



**HAL**  
open science

## Rhéologie de surface de réseaux interpénétrés de polycarbonate et PMMA.

Li Fu, Anne Rubin, Mickaël Berrebi, Isabelle Fabre-Francke, Odile Fichet, C. Gauthier

► **To cite this version:**

Li Fu, Anne Rubin, Mickaël Berrebi, Isabelle Fabre-Francke, Odile Fichet, et al.. Rhéologie de surface de réseaux interpénétrés de polycarbonate et PMMA.. 2013. hal-00871201

**HAL Id: hal-00871201**

**<https://hal.science/hal-00871201>**

Preprint submitted on 9 Oct 2013

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

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

---

# La Tribologie : Fondamentaux et Applications Complexes

29-31 mai 2013, École Centrale de Lyon, Écully, France

---

## RHEOLOGIE DE SURFACE DE RESEAUX INTERPENETRES DE POLYCARBONATE ET PMMA

### *SURFACE RHEOLOGY OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORK OF POLYCARBONATE AND PMMA*

L. Fu<sup>1</sup>, A. Rubin<sup>1</sup>, M. Berrebi<sup>2</sup>, I. Fabre-Francke<sup>2</sup>, O. Fichet<sup>2</sup>, C. Gauthier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Strasbourg - Institut Charles Sadron CNRS UPR 22 - 23 rue du Loess, BP 84047, 67034 Strasbourg.

<sup>2</sup> Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI), Université de Cergy-Pontoise, Institut des matériaux, 5 mail Gay-Lussac, Neuville-sur-Oise, 95000 Cergy-Pontoise Cedex.

#### Résumé

L'analyse de la rhéologie de surface de nouveaux matériaux à base des réseaux interpénétrés (RIP) de CR39 et PMMA est réalisée par une étude de tribologie de surface dans les domaines élastique, élasto-plastique et visco-plastique. L'objectif est de mettre en relation l'architecture structurale des RIP et leurs propriétés mécaniques de surface de façon à déterminer la structure dont les propriétés sont les plus intéressantes.

#### Abstract

*The rheological analysis of surfaces of new interpenetrating polymer network (IPN) of CR39 and PMMA is performed in the elastic, elasto-plastic and visco-plastic regimes with tribological experiments. The aim is to link the mechanical properties of the IPN surfaces with their structural architecture in order to identify the best structure.*

#### 1. INTRODUCTION

Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et le polycarbonate réticulé (CR39) sont des polymères largement utilisés pour leurs propriétés optiques dans les vitrages. Pour ces applications, la pérennité de la transparence est donc un paramètre fondamental et dépend de la résistance à la rayure du matériau choisi. On distingue deux types de rayure : ductile, qui peut cicatriser ; ou fragile, qui présente un endommagement permanent visible à travers le vitrage. Le critère visuel est primordial pour la transparence et cela nécessite d'étudier le mécanisme d'endommagement à la rayure. Pour obtenir des propriétés anti-rayure deux approches sont envisageables. Créer un matériau fonctionnalisé par plusieurs revêtements de surface (anti-reflets, anti-rayures...) ou créer un matériau monobloc ayant des propriétés équivalentes. Le PMMA est reconnu pour son comportement plutôt ductile en rayure alors que le CR39 a un comportement plus élastique/fragile. Le couplage de leurs différentes propriétés mécaniques présente donc un intérêt. Ce couplage est réalisable via une méthode de synthèse d'architecture de Réseaux Interpénétrés de Polymères (RIP) dans lesquelles les deux réactions de polymérisations sont indépendantes l'une de l'autre. La miscibilité des polymères est alors forcée par un enchevêtrement physique à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres entre les deux réseaux. Le développement de ces

nouvelles architectures RIPs permet donc l'élaboration de matériaux monoblocs à propriétés contrôlées. Cette étude propose une nouvelle gamme de RIP à base de CR39 et de PMMA réticulés à 5% dont le principe de synthèse est proposé dans les références [1,2]. Dans cette étude, les propriétés des réseaux simples CR39 et PMMA et les RIP CR39/PMMA de proportions massiques (75/25), (50/50), (25/75) sont analysées. Leurs températures de relaxation mécanique mesurée par DMA (appareil Q800 - TA Instruments,  $f = 1\text{Hz}$ ) sont respectivement  $93^\circ$ ,  $148^\circ$ ,  $104^\circ$ ,  $116^\circ$  et  $130^\circ\text{C}$ .

L'analyse des mécanismes de rhéologie interfaciale de ces matériaux en milieu confiné dans le domaine vitreux permet de caractériser :

- i) leurs réponses élastiques, élasto-plastiques et plastiques ;
- ii) les endommagements de chacune des architectures et la recouvrance associée.

## 2. MATERIAUX ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

### Matériaux

Les réseaux interpénétrés de polymères (RIP) CR39/PMMA sont synthétisés au "Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces (LPPI)". Les réactions de polymérisation des deux réseaux sont séquentielles (fig. 1). L'intérêt de cette technique est l'absence de liaisons chimiques entre les deux réseaux CR39 et PMMA.

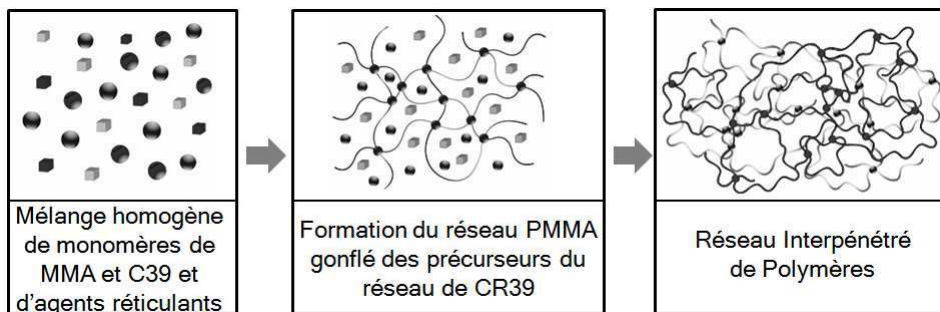


Fig. 1 Schéma de la synthèse des RIPs [1,2].  
*Interpenetrating Polymer Network strategy [1,2].*

### Techniques de caractérisation

Analyse volumique - Pour identifier l'évolution du module d'Young en fonction des proportions massique de CR39 et PMMA une analyse mécanique dynamique (DMA) est réalisée sur une machine INSTRON 4502 à trois fréquences  $f$  de sollicitation ( $f = 0,05$  ;  $0,5$  et  $5\text{ Hz}$ ). Les éprouvettes sont des pions de compression cylindriques de diamètre  $5\text{ mm}$  et de hauteur  $12,5\text{ mm}$ . L'enceinte de l'INSTRON est contrôlée en température de  $-60^\circ\text{C}$  à  $110^\circ\text{C}$ .

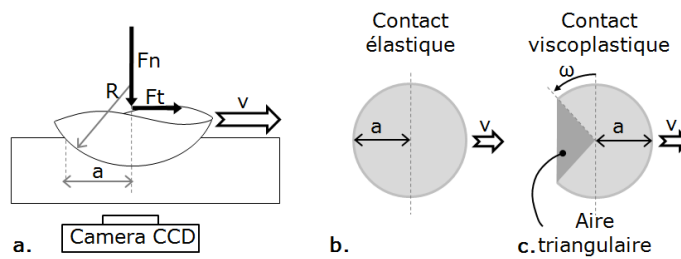
Analyse de surface - Pour comprendre les mécanismes de rhéologie de surface, des essais de glissement / rayure sont réalisés sur la surface des RIPs dans un environnement contrôlé. Le scléromètre utilisé est un dispositif expérimental élaboré au sein de l'équipe, le « micro-visio-scratch » [3,4]. Il est constitué d'une table motorisée supportant une enceinte thermique contenant l'échantillon. La force normale est appliquée sur une pointe immobile et une caméra CCD permet à tout instant d'avoir une vision in situ du contact à travers l'échantillon transparent comme présenté sur le schéma figure 2.a. La gamme de force normale  $F_n$  applicable s'étend de  $0,05$  à  $25\text{ N}$ . La vitesse de déplacement  $v$  est réglable de  $1\text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$  à  $15\text{ mm.s}^{-1}$  et la température des essais peut varier de  $-50^\circ\text{C}$  à  $+100^\circ\text{C}$ . Tous ces paramètres sont contrôlés et enregistrés. Les données récupérées sont l'aire de contact in situ (fig. 2.b), et de manière plus générale, la géométrie du contact (angle  $\omega$ , aire

triangulaire...) et du sillon(fig. 2b), ainsi que la force tangentielle Ft. Les quatre régimes classiques observés lors d'essai élastique, visco-élastique, élasto-plastique ou plastique sont présentés figure 3.

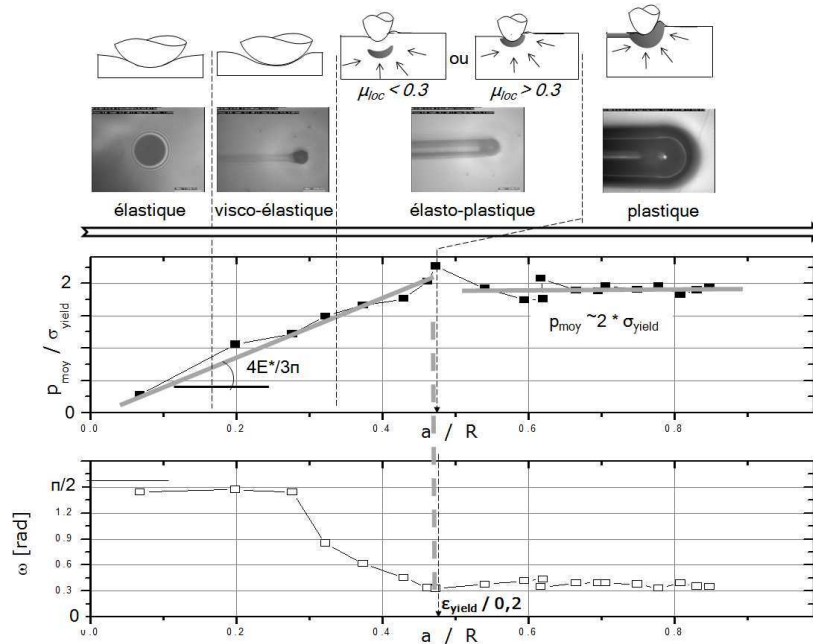
Le domaine élastique permet d'estimer le module d'Young de surface à partir de l'équation de Hertz :

$$a^3 = \frac{3 \cdot F_n \cdot R}{4 \cdot E^*} \tag{1}$$

où a est le rayon de contact d'une pointe sphérique sur une surface, Fn est la force normale appliquée, R le rayon de la pointe et E\* le module élastique normalisé dépendant des propriétés mécaniques de la pointe et du substrat polymère.



**Fig. 2** (a) Schéma de principe du scléromètre (MicroVisioScratch®) avec le système de visualisation in situ - Analyse géométrique d'un contact élastique (b) et viscoplastique (c).  
 (a) Principle of the scratch test (MicroVisioScratch®) with in situ built-in imaging system.  
 Geometrical analysis of viscoelastic contact (b) and viscoplastic contact (c).



**Fig. 3** Evolution de l'allure du contact en fonction de la déformation ε proportionnelle au ratio a/R : élastique, visco-élastique, élasto-plastique ou plastique. Correspondance avec l'évolution de l'angle de contact ω et la pression moyenne de contact normalisée par σ<sub>yield</sub>.  
 Evolution of the contact depending on strain ε which is proportional to a/R ratio: elastic, visco-elastic, elasto-plastic or plastic contact. Link with the angle ω and the mean contact pressure.

#### 4 La Tribologie : Fondamentaux et Applications Complexes - École Centrale de Lyon 2013

Le caractère élastique du contact implique  $F_n = p_{moy} \cdot (\pi \cdot a^2)$ , ce qui permet d'exprimer l'expression de la pression moyenne de contact en remplaçant  $F_n$  dans l'équation (1) :

$$p_{moy} = \frac{4}{3 \cdot \pi} \cdot E^* \cdot \frac{a}{R} \quad (2)$$

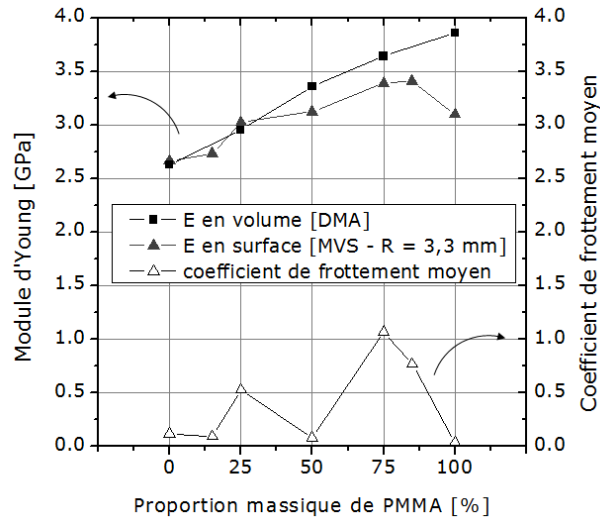
La pente de la courbe expérimentale  $p_{moy} = f(a/R)$  permet de déterminer une valeur du module d'Young de surface. Le domaine élasto-plastique correspond à l'apparition de la zone affectée plastiquement sous le contact (zone grisée dans les schémas en haut de la fig. 3) [5]. Dans le domaine plastique la valeur plateau de la pression moyenne de contact  $p_{moy}$  est directement proportionnelle à la pression moyenne plastique  $\sigma_{yield}$ . Pour les polymères cette valeur est d'environ 2 [6]. La zone plastifiée lors du contact peut évoluer avec le temps et dans certaines conditions, une recouvrance totale ou partielle peut s'observer dans le sillon [7]. Des topographies de surfaces ont donc été réalisées 1 jour après et 90 jours après l'essai avec une pointe de rayon  $2 \mu\text{m}$  (profilomètre AKILOG). Une seconde caractérisation a également été effectuée avec un microscope à contraste de phase (LEICA DM 2500) pour détecter les endommagements en fond de sillon lorsqu'il y en avait.

### 3. RESULTATS

Sont présentés ici les résultats montrant l'influence de la proportion massique de CR39/PMMA dans les RIPs étudiés sur i) l'évolution du module d'Young ; ii) le comportement visco-plastique ; iii) l'endommagement et la recouvrance du sillon avec le temps.

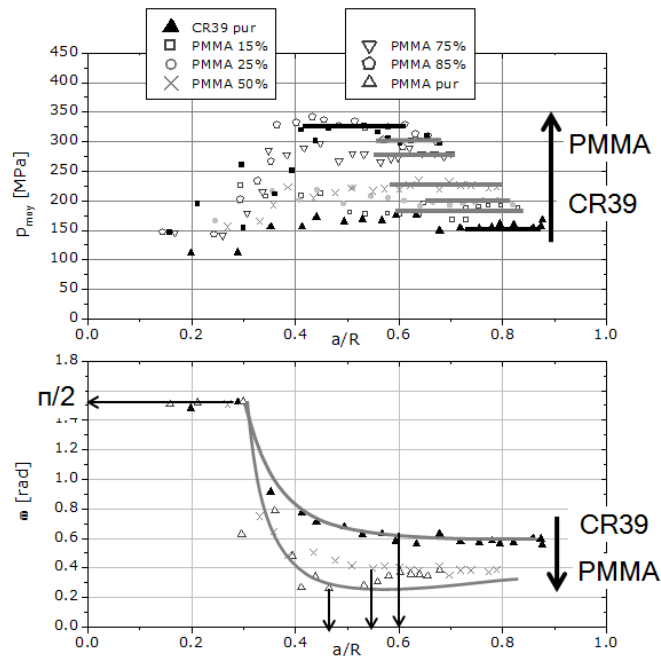
#### Etude du comportement élastique

La figure 4 présente une comparaison des modules d'Young obtenus à  $25^\circ\text{C}$  des RIPs CR39/PMMA, en volume (DMA) et en surface (MVS). Pour les essais volumiques la fréquence de sollicitation  $f$  a été choisie de façon à être dans le même ordre de grandeur que la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  estimée lors d'un essai MVS ( $\dot{\epsilon}$  est proportionnel à  $v/a$  où  $v$  est la vitesse de frottement et  $a$  le rayon de contact ;  $10^{-1} \text{ s}^{-1} < v/a < 1 \text{ s}^{-1}$ ). Ces résultats sont cohérents avec les valeurs classiques des réseaux purs : les réseaux simples de CR39 et PMMA ont respectivement un module d'Young de 2,6 GPa et 3,9 GPa. En augmentant la proportion massique de PMMA dans le RIP, le module d'Young augmente de façon linéaire. Les propriétés mécaniques des RIPs sont donc directement liées à la propriété et à la proportion de chacun des réseaux enchevêtrés : l'association de ces deux réseaux permet d'ajuster le module d'Young. Pour les essais de surface, le module d'Young a été calculé comme présenté dans le paragraphe "techniques de caractérisation". Le module d'Young de surface augmente avec la proportion de PMMA dans le RIP. Il est intéressant de noter que cette augmentation semble corrélée au coefficient de frottement moyen mesuré,  $\mu = F_{t_{moy}} / F_n$ . La figure 4 présente les résultats de coefficients de frottement  $\mu$  en fonction de la proportion de PMMA. Pour les valeurs de  $\mu$  faibles ( $\mu \leq 0,1$ ), l'évolution du module d'Young est quasi linéaire, de même que pour les valeurs de  $\mu$  plus importantes ( $0,5 \leq \mu \leq 1$ ). La reproductibilité de la préparation de surface et du coefficient de frottement qui en découle est donc un élément clé dans l'évaluation du module d'Young.



**Fig. 4** (a) Module d'Young à 25°C en fonction de la proportion massique de PMMA dans les RIPs : (■) résultats de DMA a une fréquence  $f$  de 0,5 Hz ; (▲) résultats de MVS avec un indenteur de rayon 3,3 mm et une vitesse de glissement de 30  $\mu\text{m/s}$  - (b) Coefficient de frottement moyen dans les mêmes conditions ( $\Delta$ ).

(a) Young modulus versus weight percentage of PMMA in IPNs -  $T = 25^\circ\text{C}$ : (■) DMA results at 0.5 Hz; (▲) surface results with a spherical indenteur of radius 3.3 mm and a sliding speed 30  $\mu\text{m/s}$  - (b) Mean friction coefficient ( $\Delta$ ).



**Fig. 5** Evolution de la pression moyenne de contact  $p_{\text{moy}}$  et de l'angle  $\omega$  en fonction du ratio  $a/R$ . Evolution of the mean contact pressure  $p_{\text{mean}}$  and the experimental  $\omega$  angle depending on  $a/R$ .

**Etude du comportement viscoplastique**

La figure 5 présente l'évolution de la pression moyenne de contact expérimentale  $p_{moy}$  en fonction du ratio  $a/R$  (proportionnel à la déformation sous le contact  $\epsilon$ ). Les plateaux de pression de plasticité des réseaux de CR39 et PMMA donnent des contraintes d'écoulement plastique  $\sigma_{yield}$  cohérentes en accord avec les valeurs volumiques ( $\sigma_{yield,CR39} \sim 80$  MPa et  $\sigma_{yield,PMMA} \sim 150$  MPa). On observe expérimentalement que ce plateau évolue proportionnellement à l'interpénétration croissante du réseau de PMMA dans celui de CR39 par des liaisons physiques de type enchevêtrement. Le RIP CR39/PMMA (15/85) a un plateau quasiment identique à celui du réseau simple de PMMA. En parallèle, l'évolution de l'angle  $\omega$  (déterminé à partir des images expérimentales du contact in situ) en fonction du ratio  $a/R$  indique le comportement de surface. En dessous de  $a/R \sim 0,3$  le contact est élastique. L'apparition de la plasticité dans le contact correspond au début du plateau (fig. 5). Dans le domaine plastique la déformation  $\epsilon$  dans le contact vaut  $0,2 \cdot a/R$  [6,8]. Pour le réseau PMMA la rayure est visible à partir de  $a/R \sim 0,42$  ( $\epsilon \sim 8,5\%$ ), alors que pour le réseau CR39 la rayure est visible à partir de  $a/R \sim 0,63$  ( $\epsilon \sim 12,5\%$ ). Les RIPs ont une évolution intermédiaire entre ces deux réseaux simples. Pour des raisons de lisibilité seule le RIP CR39/PMMA (50/50) est représenté ici. Contrôler la proportion massique de PMMA dans le CR39 permet de contrôler la déformation nécessaire dans le contact pour amorcer la plastification.

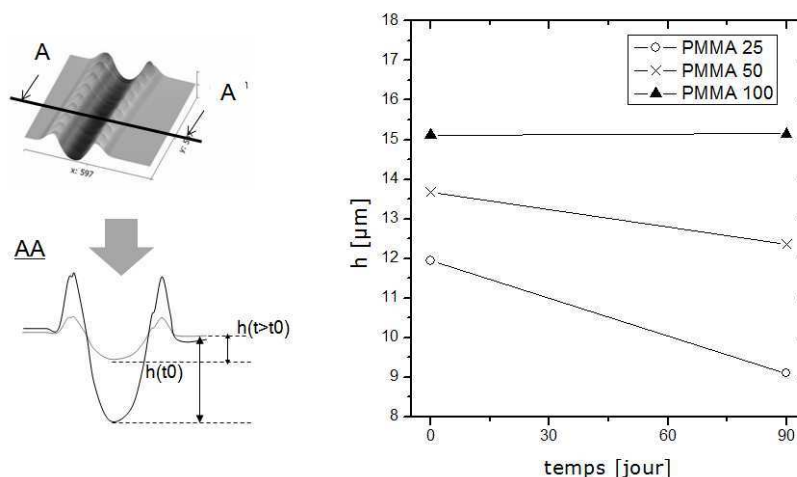
**Etude de l'endommagement**

Au-delà d'une certaine déformation imposée dans le contact le matériau subit un endommagement irréversible dont les mécanismes dépendent de la microstructure du polymère [9]. Les mécanismes d'endommagement du PMMA et du CR39 sont désormais classiques, le premier est l'apparition de craquelures sous le contact alors que le second est l'apparition de bandes de cisaillement derrière le contact [10]. Les réseaux simples étudiés dans ce travail présentent bien ces mécanismes caractéristiques (fig. 6). Les images obtenues au microscope LEICA montrent des bandes de cisaillement dans le sillon pour le RIP dont le réseau est majoritairement du CR39 (CR39/PMMA (75/25)) et des craquelures pour le réseau de PMMA pur. Pour le RIP CR39/PMMA (50/50) il semblerait que ces deux mécanismes soient associés. Une analyse numérique permettra de comparer ces résultats à des études antérieures [11].

	Observation 1 J après rayure			Observation 90 J après rayure	
	Microscope LEICA	Mécanismes	Topographie	Topographie	Illustration
PMMA					
PMMA 50%		Mécanisme couplé?			?
PMMA 25%					

**Fig. 6** Observation des endommagements 1J et 90J après l'essai par microscopie et profilométrie. *Observation of the scratch 1D and 90D after experiment with microscopy and profilometry.*

Après l'essai de rayure, les échantillons sont conservés dans un dessiccateur mis sous vide. Quatre vingt dix jours après l'essai, une topographie de surface est effectuée au profilomètre mécanique pour évaluer la recouvrance des sillons endommagés (fig. 6). La figure 7 présente l'évolution de la hauteur de sillon en fonction du temps.



**Fig. 7** Recouvrance du sillon en fonction du temps.  
*Recovery of the groove as a function of time.*

Le sillon du réseau simple de PMMA reste intact au cours du temps alors qu'en augmentant la proportion de CR39 on observe un retour progressif du sillon avec le temps. Cette étude va être approfondie.

#### 4. CONCLUSIONS

Les réseaux interpénétrés de polymères (RIP) permettent de réaliser un enchevêtrement physique forcé de deux polymères réticulés. La combinaison de deux réseaux de polymère dont les propriétés mécaniques sont distinctes peut être un atout pour essayer d'ajuster les propriétés d'un matériau optimisé pour les vitrages. La discussion est centrée ici sur des RIPs CR39/PMMA développés au LPPI et qui ont été testés à température constante ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ) et à vitesse constante ( $v = 30 \mu\text{m/s}$ ).

Le module d'Young des RIPs étudiés augmente avec la proportion massique de PMMA dans le RIP et est étroitement lié à l'état de surface qui pilote le coefficient de frottement de la surface. L'apparition de la plasticité est retardée et la recouvrance du sillon est favorisée lorsque la proportion de CR39 dans le RIP. Une analyse numérique sera effectuée pour compléter ces premiers résultats expérimentaux et une analyse expérimentale en temps-température est en cours pour obtenir l'évolution de la pression moyenne de contact en fonction de la vitesse de déformation dans le contact.

#### 5. REFERENCES

- [1] Laskar J., Vidal F., Fichet O., Gauthier C., D.Teyssié D., « Synthesis and characterization of interpenetrating networks from polycarbonate and cellulose acetate butyrate », *Polymer*, 45 (2004) 5047-5055.



## 8 La Tribologie : Fondamentaux et Applications Complexes - École Centrale de Lyon 2013

- [2] Vancaeyzeele C., Fichet O., Boileau S., Teyssié D., « Polyisobutène–poly(methylmethacrylate) interpenetrating polymer networks: synthesis and characterization », *Polymer*, 46 (2005) 6888-6896.
- [3] Gauthier C., Schirrer R., « Time and temperature dependence of the scratch properties of poly(methylmethacrylate) surfaces », *Journal of Materials Science*, 35 (2000) 2121-2130.
- [4] Rubin A., Gauthier C., Schirrer R., « The friction coefficient on polycarbonate as a function of the contact pressure and nanoscale roughness », *J. Pol. Sci. Part B*, 50 (2012) 580-588.
- [5] Charrault E., Gauthier C., Marie P., Schirrer R., « Structural recovery (physical ageing) of the friction coefficient of polymers », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46 (2008) 1337-1347.
- [6] Johnson K.L., *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Ed. Paperback, 1985.
- [7] Gauthier C., Durier A.-L., Fond C., Schirrer R., « Scratching of a coated polymer and mechanical analysis of a scratch resistance solution », *Tribology International*, 39 (2006) 88-98.
- [8] Tabor D., *The hardness of metals* in: Oxford University Press, 1951.
- [9] Schirrer R., « Les craquelures dans les polymères », In : Introduction à la Mécanique des polymères, C. G'sell & J.M. Haudin, INPL Nancy, 395-413, 1996.
- [10] Demirci I., « Mécanique de l'endommagement par rayure de polymères », thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2004.
- [11] Bucaille J.L., Gauthier C., Felder E., Schirrer R., « The influence of strain hardening of polymers on the piling-up phenomenon in scratch tests: experimental and numerical modelling », *Wear*, 260 (2006) 803-814.