PE, le PP, les PETP, le PET, le POM, etc. Les craquelures montrent généralement la présence de fibrilles principales alignées selon la contrainte de tension, de fibrilles transversales reliant les fibrilles principales et de nombreux microvides séparant ces différentes fibrilles. Les craquelures se propagent sur un plan perpendiculaire à l'axe de traction, s'apparentant ainsi aux fissures en mode I. Cependant, la présence de fibrilles permet à la craquelure de supporter une certaine contrainte, au contraire d'une fissure où toute la force est concentrée en tête de fissure. Finalement, la présence d'une zone plus déformée le long du plan central des craquelures (en anglais: *midrib*) est quelquefois notée (fig. I.7).

La présence de microvides, d'une taille initiale d'environ 20 nm (Kambour, 1973), engendre une réduction de 40 à 60% de la densité du polymère dans la craquelure lorsque comparée à celle du polymère de la matrice (déformée élastiquement). De plus, la formation de microvides ainsi que l'alignement des fibrilles dans les craquelures provoquent, dans les polymères vitreux et transparents, une augmentation de l'opacité ou blanchiment (en anglais: *stress-whitening*). Cette augmentation de l'opacité peut être utilisée pour observer la cinétique de formation des craquelures au moyen d'une technique consistant à mesurer l'intensité de la lumière réfléchie (ou transmise) au cours de la déformation (Chen, Chheda et Sauer, 1981). Cependant, cette technique n'est applicable que dans le cas de polymères transparents, ce qui constitue une limite très importante. Bucknall (1977) a montré que la formation de microvides cause une augmentation progressive du volume de l'éprouvette. Par dilatométrie, la cinétique de formation des craquelures peut donc être observée.

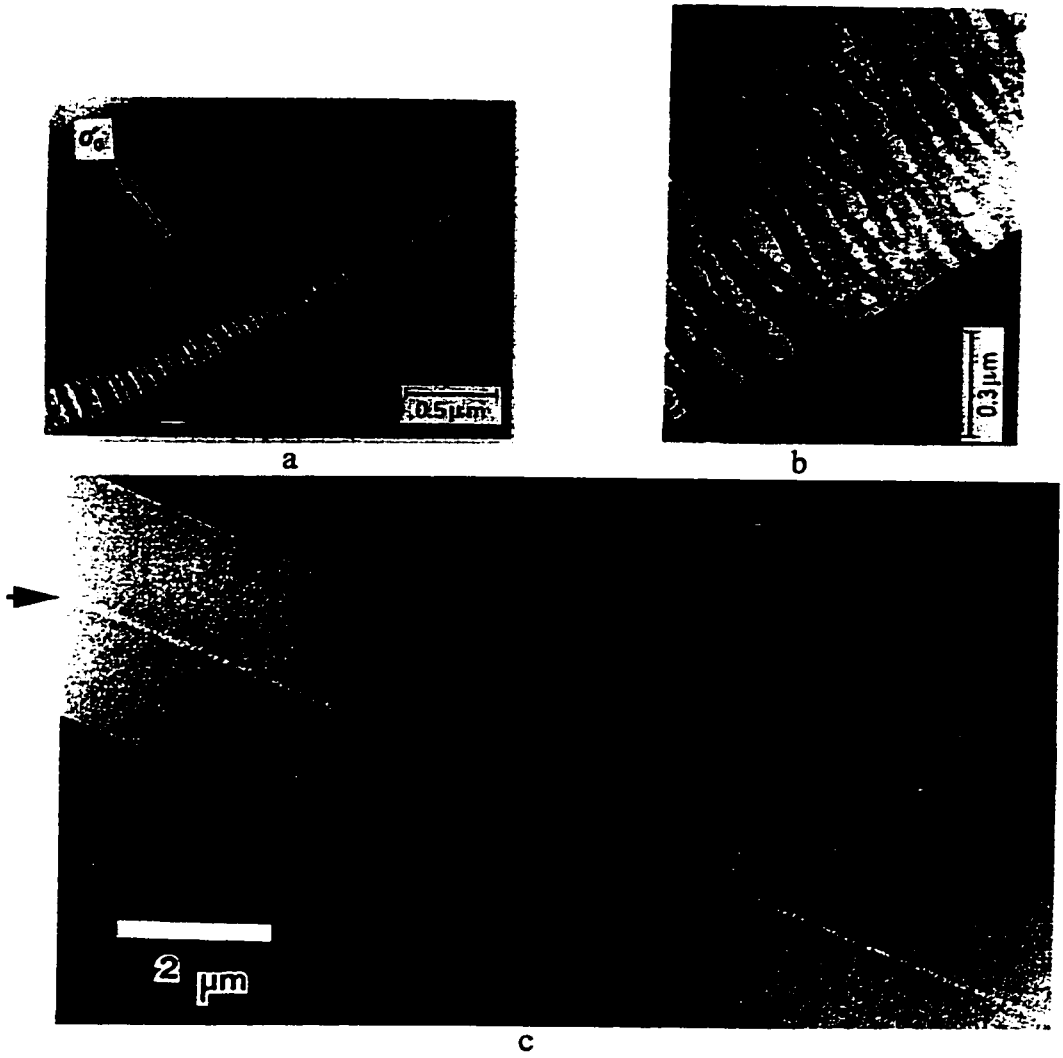


Figure I.7. a) Craquelure observée dans une lame mince de PS disposée sur un plan perpendiculaire à l'axe de traction; b) fibrilles principales parallèles à l'axe de traction, des fibrilles transversales et des microvides entre les fibrilles principales observées dans la craquelure en a); c) *midrib* (flèche) observée dans une craquelure formée dans une lame mince de PS. (Kausch, 1987).

Le comportement mécanique des craquelures a été évalué pour le PC (Kambour et Kopp, 1974) et pour le PS (Hoare et Hull, 1972). Leurs résultats ont montré que la limite d'écoulement de la craquelure R_C est légèrement inférieure à celle de la matrice. Cependant,

la déformation pouvant être accommodée par la craquelure est nettement supérieure à celle accommodée par la matrice de sorte que l'énergie emmagasinée par la craquelure lors de sa formation est bien supérieure à celle de la matrice. Le profil d'une craquelure a été évalué en fonction de la distance au point d'initiation de la craquelure dans une lame mince de PS (Lauterwasser et Kramer, 1979; Kramer, 1983). Ce profil révèle que l'allongement des fibrilles est constant sur une portion importante de la craquelure (typiquement 60%) et qu'il chute abruptement par la suite. De plus, un profil de la contrainte appliquée aux fibrilles le long de la craquelure a été proposé. Il semble que cette contrainte soit constante le long de la craquelure et légèrement inférieure à la contrainte nominale appliquée à l'ensemble de l'éprouvette. Néanmoins, un maximum de contrainte légèrement supérieure à la contrainte nominale est obtenu en tête de craquelure, soit à l'endroit où la fissure est éventuellement initiée.

Un modèle de formation des craquelures en quatre zones (fig. I.8), basé sur la représentation statistique des macromolécules enchevêtrées en un réseau de noeuds élastiques (Treloar, 1975), a été proposé (Dettenmaier, 1983; Döll, 1983; Döll et Könczöl, 1990; Friedrich, 1983; Kausch, 1987; Kramer, 1983; Kramer et Berger, 1990; Rabinowitz et Beardmore, 1972; Sauer et Chen, 1983; Sauer et Hara, 1990; Takemori, 1990). La première zone, zone A, est située immédiatement en avant de la craquelure et est soumise à une déformation plastique causée par la contrainte nominale S. La deuxième zone, zone B, est située en tête de craquelure et en constitue la zone d'initiation. L'alignement des fibrilles et la formation de microvides y sont donc amorcés. La troisième zone, zone C, correspond au corps de la craquelure et en constitue la zone de propagation en régime établi. La dernière zone, zone D, est située à l'arrière de la craquelure et correspond à la zone de rupture des fibrilles, soit la région en tête de fissure.

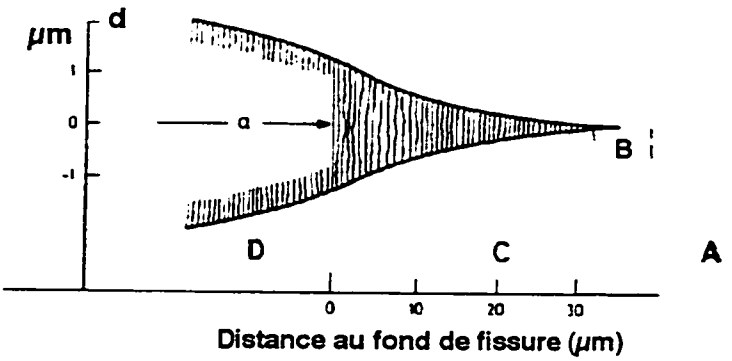


Figure I.8. Représentation schématique d'une craquelure dans un polymère amorphe selon la distance au fond de fissure (ou au centre de la craquelure) montrant quatre régions de déformation: déformation élastique (A), zone d'initiation (B), zone de propagation (C) et zone de rupture (D).

Pour une température nettement inférieure à T_g, les segments de macromolécules entre les points d'enchevêtrements comportent une mobilité interne (c'est-à-dire des segments d'une macromolécule par rapport à son ensemble) et externe (c'est-à-dire d'une macromolécule par rapport aux autres) très faibles. De plus, étant donné $\overline{M} > M_e$ dans les polymères utilisés en pratique, ce réseau peut être considéré comme rigide (*cf.* sect. I.3). Lorsque ce réseau enchevêtré est soumis à une déformation élastique (fig. I.8, zone A) sous l'action de la contrainte S, une contraction élastique du réseau d'enchevêtrements est activée et des contraintes locales se développent dans les segments de macromolécules entre les noeuds du réseau, y engendrant ainsi des concentrations de contrainte importantes. Cependant, tant que $S < R_c$ et $S < R_{e0.2}$, la déformation élastique se poursuit. Dans le cas d'un enchevêtrement rigide (à $T << T_g$), la contraction élastique du réseau est généralement prédominante jusqu'à l'initiation des craquelures puisque $R_c < R_{e0.2}$. Néanmoins, dans le cas de polymères à plus faible T_g ou de taux de déformation très faibles, soit des conditions pour lesquelles la rigidité de l'enchevêtrement est plus faible, la contraction élastique du réseau engendre des concentrations de contrainte pouvant atteindre $R_{e0.2}$ avant l'initiation

des craquelures puisque $R_{e0.2} < R_c$. Le cas échéant, une déformation par cisaillement peut être observée. Dans les deux cas, l'allongement doit être accommodé par une réduction de section ou un mécanisme alternatif.

La contraction latérale occasionnée par la déformation aux sites de concentration de contrainte est donc déterminée par la résistance à une réorganisation du réseau enchevêtré. Dans le cas des polymères linéaires orientés et très peu enchevêtrés ($\overline{M} < M_e$), une rupture fragile, pour une orientation parallèle à l'axe de traction, ou une rupture par désenchevêtrement complet, pour toute autre orientation, est observée. Dans le cas d'un polymère enchevêtré ($\overline{M} > M_e$), la contraction latérale est limitée par le réseau d'enchevêtrements. Néanmoins, la présence de défauts de surface, de particules ou d'impuretés dans le volume peut cependant favoriser une telle contraction. À mesure que la contrainte augmente, la contraction élastique est de plus en plus difficile à réaliser. Pour accommoder une déformation supplémentaire, le réseau d'enchevêtrements doit donc se réorganiser, donnant lieu ainsi à une déformation plastique (fig. I.8, zone B). Cette déformation plastique peut survenir de deux façons. Dans le cas d'enchevêtrements rigides n'offrant aucune possibilité de glissement de macromolécules, l'amorçage de microvides dans les zones de concentration de contrainte, soit notamment les points d'enchevêtrements, est généralement observé, permettant ainsi une réorientation localisée du réseau d'enchevêtrements pour accommoder la contraction latérale. Dans le cas d'enchevêtrements moins rigides, la déformation a lieu par cisaillement localisé des macromolécules sous la forme de fines bandes de cisaillement (Henkee et Kramer, 1986; Donald et Kramer, 1981) semblables à celles observées dans les métaux. Un arrêt progressif de la réorientation du réseau, suivi d'une augmentation de la contrainte et une réinitiation des deux précédents mécanismes peuvent également être observés. Le cas échéant, une multiplication des microvides ou l'amorçage d'un cisaillement généralisé

menant à la striction peuvent survenir (Henkee et Kramer, 1984; *ibid.*, 1986; Donald et Kramer, 1982).

Deux mécanismes sont proposés pour expliquer la formation des microvides, soit le mécanisme de rupture de chaînes (en anglais: *chain scission*) et le mécanisme de glissement/désenchevêtrement de chaînes (en anglais: *chain slippage*). Le mécanisme de rupture de chaînes (Zarkrevskii et Zhurkov, 1972) prévoit l'allongement des macromolécules approximativement parallèles aux contraintes locales, causant ainsi leur rupture et introduisant la formation de radicaux libres très réactifs. Ceux-ci réagissent avec les macromolécules voisines (réaction radicalaire: Rosen, 1993), ce qui engendre la formation de nouveaux radicaux libres réagissant avec les macromolécules avoisinantes. La présence d'un nombre grandissant de macromolécules coupées par cette réaction en chaîne engendre la formation d'un microvide. La formation de radicaux cesse lorsque les contraintes sont relaxées. Cependant, étant donné que la craquelure subit une contrainte constante, rien ne semble s'opposer à la poursuite de cette réaction à l'infini. La rupture devrait donc avoir lieu par un mécanisme semblable au clivage observé dans les matériaux cristallins puisque la rupture a lieu par rupture des macromolécules sur un plan localement perpendiculaire à l'axe de traction. De plus, le modèle de rupture de chaînes tel que présenté devrait engendrer des concentrations de contrainte favorisant sa continuation, ce qui n'est évidemment pas observé, la taille des microvides étant de l'ordre de 20 à 60 nm.

Le mécanisme de glissement/désenchevêtrement de chaînes (Peterlin, 1975), proposé pour expliquer la formation de microvides, est quant à lui basé sur l'hypothèse que les extrémités des macromolécules sont disposées préférentiellement à la surface des enchevêtrements. Lorsqu'elles sont soumises à une contrainte, les macromolécules se contractent, glissent les unes par rapport aux autres et laissent éventuellement derrière elles des microvides. Ce

modèle présente l'avantage de permettre la formation de microvides stables sans introduction supplémentaire de zone de concentration de contrainte puisque le glissement évoqué survient aux points d'enchevêtrements. De plus, les contraintes étant concentrées à ces points d'enchevêtrements, le glissement des macromolécules, en plus de causer la formation de microvides, permet de relaxer les contraintes par la perte d'enchevêtrements. Ce modèle est en général le modèle retenu pour expliquer la formation des microvides dans les polymères thermoplastiques.

Une fois les microvides formés, la contraction latérale peut être accommodée et les fibrilles entre les microvides peuvent s'allonger selon la contrainte de tension, formant ainsi les craquelures (fig. I.8, zone C). Cependant, cette contraction n'est pas accompagnée d'une réduction de la section de l'éprouvette car la formation des microvides, engendrant une diminution de la densité locale du polymère, permet de contrebalancer la réduction de section. La densité du polymère est néanmoins réduite. L'allongement des fibrilles facilite également la formation et la coalescence de nouveaux microvides car leur contraction latérale est plus facile, les fibrilles subissant un état de contrainte plane au contraire du reste de l'éprouvette. Dans ces conditions, les craquelures sont en général peu nombreuses car elles sont formées en surface ou à certains défauts de la matrice (par exemple: particules, discontinuités, impuretés, etc.) où leur initiation est facilitée en raison des concentrations de contraintes additionnelle qu'ils introduisent. Une fois la craquelure initiée, il est plus facile pour le système d'y concentrer la déformation plutôt que d'initier la formation d'une autre craquelure.

Cette explication des phénomènes menant à la formation de craquelures est entièrement basée sur le réseau élastique d'enchevêtrements attribué à la structure moléculaire des polymères vitreux. Cependant, la formation de craquelures est également observée dans les

polymères semi-cristallins. Il semble toutefois que les phénomènes menant à leur formation en soient très semblables. En effet, la principale distinction à introduire est qu'une structure partiellement ordonnée mais discontinue doit être considérée pour les polymères semi-cristallins. La formation des craquelures a été observée dans le PE (Argon et Hannoosh, 1977; Gleiter, Hornbogen et Petermann, 1972), dans des lames minces de PS isotactique (Brady et Yeh, 1973) et de PP (Sakaoku et Peterlin, 1971). Ces résultats ont montré une activation d'un glissement localisé à certains sites favorisés dans les zones amorphes entre les lamelles cristallines, tels que des microvides présents dans la microstructure, des zones amorphes orientées parallèlement au plan de cisaillement maximal, etc. Dans ce cas, la déformation imposée est presqu'entièrement accommodée dans ces zones interlamellaires amorphes. Ce glissement des zones amorphes, ainsi que la réorientation des lamelles cristallines selon l'axe de traction qu'il provoque, permettent de relaxer les contraintes. Lorsque la contrainte devient suffisamment grande, les lamelles cristallines sont disloquées en blocs de 10 à 30 nm (Brady et Yeh, 1973), y causant ainsi la formation de microvides pour conserver le volume. À mesure que la contrainte augmente, les petits blocs s'étirent, ce qui engendre la croissance et la coalescence des microvides. La zone ainsi déformée présente un aspect similaire à celui des craquelures observées dans les polymères amorphes.

Il est donc possible de décrire la formation des craquelures dans les polymères semi-cristallins selon un modèle similaire à celui présenté pour les polymères amorphes. La différence principale que comportent ces deux modèles provient de l'origine des microvides. Dans le cas des polymères semi-cristallins, ces microvides sont formés par la dislocation et le déplacement des lamelles cristallines. Au niveau moléculaire, les mécanismes de formation des microvides restent néanmoins les mêmes puisqu'ils ont lieu dans la phase amorphe. Les paramètres ayant le plus d'influence sur l'initiation des

craquelures sont évidemment le degré de cristallinité et la masse moléculaire ou le DP (Friedrich et Karsch, 1981). En effet, il semble que le volume déformé lors de la formation des craquelures augmentent avec la masse moléculaire. De plus, étant donné que le degré de cristallinité diminue lorsque la masse moléculaire augmente, la proportion du volume occupé par les zones amorphes augmente, ce qui favorise la formation des craquelures. Pour des tailles sphérulitiques relativement faibles, cet effet est plus marqué puisque la densité des régions amorphes est plus grande, à un taux de cristallinité donné. Une augmentation de la masse moléculaire des polymères semi-cristallins permet également une stabilisation supplémentaire de la craquelure car la zone de croissance de la craquelure (fig. I.8, zone C) s'étend sur une plus longue distance. En effet, l'augmentation de la longueur des macromolécules permet un étirement plus prononcé des zones amorphes entre les lamelles cristallines. La croissance de la craquelure étant contrôlée par l'étirement des zones amorphes, cette croissance augmente lorsque leur étirement augmente.

I.5.2 Croissance des craquelures

Étant donné que la croissance des craquelures est déterminée par leur élargissement selon l'axe de traction, d'une façon similaire au bâillement d'une fissure ou CTOD (pour *crack tip opening displacment* en anglais), leur croissance peut être caractérisée par l'allongement maximal ainsi que la contrainte maximale que peut supporter une fibrille dans une craquelure. Pour une fissure dans un corps élastique soumis à une contrainte σ

$$\sigma = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \qquad (I.7)$$

dans le plan de la fissure à une distance r du fond de fissure caractérisée par le facteur d'intensité de contrainte K_I en mode I, l'élargissement selon l'axe de tension 2υ est donné par

$$2\upsilon = \frac{8K_I}{E^*}\sqrt{\frac{r}{2\pi}} \tag{I.8}$$

où E^* est le module d'élasticité corrigé ($E^* = E$ en contrainte plane et $E^* = E/1\text{-}\nu^2$ en déformation plane). De plus, la taille de la zone plastique s dans le cas où la déformation est confinée en fond de fissure (Dugdale, 1960) est donnée par

$$s = \frac{\pi}{8}\left(\frac{K_I}{R_c}\right)^2 \tag{I.9}$$

En appliquant la solution de Goodier et Field (1963), l'expression suivante du profil de la zone plastique est obtenu

$$2\upsilon(x) = \frac{8R_c s}{\pi E^*}\left[\zeta - \frac{x}{2s}\ln\left(\frac{1+\zeta}{1-\zeta}\right)\right] \tag{I.10}$$

où $\zeta = \sqrt{(1\text{-}x/s)}$, $x > 0$ et le fond de fissure est situé à $x = 0$. Ce modèle permet de définir un rapport constant entre l'augmentation maximale de la largeur de la zone plastique et sa longueur qui ne dépend que des propriétés du matériau, et non des conditions d'essai. Ce rapport est donné par

$$\frac{2\upsilon_{max}}{s_{max}} = \frac{8}{\pi}\frac{R_c}{E^*} \tag{I.11}$$

Ce rapport constant est en accord avec l'allongement constant des fibrilles observé dans les craquelures (Lauterwasser et Kramer, 1979; Kramer, 1983). L'intérêt principal de ce modèle est qu'il prévoit une taille de zone plastique à partir d'une contrainte de tension uniformément distribuée le long de cette zone. Cependant, l'hypothèse d'un matériau élasto-linéaire parfaitement plastique permettant une distribution uniforme de la contrainte le long de la craquelure constitue certainement une simplification extrême de la situation réelle, particulièrement en tête de craquelure (fig. I.8, zone B) où une contrainte maximum est observée. De plus, les phénomènes de durcissement et d'adoucissement ne sont pas considérés par ce modèle.

Il a néanmoins été démontré (Lauterwasser et Kramer, 1979; Kramer, 1983) que: i) la contrainte est approximativement uniforme à la surface des craquelures, ii) cette contrainte est légèrement inférieure à la contrainte nominale, iii) la largeur de la craquelure est constante sur une certaine distance et iv) la largeur de la craquelure tombe brusquement à zéro en tête de craquelure (4). De plus, en divisant le profil de contrainte à la surface de la craquelure par le profil de distribution des fibrilles, la contrainte réelle dans les fibrilles est obtenue. Or, cette contrainte est quatre ou cinq fois supérieure à la contrainte moyenne supportée par la craquelure (Kramer, 1983). Sous l'action d'une telle contrainte, les fibrilles s'allongent jusqu'à leur rupture. Cet allongement peut avoir lieu par fluage des fibrilles ou par écoulement de la matrice dans les fibrilles (en anglais: *surface drawing*). Verheulpen-Heymans (1979) a démontré que l'épaisseur des craquelures progressivement décroissante en tête de craquelure, en parallèle avec la distribution uniforme de contrainte, indiquent un mécanisme d'écoulement de la matrice dans les fibrilles plutôt qu'un mécanisme d'étirement des fibrilles ou de fluage des fibrilles. Cet écoulement est néanmoins proportionnel à la durée d'application de la charge. En effet, des mesures d'indice de réfraction des craquelures dans les polymères transparents, pouvant être relié à la déformation des fibrilles (indice de réfraction proportionnel à l'alignement des fibrilles), ont démontré que la déformation des fibrilles est constante au cours de la croissance des craquelures et ne varie pas selon la contrainte appliquée. Le mode de croissance des craquelures est donc probablement contrôlé par l'écoulement de la matrice dans les fibrilles et non par fluage des fibrilles.

En outre, un modèle faisant intervenir une zone active adoucie entre les fibrilles et la matrice a été proposé (Kramer, 1983). Une technique consistant à déposer des particules d'or à l'interface craquelure-matrice dans la zone active (Kramer et Berger, 1990) a permis de montrer que ces particules, initialement présentes dans la matrice près de l'interface

craquelure-matrice, se retrouvent progressivement dans les fibrilles de la craquelure au cours de sa croissance. L'allongement des fibrilles provient donc effectivement de l'écoulement de cette zone active. De plus, la largeur de la zone active augmente lorsque la température augmente ou le taux de déformation diminue. Cette observation est cohérente avec le comportement des polymères vitreux montrant un adoucissement et une striction retardées à température élevée ou à faible taux de déformation en raison de la stabilité accrue des craquelures dans ces conditions. Le concept de zone active semble donc bien s'appliquer au phénomène de croissance des craquelures.

Un rapport d'allongement des fibrilles selon la longueur d'une craquelure, désigné par λ, pour caractériser la déformation des fibrilles a été proposé par Kramer (1983). Une excellente corrélation a été observée dans plusieurs polymères, comme le PS, le PC, le PPO, le PSMLA, le PVT, le PTBS, le SAN et le PSMMA (Donald et Kramer, 1982*bis*; Donald, Kramer et Bubeck, 1982) entre λ et λ_{max}, défini comme le rapport d'allongement théorique maximal d'une chaîne dans le réseau d'enchevêtrements donné par

$$\lambda_{max} = \frac{l_e}{d} \qquad (I.12)$$

avec

$$l_e = l_o \frac{M_e}{M_o} \qquad (I.13)$$

et

$$d = K\sqrt{M_e} \qquad (I.14)$$

où l_e est le périmètre moyen entre les points d'enchevêtrements, d est la distance entre les bouts de chaînes dans un réseau enchevêtré, l_o est la longueur moyenne (DP) du polymère

et K est une constante déterminée par la configuration macromoléculaire. De plus, la densité d'enchevêtrements est donnée par

$$\nu_e = \frac{\rho N_A}{M_e} \tag{I.15}$$

où ρ est la densité du polymère et N_A est le nombre d'Avogadro. Finalement, un polymère réticulé comporte une densité d'enchevêtrements ν_e ainsi qu'une densité de réticulation additionnelle ν_x, de telle sorte que

$$\nu_t = \nu_e + \nu_x \tag{I.16}$$

pour lequel λ_{max} est donné par

$$\lambda_{max} = \frac{A}{\sqrt{\nu_t}} = \left(\frac{l_o \sqrt{\rho N_A}}{K M_o} \right) \frac{l}{\sqrt{\nu_t}} \tag{I.17}$$

Une augmentation de la densité de réticulation, d'origine physique ou chimique, du polymère entraîne donc une diminution du λ_{max} que peut présenter une fibrille. Ce paramètre constitue le paramètre fondamental contrôlant l'écoulement de la matrice dans les fibrilles, via la zone active, et donc contrôle la croissance des craquelures. R_c étant inversement proportionnel à λ_{max}

$$R_c \propto \sqrt{\nu_t} \propto \frac{l}{\lambda_{max}} \tag{I.18}$$

R_c augmente quand λ_{max} diminue. Lorsque $R_c > R_{e0.2}$, une transition d'un mode de déformation et de rupture par formation de craquelures à un mode de déformation par cisaillement est observée (Döll, 1983; Friedrich, 1983; Henkee et Kramer, 1984; Kramer, 1983; Kramer et Berger, 1990). Étant donné sa simplicité, la densité d'enchevêtrements ν_e, plutôt que le rapport d'allongement, est généralement le paramètre utilisé pour déterminer le mode de déformation. Ces deux paramètres sont néanmoins dépendants. Pour ν_e relativement faible ($< 4 \times 10^{25}$ m^{-3}), un mode de déformation par craquelures est exclusivement observé. Pour ν_e moyen (entre 4 et 8 x 10^{25} m^{-3}), un mode mixte de

déformation, soit par formation de craquelures et cisaillement, est observé. Pour ν_e élevé ($> 8 \times 10^{25}$ m^{-3}), un mode de déformation par cisaillement est observé. Comme λ_{max} est inversement proportionnel à ν_e (éq. I.17), ces résultats montrent qu'un désenchevêtrement plus important est nécessaire lors de la formation des craquelures que lors du cisaillement. La transition d'un mode de déformation par craquelures à un mode de cisaillement provient du travail supplémentaire que doit fournir le système pour briser les points d'enchevêtrements. Lorsque le désenchevêtrement nécessaire est trop important, il lui devient plus facile d'activer un cisaillement. Finalement, une augmentation de la masse moléculaire, une augmentation du degré de réticulation, une diminution de l'écart par rapport au T_g ont toutes pour conséquence de faire augmenter R_c, de sorte que R_c peut devenir supérieur à $R_{e0.2}$, favorisant ainsi une déformation par cisaillement plutôt que par formation de craquelures (Kramer et Berger, 1990).

I.5.3 Rupture des craquelures

La rupture des craquelures (fig. I.8, zone D) survient lorsque la contrainte agissant sur la craquelure ne peut plus être supportée par les fibrilles. Cependant, le modèle présenté pour la croissance des craquelures semble suggérer que tant que la matrice peut "s'écouler" dans les fibrilles, ces dernières peuvent supporter la contrainte appliquée. Il est évident que les fibrilles ne peuvent s'étendre indéfiniment et donc que leur croissance est limitée. En effet, le désenchevêtrement occasionné par la formation des fibrilles implique une réduction du nombre de chaînes n qu'elles contiennent en moyenne. Lorsque λ_{max} est atteint, le nombre de chaînes dans les fibrilles est égal au nombre critique de chaînes n_e nécessaire pour qu'elles supportent la contrainte appliquée. Si la contrainte appliquée augmente, n devient inférieur à n_e et la rupture des fibrilles survient. Pour évaluer n_e, le nombre initial de chaînes n_o est défini (Kramer, 1983)

$$n_o = \frac{\pi \nu d D_o^2}{8} \tag{I.19}$$

où D_o est l'espacement interfibrillaire initial. Le nombre critique de chaînes n_e est donné par

$$n_e = n_o q\left(1 - \frac{M_e}{qM_n}\right) \tag{I.20}$$

où q est la fraction de chaînes qui survit au désenchevêtrement lors de la formation des fibrilles ($q = \lambda/\lambda_{max}$). Le facteur $1 - M_e/qM_n$ est une correction tenant compte de la proportion de chaînes qui ne participent pas à l'enchevêtrement. Les équations I.18 et I.19 montrent que la stabilité des fibrilles est d'autant plus grande que la densité d'enchevêtrements et la masse moléculaire sont grandes. De plus, il a récemment été proposé (Hui et Kramer, 1995) que la valeur critique du bâillement de la craquelure $2\upsilon_c$ est donnée par

$$2\upsilon_c = 2\upsilon_c^{\infty}\left(1 - \frac{M_e}{qM_n}\right)^2 \tag{I.21}$$

et par conséquent le taux de restitution d'énergie élastique critique G_{Ic} (proportionnel à K_{Ic}) est donné par

$$G_{Ic} = G_{Ic}^{\infty}\left(1 - \frac{M_e}{qM_n}\right)^2 \tag{I.22}$$

où $2\upsilon_c^{\infty}$ et G_{Ic}^{∞} sont les valeurs critiques de $2\upsilon_c$ et G_{Ic} pour une masse moléculaire infinie.

La rupture est donc contrôlée par la perte d'enchevêtrements dans les fibrilles. Lorsque $n < n_e$ dans une fibrille, cette dernière ne peut plus supporter la charge appliquée et sa rupture survient. La force que supportait cette fibrille est ainsi transférée aux fibrilles avoisinantes qui subissent éventuellement le même sort. Lorsque

$$n(\sigma_f \cdot A_f) < R_c \cdot A_c \tag{I.23}$$

où R_f est la contrainte de rupture des fibrilles, A_f est la section moyenne des fibrilles et A_c est l'aire de l'interface craquelure-matrice, la rupture de la craquelure survient. De plus, la rupture des fibrilles est généralement observée à interface craquelure-matrice (Hertzberg, 1976; Hertzberg et Manson, 1980).

Cependant, il semble que le mode de rupture dépende de la vitesse de propagation de la fissure. En effet, la surface de rupture d'un polymère thermoplastique présente en général au moins deux aspects différents, soit une zone d'aspect très lisse et réfléchissant, désignée par zone "miroir", et une zone d'aspect rugueux et très irrégulier montrant fréquemment une série de fines bandes visibles à faible grossissement ou même à l'oeil nu (en anglais: *hackle bands*). Ces deux aspects de la surface de rupture d'un polymère thermoplastique sont abondamment étudiés dans la littérature (*cf.* revues: Döll, 1983; Kausch, 1987) et un modèle, illustré à la figure I.9, a été proposé pour les expliquer (Hull, 1975).

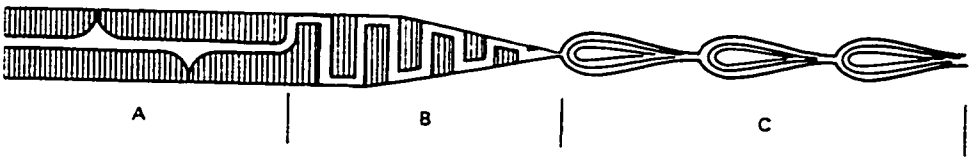


Figure I.9. Modèle de propagation de la fissure dans la zone de craquelures; la zone A montre une propagation à travers la zone la plus étirée de la craquelure, soit la *midrib*, associée à la rupture en "îlots", la zone B montre la propagation à l'interface craquelure-matrice d'un côté et de l'autre du plan de fissuration et la zone C montre la propagation à travers des zones de craquelures successives associée à la rupture en bandes. (Hull, 1975)

Ce modèle comporte trois régions (A, B et C) en fonction de la vitesse de propagation de la fissure. La région A correspond à la zone "miroir" observée à faible vitesse de propagation et est formée par la propagation de la fissure à travers la *midrib*. À plus forte vitesse, la

fissure se propage aux interfaces craquelure-matrice (région B), en alternant d'une interface à l'autre, produisant sur la surface de rupture à fort grossissement un aspect "d'îlots" ou de bandes dont le pourtour est décrit par une série de fibrilles laissées par le changement d'interface de propagation. La taille de ces "îlots" ou de ces bandes décroît à mesure que la fissure s'approche de la région en tête de craquelure, soit où la craquelure devient plus mince. Dans ces deux régions de propagation, la formation d'une craquelure unique précède toujours la propagation de la fissure. Cependant, lorsque la vitesse de propagation de la fissure dépasse la vitesse de formation de la craquelure dans toute la zone plastique, l'étape finale de la rupture en atteinte, montrant la zone d'aspect irrégulier montrant fréquemment une série de bandes (région C). À fort grossissement, ces bandes présentent un aspect très semblable à celui des "îlots" observés dans la région B, témoignant d'un mode de rupture à travers une craquelure par propagation le long de l'interface craquelure-matrice de part et d'autre de la craquelure. La région C correspond donc à la formation d'une région de craquelures secondaires très fines formées en fond de fissure, suivie par la propagation de la fissure à travers une de ces craquelures. Une fois la fissure propagée à travers une craquelure secondaire, le processus de formation de ces dernières est repris, ce qui produit l'aspect rugueux et irrégulier en bandes.

Finalement, même si le rôle des fibrilles transversales n'a pas été considéré jusqu'ici, il semble que ces fibrilles supportent une partie non négligeable de la contrainte exercée sur les fibrilles et qu'elles contribuent à la stabilité de la croissance des craquelures (Brown, 1991). De plus, leur présence entre les fibrilles principales assurent un rayon en fond de fissure (fig. I.8, zone D) relativement faible. Si ces fibrilles n'étaient pas présentes, ce rayon serait au contraire très grand (fond de fissure très émoussé) en raison de la présence des fibrilles principales alignées selon la contrainte de tension, ce qui ne semble pas être le cas (Doyle, 1982). De plus, un tel rayon ne pourrait pas expliquer la propagation de la

fissure dans la craquelure en raison du faible facteur d'intensité de contrainte qu'il implique.

I.5.4 Écoulement par cisaillement

Dans les conditions où la formation de craquelures n'est pas favorisée (densité d'enchevêtrements et température trop élevées), une déformation localisée dans un plan orienté selon la contrainte principale τ_{max} est observée (Friedrich, 1983; Li, 1984; Ward, 1979; *ibid.*, 1984). Ce mode de déformation présente une apparence similaire aux bandes de cisaillement dans les métaux. De plus, il ne s'accompagne pas d'un gain de volume. Un modèle relativement simple a été proposé (Li, 1984; Sternstein, 1975; Sternstein et Myers, 1973; Sternstein et Ongchin, 1969) pour expliquer la formation de ces bandes. Ce modèle prévoit une réorientation des segments de chaînes enchevêtrées selon les plans de cisaillement maximal comme l'illustre la figure I.10. Ce modèle est basé sur le critère suivant

$$\tau_o = \tau + \mu\sigma_n + \beta\sigma_h \qquad (I.24)$$

où τ est la contrainte de cisaillement, σ_n est la contrainte normale au plan de cisaillement, σ_h est la contrainte hydrostatique et μ et β sont respectivement le coefficient de contrainte normale (coefficient de friction) et hydrostatique (dilatation-contraction). Lorsque la contrainte principale est parallèle au plan de cisaillement (cisaillement pur), ce critère correspond au critère de Tresca modifié pour tenir compte de la pression hydrostatique.

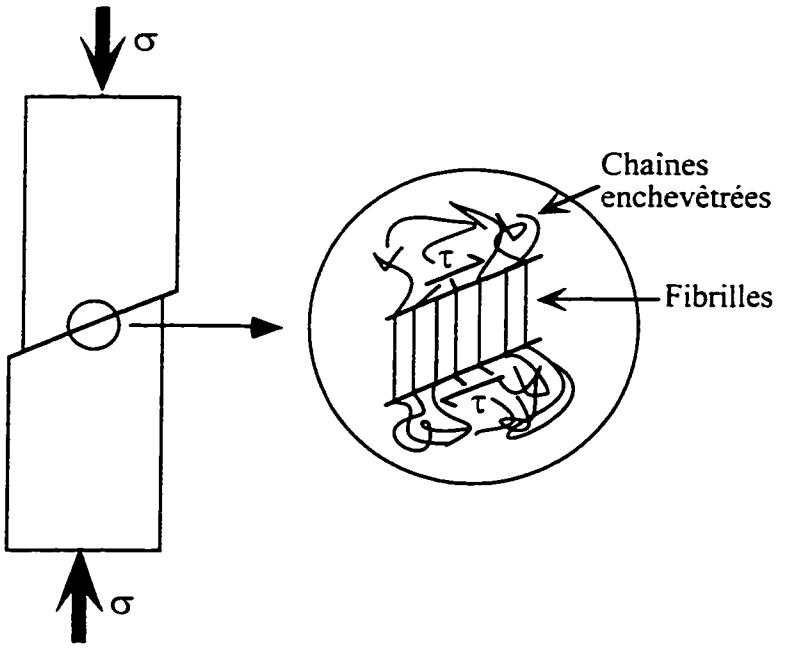


Figure I.10. Représentation schématique d'une bande de cisaillement dans un polymère thermoplastique.

La déformation par cisaillement peut se manifester par la formation dans la zone déformée d'un grand nombre de fines bandes de cisaillement diffus, au contraire des bandes de cisaillement localisé présentées à la figure I.10. Dans les deux cas, cependant, il semble que la formation des bandes de cisaillement soit associée à une réorganisation pouvant mener à une recristallisation partielle ou complète des macromolécules contenues dans ces dernières. De plus, la formation de ces bandes est responsable du blanchiment observé au cours d'essais mécaniques sur des polymères montrant une déformation par cisaillement. Des bandes individuelles relativement larges du même type que celle montrée à la figure I.10 ont été observées dans le PS testé en compression à des taux de déformation très élevés et à $T < 0.75\ T_g$ (Wu et Li, 1976; *ibid.*, 1976*bis*). Dans ce cas, un comportement relativement fragile est obtenu et un blanchiment n'est observée que dans la bande déformée. Pour des taux de déformation plus faibles et à $T > 0.75\ T_g$, de fines

bandes de cisaillement ont été observées dans la zone plastique. Dans ce cas, un comportement ductile généralement suivi d'une macrostriction et d'un durcissement est observé. Par conséquent, le blanchiment couvre toute la zone déformée. Friedrich (1983) a également observé ces deux types de cisaillement dans le PP, le PS et le PB pour lesquels il a identifié la température comme étant le paramètre principal affectant le mode de cisaillement (localisé ou diffus). En effet, la transition du mode de cisaillement localisé au mode de cisaillement diffus correspond à environ 0.75 T_g dans les trois cas, peu importe les paramètres moléculaires. Étant donné le principe de superposition temps-température, un effet similaire peut également être obtenu en fonction du taux de déformation.

Alors que la formation des larges bandes de cisaillement donne lieu à un comportement fragile en raison de la localisation de la déformation, la formation des bandes diffuses peut mener à plusieurs types de comportement. Dans le cas où les craquelures et les bandes diffuses sont observées (*cf.* paragr. I.5.2), l'intersection éventuelle d'une craquelure avec une bande de cisaillement cause l'arrêt de la propagation des craquelures, ou terminaison, permettant un comportement ductile ou semi-ductile (Bucknall, 1977). Cependant, l'intersection de deux bandes de cisaillement peut donner lieu à la formation de microvides, comme l'illustre la figure I.11, pouvant à leur tour engendrer la formation de craquelures. Ce deuxième cas semble être celui le plus fréquemment observée (Friedrich, 1983).

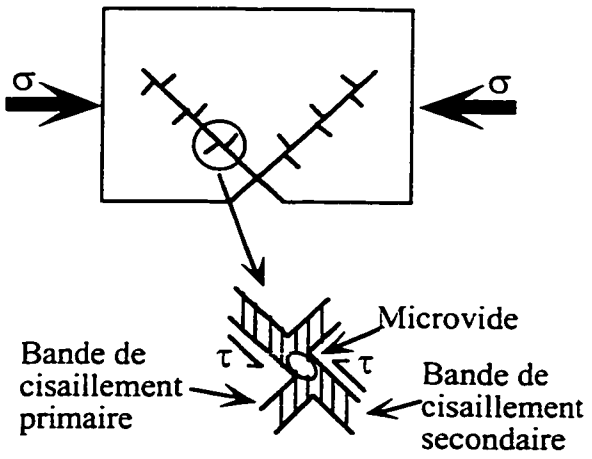


Figure I.11. Représentation schématique de la formation et du glissement des bandes de cisaillement menant éventuellement à la formation de microvides et de microfissures.

Dans le cas des polymères semi-cristallins, les mêmes mécanismes de formation de bandes de cisaillement ont lieu. L'influence des régions amorphes entre zones cristallines, ou espaces intersphérulitiques, doit cependant y être considérée, surtout dans le cas des structures cristallines relativement grossières. Lorsqu'une fissure est formée le long d'une bande de cisaillement dans une sphérulite, cette fissure se propage jusqu'à l'espace intersphérulitique. À cet endroit, la fissure peut se propager à l'intérieur de la sphérulite voisine ou bien suivre la région intersphérulitique. En général, ce deuxième parcours constitue le parcours favorisé, surtout dans le cas où l'angle entre la région intersphérulitique et le plan de cisaillement est faible (Hornbogen et Friedrich, 1980). Cependant, lorsque la déviation de la fissure par rapport au plan original de propagation est trop grande, la propagation peut se poursuivre sur une autre bande de cisaillement. Un changement de parcours peut également avoir lieu selon le second plan de cisaillement lorsque celui-ci est dans la même orientation qu'une région intersphérulitique. Des fissures secondaires pouvant mener à une rupture intersphérulitique sont ainsi crées. La figure I.12 illustre ces différents types de rupture dans un polymère semi-cristallin.

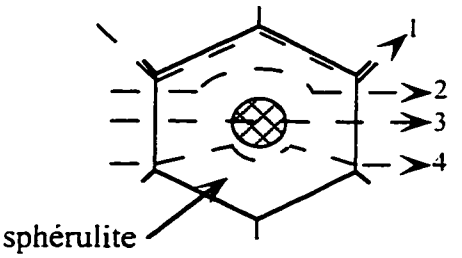


Figure I.12. Représentation schématique des différents types de fissuration dans un polymère semi-cristallin: fissuration intersphérulitique (1), quasi-intersphérulitique (2), transphérulitique tangentielle (3) et transphérulitique radiale (4).

Un critère de rupture K_{IIc} a été proposé pour les polymères amorphes ou semi-cristallins (Friedrich, 1983) en mode II

$$K_{IIc} = \sqrt{\tau_{bi}\varepsilon_f G n^2 L} \qquad (I.25)$$

et

$$\tau_{bi} = 0.5\sigma_{bi}\sin 2\phi \qquad (I.26)$$

où τ_{bi} est la contrainte d'écoulement (en cisaillement) d'une bande de cisaillement, σ_{bi} est la contrainte normale d'écoulement des bandes de cisaillement, $\phi \approx 45°$, ε_f est la déformation à la rupture, G est le module de cisaillement, n est le coefficient de durcissement (très faible pour les polymères) et L est une constante. Il semble que K_{IIc} augmente lorsque le degré de cristallinité augmente et la taille des sphérulites diminue. Une diminution de température engendre une augmentation de la contrainte d'initiation des bandes de cisaillement, favorisant la formation de craquelures plutôt que la formation de bandes de cisaillement à faible température. Le lecteur est référé aux travaux de Friedrich (1983), Hobbs et Dekkers (1989), Li (1984) et Maxwell et Yee (1981) pour une discussion plus complète de ce mode de déformation.

ANNEXE II

REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES MÉCANISMES DE FISSURATION EN FATIGUE-PROPAGATION DU POLYSTYRÈNE ET DU MÉLANGE POLYSTYRÈNE/POLYÉTHYLÈNE

Formation des stries de fatigue (inspirée de Laird et Smith, 1962)

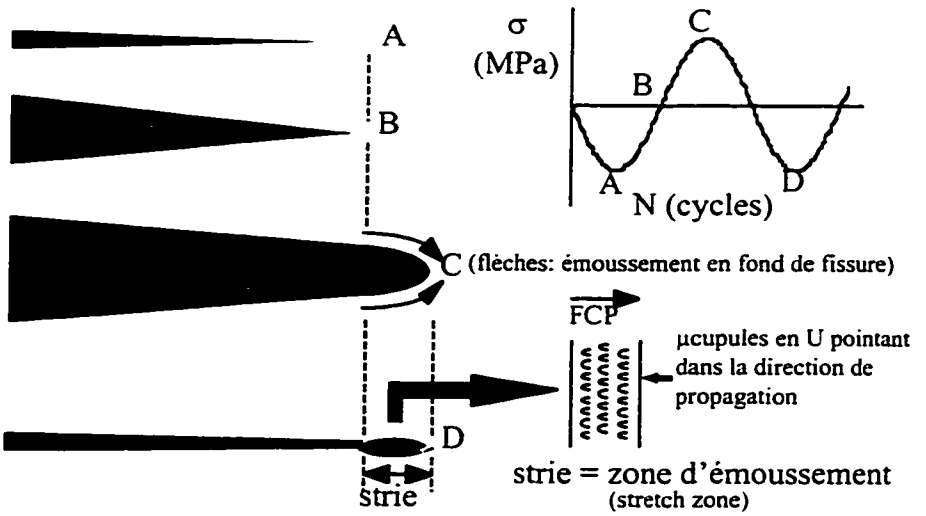
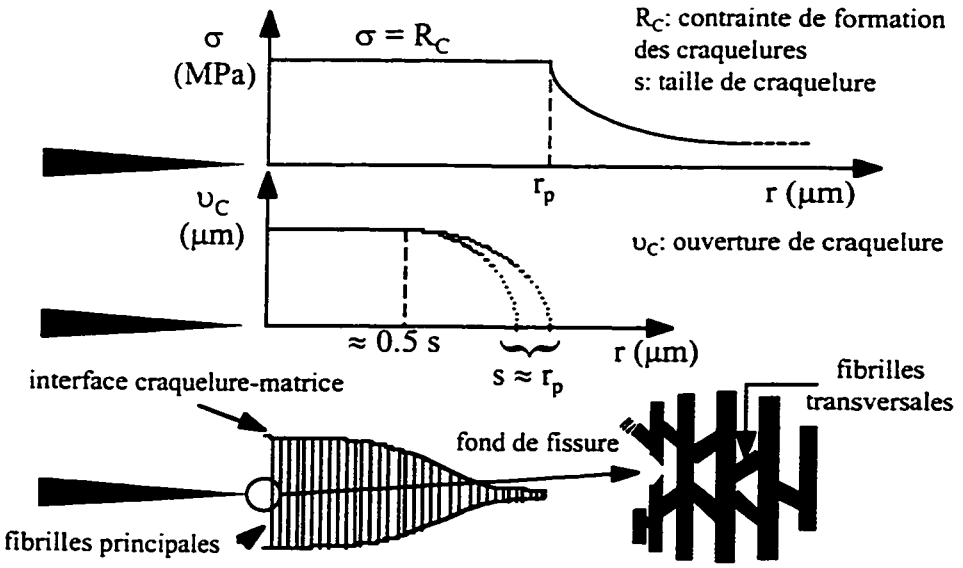


Figure II.1. Modèle de formation des stries de fatigue à da/dN élevé dans le polystyrène.

Formation des DGB



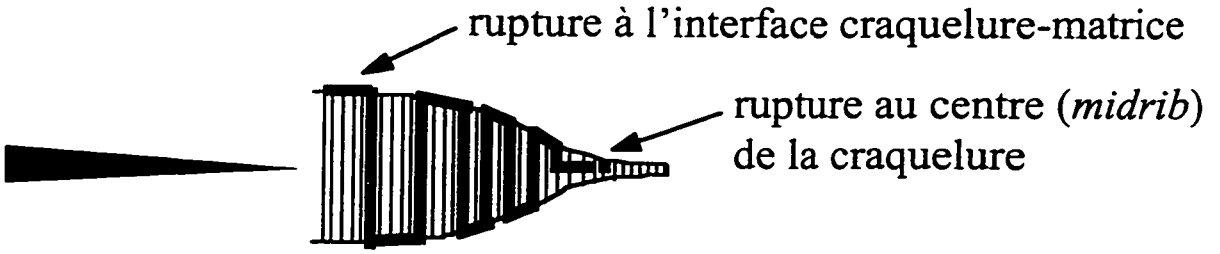


Figure II.2. Modèle de formation des DGB à faible da/dN dans le polystyrène pur et les mélanges polystyrène/polyéthylène.

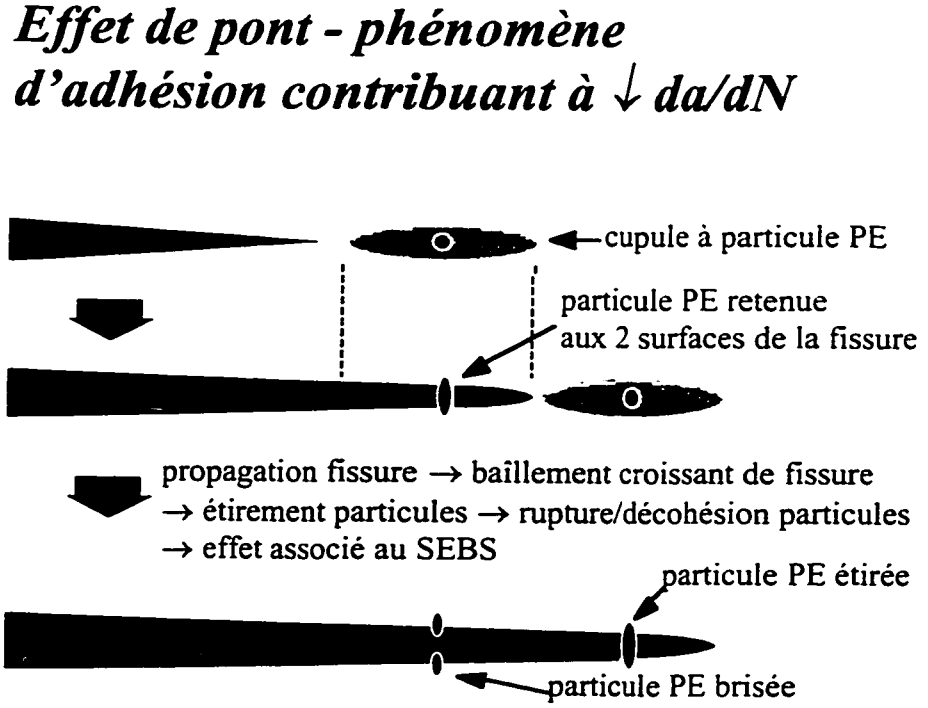


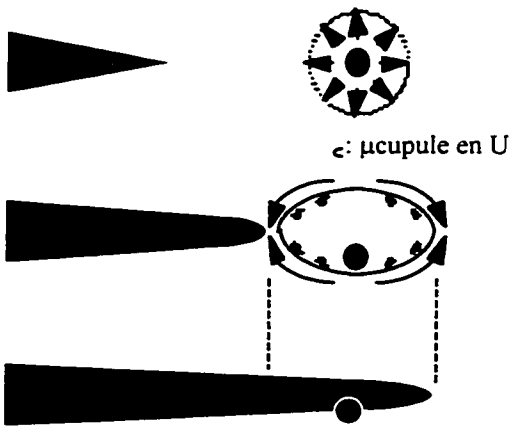
Figure II.3. Représentation schématique de l'effet de pont occasionné par la cohésion particule-matrice attribuée à l'addition de SEBS à la phase mineure de polyéthylène.

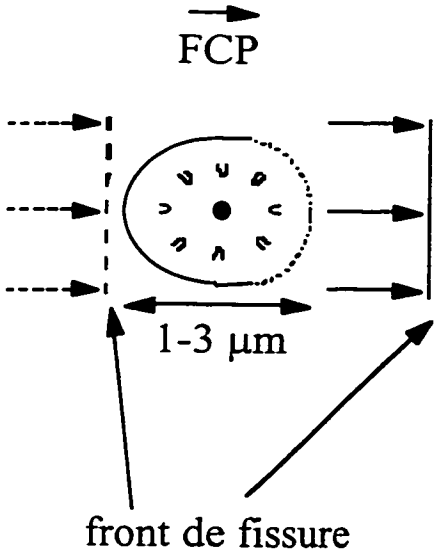
Formation des cupules dans PS ou mélange

Formation de µvides dans la zone de craquelure(s) à un défaut (impuretés, particules, etc.)

Croissance de la grande cupule par coalescence avec des petites cupules

Propagation discontinue de la fissure





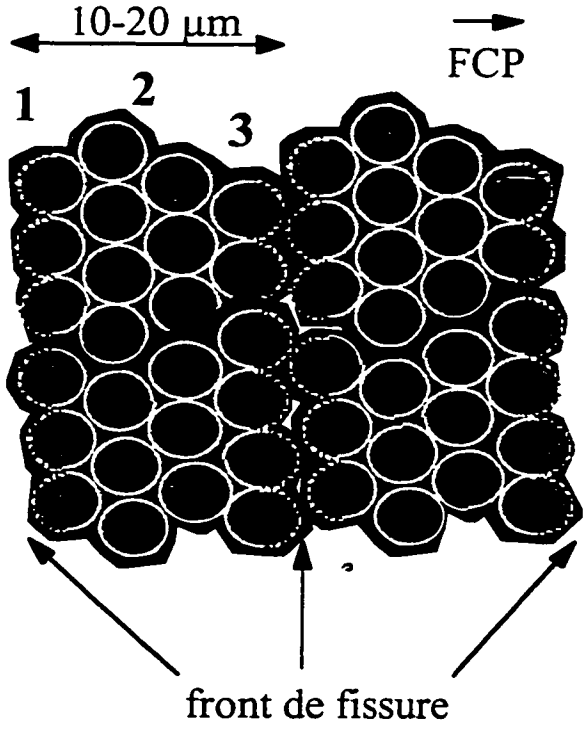
Interface de la grande cupule seulement visible du côté opposé à la direction de propagation (semblables aux cupules dans une zone d'étirement dans un métal)

petites cupules en U "irradiant" du centre indiquent les directions de propagation dans la grande cupule

grandes cupules souvent alignées // au front de fissure

Figure II.4. Modèle de formation des cupules observées à da/dN intermédiaire dans le polystyrène pur et les mélanges polystyrène/polyéthylène.

Alignement des super-cupules (da/dN moyen et élevé)

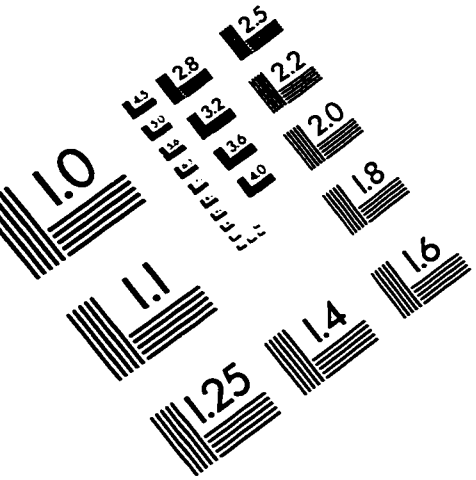


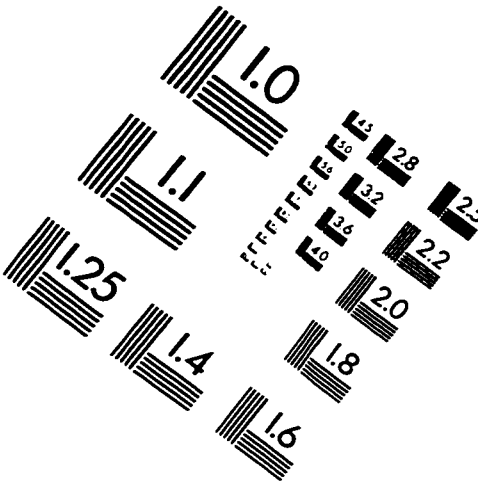
1: émoussement vers la gauche
2: émoussement symétrique
3: émoussement vers la droite

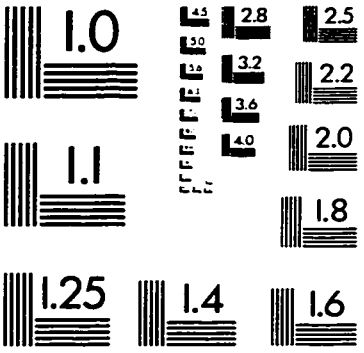
super-cupules:
· alignées // au front de fissure
· correspondent à la taille des DGB dans la direction de propagation
→ initiation multiple de craquelures/fissures en avant du fond de fissure macrosc.
≈ CRAQUELURES MULTIPLES EN FATIGUE

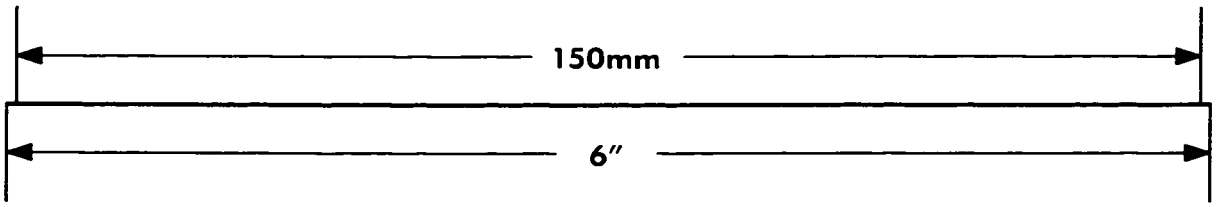
Figure II.5. Modèle de formation des super-cupules observées à da/dN relativement élevé dans les mélanges polystyrène/polyéthylène.

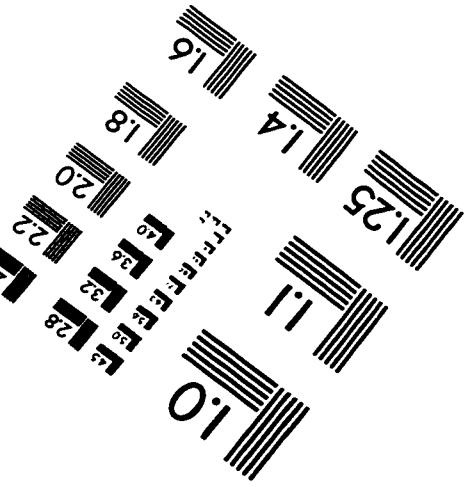
IMAGE EVALUATION
TEST TARGET (QA-3)

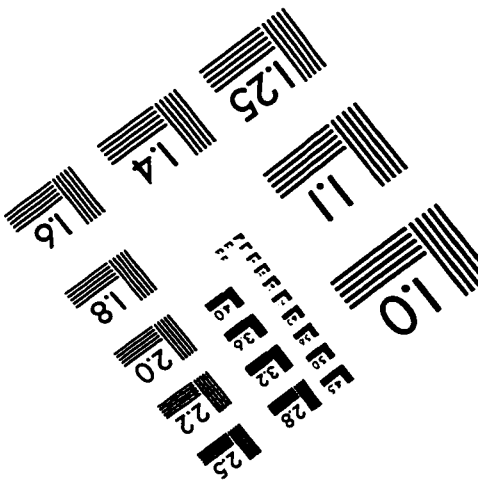












APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved