



HAL
open science

Effet de la trempe libre sur les propriétés mécaniques, thermophysiques et thermomécaniques de l'ABS

Abdeslam Bencid, Farid Rouabah, Magali Fois, Laurent Ibos, Hocine Djidjelli

► **To cite this version:**

Abdeslam Bencid, Farid Rouabah, Magali Fois, Laurent Ibos, Hocine Djidjelli. Effet de la trempe libre sur les propriétés mécaniques, thermophysiques et thermomécaniques de l'ABS. 26ème congrès Français de Thermique, May 2023, Pau (FRA), France. hal-04312831

HAL Id: hal-04312831

<https://hal.science/hal-04312831>

Submitted on 1 Dec 2023

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.

Effet de la trempe libre sur les propriétés mécaniques, thermophysiques et thermomécaniques de l'ABS

Abdeslam Bencid^{1,2}, Farid Rouabah², Magali Fois^{3*}, Laurent Ibos³, Hocine Djidjelli¹

¹Laboratoire des matériaux polymères avancés, Université de Bejaia 06000, Algeria.

²Laboratoire de Physico-chimie des Hauts Polymères, Université Ferhat Abbas, Sétif 19000, Algeria.

³Université Paris-Est Créteil Val de Marne, CERTES, 61 Av. du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex France

(Auteur correspondant: fois@u-pec.fr)

Résumé - L'objectif de ce travail est de voir l'influence de la trempe libre et du recuit sur les propriétés mécaniques, thermophysiques et thermomécaniques de l'ABS (acrylonitrile butadiène styrène). Une étude des relaxations secondaires en DMA a mis en évidence un mode de relaxation à -10°C dans l'ABS. Des observations en microscopie électronique à balayage ont mis en évidence l'existence de porosités proches de la surface pour les échantillons trempés aux plus basses températures. Ces porosités ont une influence directe sur l'évolution de la masse volumique et de la conductivité thermique de l'ABS. Elles ont également une influence sur la résistance à l'impact et l'élongation à la rupture au détriment des autres propriétés que sont le module élastique et la limite d'élasticité. La résistance à l'impact et le module mécanique en traction sont également sensibles aux contraintes résiduelles dues à la trempe. Toutes les propriétés mesurées ont un maximum ou un minimum quand on les trace en fonction de la température de trempe. Cet extremum correspond toujours à la température du mode de relaxation observé en DMA.

1. Introduction:

Les caractéristiques des objets en matière plastique dépendent non seulement de leur nature intrinsèque (structure chimique et morphologie), mais aussi des traitements thermiques et en particulier des conditions de refroidissement qu'ils subissent lors de leur transformation. En raison de la faible conductivité thermique des polymères, le refroidissement entraîne l'apparition de gradients de température, qui peuvent devenir importants dans le cas d'un refroidissement rapide; ceci qui mène à la formation de contraintes résiduelles (CR). A cause de leur importance technologique, les CR dans les matériaux vitreux ont reçu une grande attention des scientifiques et des industriels. Selon la situation, elles peuvent être bénéfiques ou nuisibles. Les scientifiques ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques telles que: la résistance au choc, la fatigue de certains métaux et du verre en introduisant de manière intentionnelle des contraintes résiduelles à la surfaces de ces matériaux. Il a été trouvé que ces contraintes sont efficaces dans l'amélioration des propriétés mécaniques de quelques polymères vitreux tels que: le polycarbonate (PC) [1-2] et le polyméthyle méthacrylate (PMMA) [3]. Nairn et Col. [4] ont étudié le mécanisme de formation des CR pour trois familles de polymères. Ils ont conclu que le mécanisme de formation des CR dépend du type de matrice polymère. Dans les époxydes, la formation des CR se produit à partir de la température de cuisson, et dépend également du son processus lui-même. Dans le cas des polymères amorphes, la formation des CR se produit à partir de la température de transition vitreuse. Par contre, l'effet des gradients thermiques et le mécanisme de formation des CR demeurent encore obscurs pour l'ABS qui est un copolymère. A ce sujet, un intérêt particulier a été porté sur la corrélation directe entre les propriétés (mécaniques, physiques et thermiques) et la morphologie induite par la trempe à différentes températures. L'ABS est formé

de particules de caoutchouc (polybutadiène) dispersées dans une matrice continue constituée d'un copolymère formé par le styrène et l'acrylonitrile (appelé SAN). Les particules de polybutadiène sont greffées par du SAN à leur surface ce qui améliore l'adhésion des particules avec la matrice. Globalement le polybutadiène améliore la résistance à l'impact de l'ABS.

Nous présentons dans ce travail les résultats obtenus sur l'effet de la température de trempage sur les propriétés thermomécaniques et thermophysiques de l'ABS. Les résultats sont comparés à un échantillon recuit qui a été pris comme échantillon de référence.

2. Méthodologie expérimentale

2.1 Matériau utilisé

Le polymère utilisé dans cette étude est le copolymère acrylonitrile butadiène styrène (ABS), de marque Starex[®] 0520, fourni par Samsung, avec un indice de fluidité à l'état fondu à 220°C de 15 g.10 min⁻¹ et une température de transition vitreuse d'environ 95°C.

2.2 Moulage par compression des échantillons

Les échantillons ont été moulés par compression dans une presse hydraulique à la température de 170°C et sous une pression de 2.5 bars. La durée de la compression est de 15 min. A la fin du moulage, on obtient une plaque rectangulaire de (44 x 44 x 3 mm³) pour les mesures des propriétés thermophysiques et des échantillons de dimensions 50 x 10 x 2 mm³ pour les tests en DMA.

3. Traitements thermiques des échantillons

3.1. Recuit

Les échantillons destinés aux tests mécaniques, thermiques et physiques et ceux qui sont pris comme échantillons de références ont subi le traitement de recuit suivant :

Les éprouvettes d'ABS ont été placées dans une étuve à 110°C pendant deux heures, puis refroidies à 0.5°C/min dans l'étuve jusqu'à la température ambiante afin de favoriser l'élimination des contraintes et de l'orientation moléculaire.

3.2. Trempe

Les éprouvettes d'ABS ont ensuite été refroidies rapidement (après être restées 2h à 110°C) en les mettant dans un bain thermostaté à différentes températures (-15,-5°,0, 20, 40, 60°C). Le temps de transfert des échantillons entre de l'étuve et le bain d'eau a été le plus court possible, et le volume d'eau utilisé dans le bain est resté inchangé dans les différentes conditions de trempage. Les éprouvettes ont séjourné dans le bain pendant 15 min, puis ont subi un refroidissement à l'air libre jusqu'à température ambiante.

4. Techniques expérimentales:

4.1 Mesure des propriétés thermophysiques

La conductivité thermique des échantillons d'ABS a été mesurée à l'aide d'une méthode de mesure périodique, décrite en détail dans les références [5, 6]. La méthode périodique permet de

mesurer simultanément la conductivité et la diffusivité thermique à température ambiante. Le rapport des transformées de Fourier des températures des deux plaques est utilisé pour identifier les paramètres. Le montage utilisé pour la mesure de la conductivité thermique et de la diffusivité est représenté sur la figure 1. L'échantillon de dimension ($40 \times 40 \times 3 \text{ mm}^3$) a été inséré entre deux plaques métalliques et présente d'un côté à un flux thermique modulé de différentes fréquences. Les mesures de température des deux côtés de l'échantillon permettent de calculer la fonction de transfert thermique expérimentale. La fonction de la théorie du transfert de chaleur, qui est écrite à partir d'un modèle 1D en utilisant la méthode des quadripôles, a deux paramètres inconnus. Ces propriétés sont identifiées en minimisant la différence au carré entre les deux fonctions de transfert de chaleur en utilisant la méthode de Levenberg-Marquardt [5]. Les incertitudes statistiques sont obtenues à partir du calcul de la matrice de covariance de la variance.

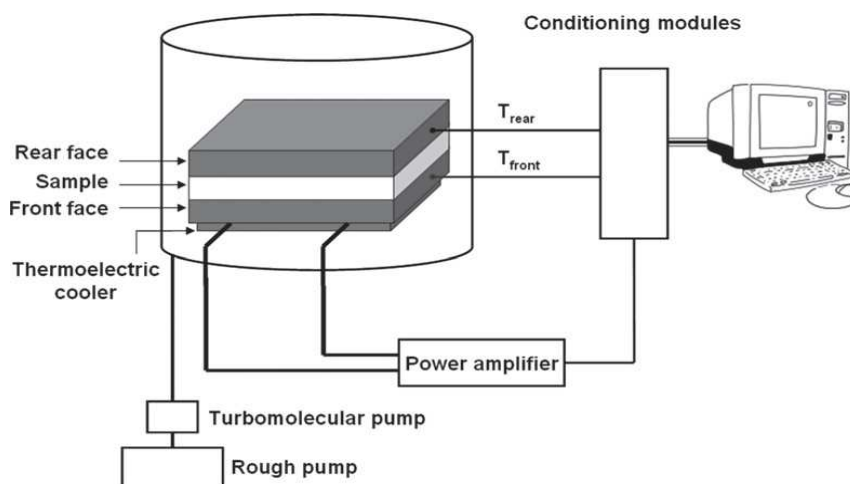


Figure 1 : Dispositif expérimental de mesure de conductivité thermique.

4.2. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

Les propriétés mécaniques dynamiques ont été déterminées en utilisant un AR2000 de TA Instruments. Les échantillons, obtenus par moulage, ont été analysés en torsion rectangulaire à une fréquence de 1 Hz dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Des échantillons de dimensions $50 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ ont été testés en utilisant une force normale de $2 \pm 1,75 \text{ N}$ et une torsion d'une amplitude maximale de 0,05%. Les expériences ont été réalisées entre -110°C et 135°C avec une vitesse de chauffe de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les spectres de relaxation ont été obtenus en enregistrant le module élastique (G'), le module dissipatif (G'') et le facteur de perte ($\text{Tan } \delta$) dans toute la gamme de température.

4.3. Mesure de la densité

La densité des échantillons trempés à différentes températures a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre.

4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la surface de fracture a été étudiée au microscope électronique à balayage (SEM JSM-6301F). Des micrographies ont été prises à la surface de fracture d'échantillons d'essai de choc Izod entaillés. Les échantillons ont été revêtus d'une couche d'or conductrice dans un dispositif de revêtement par pulvérisation automatique.

5. Résultats et discussion

5.1. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

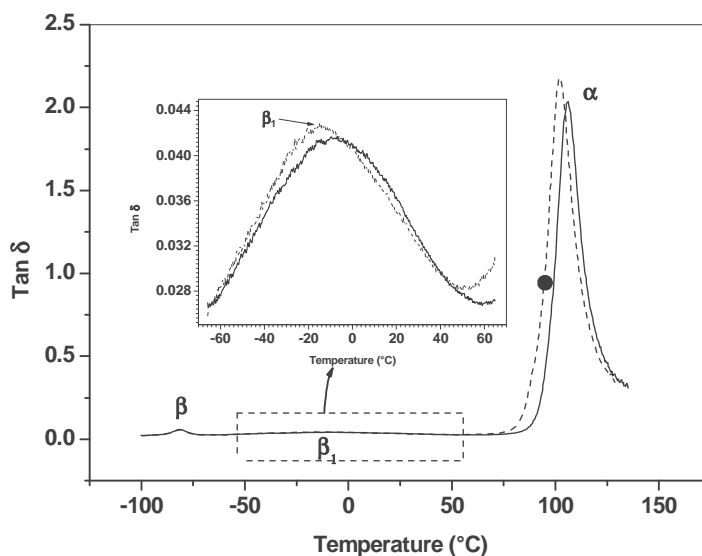


Figure 2 : $Tan \delta$ de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) en fonction de la température: échantillon recuit (—) et échantillon (---●---) avec une température de trempé de $-5^{\circ}C$.

La variation de $\tan \delta$ avec la température mesurée pour un échantillon recuit et un échantillon trempé est présentée sur la figure 2. Trois modes de relaxation sont observés. Le mode α correspond à la température de transition vitreuse de la phase SAN de l'ABS qui se situe autour de $100^{\circ}C$. Le mode β_1 rarement observé dans l'ABS est de faible amplitude. Enfin un mode de relaxation secondaire apparaît à basse température (autour de $-80^{\circ}C$), il correspond à la température de transition vitreuse du polybutadiène. On constate d'une part que les modes de relaxation α et β_1 sont décalés vers les hautes températures pour l'échantillon recuit, d'autre part, que l'amplitude de $\tan \delta$ diminue faiblement pour l'échantillon recuit. Trois échantillons ont été étudiés et les mêmes résultats ont été obtenus. Le recuit est connu pour éliminer l'orientation moléculaire due au procédé de mise en œuvre. Un refroidissement lent de l'échantillon empêche la formation de contraintes résiduelles dans l'échantillon recuit alors que ces contraintes apparaissent dans les échantillons trempés. Les polymères lorsqu'ils sont refroidis lentement sont cependant l'objet de ce que l'on appelle le vieillissement physique qui est visible en DSC à la transition vitreuse. Le vieillissement physique diminue le volume libre ce qui a pour conséquence d'augmenter la température de transition vitreuse puisque la mobilité moléculaire est moindre. Il est également rapporté que le volume libre diminue à mesure que les molécules sont orientées [10]. Dans le cas d'échantillons trempés si la surface des échantillons refroidit rapidement les contraintes peuvent orienter les chaînes mais également, ce qui est paradoxal, augmenter le volume libre.

La diminution de l'amplitude du pic de $\tan \delta$ à la transition vitreuse observé pour l'échantillon recuit, a également été observée par Daane et Matsuoka [8] et Akay et Ozden [9], qui ont étudié l'effet de l'orientation et du traitement thermique du copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène et ont montré que les polymères amorphes avec des contraintes résiduelles ont des valeurs de $\tan \delta$ plus élevées autour de T_g . Enfin, le mode de relaxation α commence à plus basse température pour l'échantillon trempé à -5°C par rapport à l'échantillon recuit. Ceci peut être causé par la relaxation des contraintes résiduelles dans l'échantillon trempé lorsque l'échantillon approche la température de transition vitreuse et que la mobilité moléculaire augmente.

5.2. Effet du traitement thermique sur la densité – observations au MEB

Sur la figure 3, l'évolution de la densité est présentée en fonction de température de trempage. La densité atteint un minimum pour une température de trempage de -5°C . Les micrographies obtenues au MEB sur l'échantillon trempé à -5°C sont présentées sur la figure 4. L'observation à un fort agrandissement ($\times 20\,000$) permet de constater l'existence de nombreux petits trous ($0,1$ micromètres) à proximité de la surface des échantillons trempés à l'extérieur de la zone de blanchiment. La cavitation ou décollement des particules de caoutchouc peut être à l'origine de ces vides [12]. En effet les deux phases de l'ABS ont un coefficient de dilatation thermique très différent : les valeurs des coefficients d'expansion sont de $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour le SAN et de $7,6 \cdot 10^{-4}$ pour le polybutadiène.

La diminution de la densité peut également être associée à l'augmentation du volume libre due à la trempage comme nous avons déjà pu l'observer dans des polymères amorphes [2].

L'augmentation de la densité pour l'échantillon trempé à -15°C est inattendue. Elle peut être liée à l'existence du mode de relaxation β_1 situé à -10°C . En effet le mode de relaxation β_1 présent à -10°C peut avoir permis de relaxer les contraintes induites par la trempage ce qui expliquerait le comportement différent de cet échantillon par rapport aux autres échantillons trempés à des températures supérieures à -10°C .

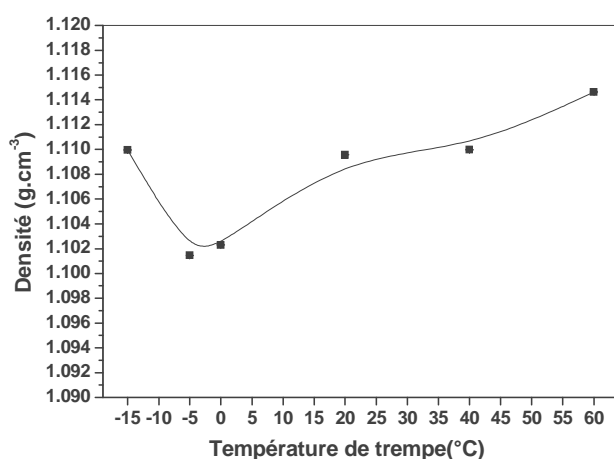


Figure 3 : Densité de l'ABS en fonction de la température de trempage (échantillon recuit $d = 1,110 \pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$).

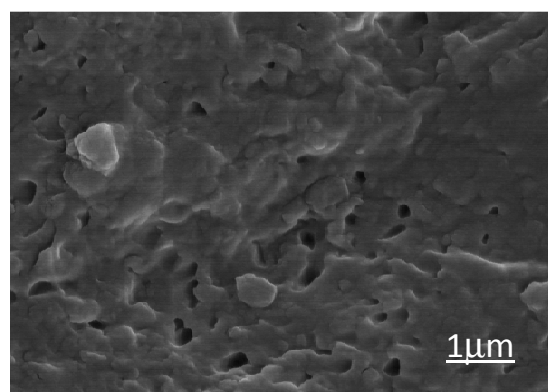


Figure 4 : Micrographie MEB de la surface de rupture près du bord, échantillon de 3 mm d'épaisseur trempé à -5°C .

5.3. Effet du traitement thermique sur la conductivité thermique

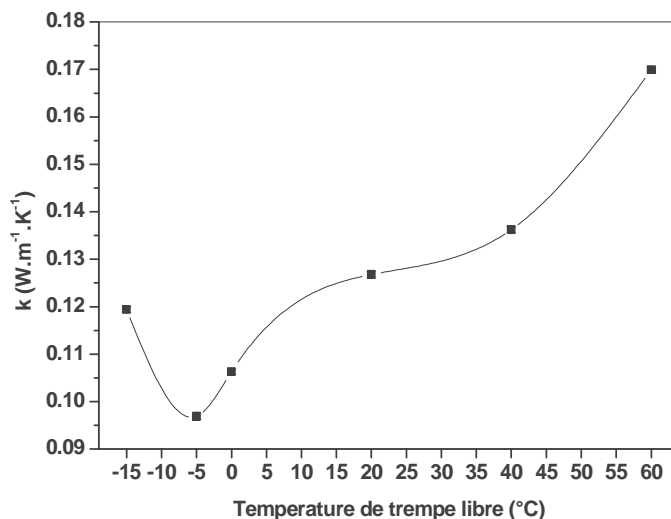


Figure 5 : Conductivité thermique de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) en fonction de la température de trempe (échantillon recuit, $k = 0,180 \pm 0,004 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

La figure 2 montre l'évolution de la conductivité thermique de l'ABS en fonction de la température de trempe. La conductivité thermique atteint un minimum à la température de trempe de $-5 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette modification importante de la valeur de la conductivité thermique par rapport à l'échantillon recuit peut avoir plusieurs origines.

Dans les polymères la variation de la conductivité thermique est souvent interprétée par une variation du volume libre et de l'orientation des segments de chaîne [7].

L'augmentation du volume libre, le décollement entre les deux phases de l'ABS et l'existence de trous de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre peuvent donc expliquer la diminution de la conductivité thermique.

Par ailleurs, la présence de contraintes résiduelles proches de la surface peut également avoir une influence sur la conductivité thermique. En effet ces contraintes peuvent induire une orientation des chaînes perpendiculairement à la direction de propagation du flux de chaleur ou jouer sur la mobilité moléculaire.

5.4. Effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés mécaniques en traction et de la résistance au choc en fonction de la température de trempe sont présentées sur la figure 6. Le module d'élasticité E a été pris comme la pente dans la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation obtenue lors de l'essai de traction ; la limite élastique a été prise au maximum de la contrainte et l'élongation à la rupture est l'élongation maximum de l'échantillon au moment de la rupture. Des éprouvettes de $115 \times 12,7 \times 2 \text{ mm}^3$ ont été étudiées selon la norme ASTM D638. Toutes les propriétés présentent soit un minimum soit un maximum pour la température de trempe de -5°C .

En dehors des résultats obtenus pour la trempe à -15°C , comme la densité et la conductivité thermique, le module d'élasticité et la limite élastique diminuent avec la température de trempe. Ils restent inférieurs aux propriétés obtenues pour l'échantillon recuit.

A l'opposé, l'élongation à la rupture et la résistance à l'impact augmentent quand la température de trempe diminue. Elles restent supérieures aux propriétés obtenues pour l'échantillon recuit.

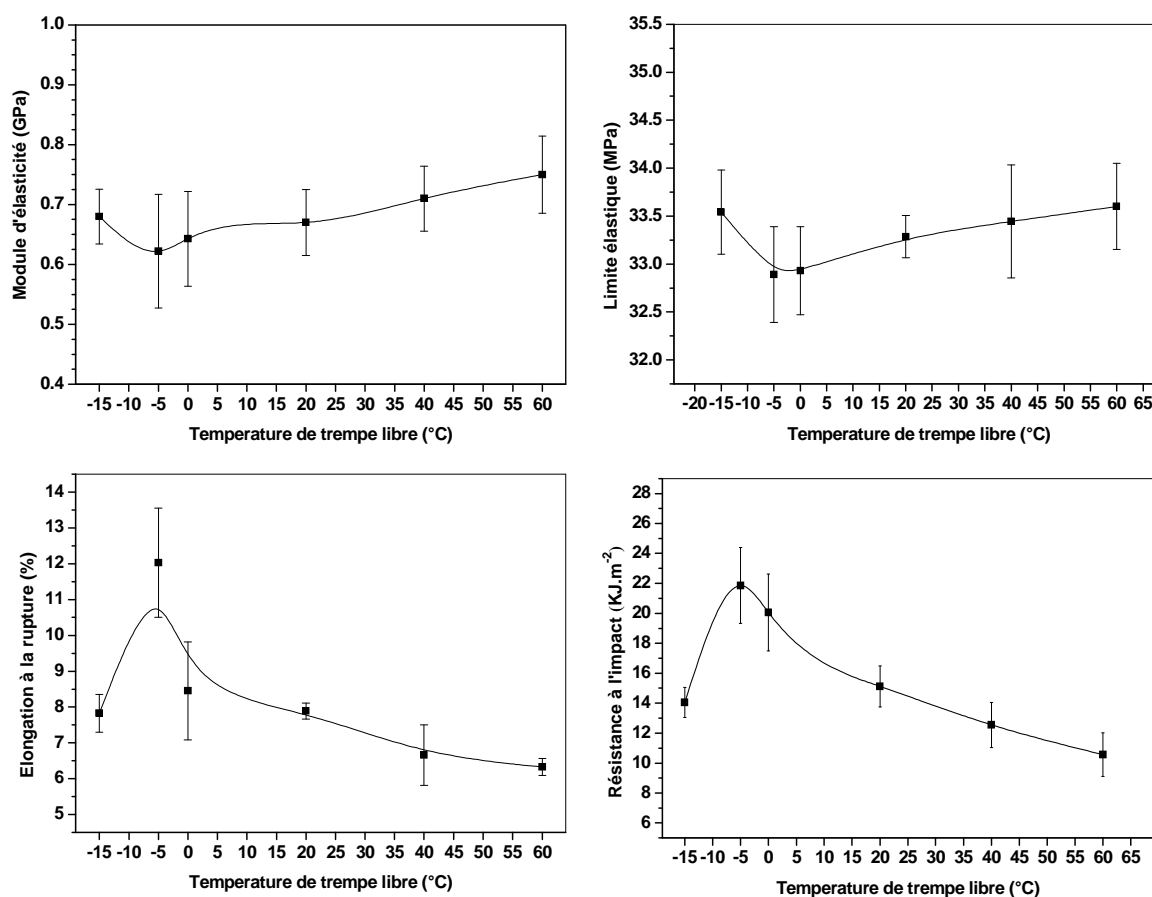


Figure 6 : Evolution des propriétés mécaniques obtenues en traction et de la résistance au choc (test Izod avec entaille) de l'ABS avec la température de trempe (échantillon recuit, $E = 0.777 \pm 0.056 \text{ GPa}$, $\sigma_y = 35.234 \pm 1.89 \text{ MPa}$, $\varepsilon = 5.88 \pm 1.65\%$, $\alpha_k = 8.236 \pm 1.56 \text{ kJ.m}^{-2}$).

La trempe en induisant des vitesses de refroidissement rapides en surface fige les macromolécules hors d'état d'équilibre. Le volume libre est donc plus important et le matériau moins fragile. Le module élastique évolue comme la densité. La limite élastique dépend du glissement des chaînes les unes par rapport aux autres.

Des contraintes résiduelles apparaissent également, en effet, le refroidissement brutal de l'échantillon induit un fort gradient de température et de vitesse de refroidissement dans l'épaisseur. La peau se solidifie en premier, suivie par le cœur. Il s'en suit une mise en compression de la peau et une mise en traction du cœur, le tout formant au final un ensemble auto-équilibré de contraintes. Le fait d'avoir des contraintes de compression en surface permet

donc de limiter la propagation des fissures de surface et donc d'améliorer la ténacité du matériau. Ces contraintes ainsi que les porosités améliorent la résistance au choc. On peut interpréter ce phénomène par une meilleure dissipation de l'énergie par les trous lors du choc. Les trous agissent comme les particules d'élastomère en améliorant la résistance au choc.

6. Conclusion

Les résultats présentés dans ce document ont montré l'influence de la trempe sur les propriétés mécaniques, thermophysiques et thermomécaniques de l'ABS. Des porosités ont été observées dans les échantillons trempés. Un mode de relaxation secondaire a été observé à -10°C en DMA. Globalement, et tant que la température de trempe reste supérieure ou égale à -5°C , plus la température de trempe diminue plus la densité, la conductivité thermique, le module mécanique et la limite d'élasticité diminuent. A l'opposé l'élongation à la rupture et la résistance à l'impact augmentent.

Ces variations ont été liées à la présence des porosités, l'évolution du volume libre, de la mobilité moléculaire, l'alignement des chaînes, la génération de contraintes résiduelles associées à la trempe. Ce travail a montré que l'utilisation du procédé de trempe libre est un moyen intéressant pour améliorer la résistance au choc mais qu'elle réduit en même temps significativement des propriétés thermophysiques de l'ABS.

L'existence du mode de relaxation secondaire β_1 autour de -10°C a été mise en évidence dans les échantillons qu'ils soient recuits ou trempés. Ce mode de relaxation peut avoir permis de relaxer les contraintes induites par la trempe ce qui expliquerait le comportement différent de l'échantillon trempé à -15°C . Un comportement similaire a déjà été observé dans le Polycarbonate pigmenté [11].

Références

- [1] L. J. Broutman, Krishnakumar M., *Polymer Engineering and Science*, 6(1976), 74.
- [2] F. Rouabah, M. Fois, L. Ibos, A. Boudenne, C. Picard, D. Dadache, N. Haddaoui, *Journal of Applied Polymer Science*, 109 (2008), 1507.
- [3] F. Rouabah, K. Ayadi, N. Haddaoui, *Int. J. Polym. Mater.*, 55 (2006), 975.
- [4] J.A. Nairn and P. Zoller, *Journal of Applied Polymer Science*, 20(1985), 3555.
- [5] A. Boudenne, L. Ibos, E. Gehin, and Y. Candau, *J. Physics D: Appl. Phys.*, 37 (2004), 132.
- [6] A. Boudenne, and L. Ibos, *Meas. Sci. Technol.*(2006).
- [7] A. Boudenne, L. Ibos and Y. Candau, *Handbook of multiphase polymer systems*, Wiley and Sons Ltd, France (2011).
- [8] Daane J.H, Matsuoka S.J., *Polym. Eng. Sci.*, 8 (1968) , 246 – 261.
- [9] Akay A, Ozden S, *J. Mater. Sci.* 30(1995), 3358 – 3368.
- [10] W. Billmeyer. *Textbook of Polymer Science*, 2nd ed., Wiley-Interscience(1971).
- [11] F. Rouabah, D. Dadache, M. Fois and N. Haddaoui, *J Polym Eng.*(2014), 1-7.
- [12] C. B. Bucknall, D.S. Ayre and D. J. Dijkstra, *J. Polymer*, 41(2000), 5937