

RUPTURE FRAGILE DES PRODUITS EN PVC RIGIDE

R. Jacob

Solvay & Cie, S.A., Bruxelles

Abstract — The great diversity of more or less standardized impact tests and the variation of behaviour observed in these tests are recalled. After which is introduced a new procedure allowing to calculate the failure and to determine its variation law with the temperature and the impact speed. Then the effect of some defects on static strength and also the characteristics of the stress-cracking resistance of rigid PVC are examined.

De par sa nature thermoplastique, le PVC rigide présente des phénomènes de transition ductile/fragile en fonction des variables habituelles : vitesse et température de sollicitation.

Etant donné la versatilité des formulations et procédés de mise en oeuvre utilisés, la tendance à la rupture fragile du PVC est peut être plus variable que celles d'autres polymères, tels le PMMA et le PC que l'on peut situer aux extrémités de l'échelle des sensibilités à la rupture fragile.

Ce type de rupture se produit dans des circonstances diverses :

- sollicitations par choc
- sollicitations statiques de longue durée (tubes, par exemple)
- sollicitations dynamiques répétées (fatigue)
- sollicitations statiques en présence d'agents d'agression (stress-cracking)

L'exposé qui suit cherche à faire une synthèse de l'effet des défauts susceptibles de causer la rupture fragile du PVC, dans les quatre types de sollicitations qu'on vient de citer.

RESISTANCE AU CHOC

Cet aspect a déjà été largement fouillé, comme en témoignent les théories de la mécanique de fracture et l'abondance des essais plus ou moins normalisés.

Divers auteurs, notamment A. Gonze (1) se sont attachés à résoudre le problème de la séparation de deux facteurs :

1. résistance intrinsèque à la rupture fragile : essai de résilience en précontrainte (Fig. 1).
2. influence des défauts de mise en oeuvre sur la résistance au choc : par exemple, essai de résilience en traction (Fig. 2).

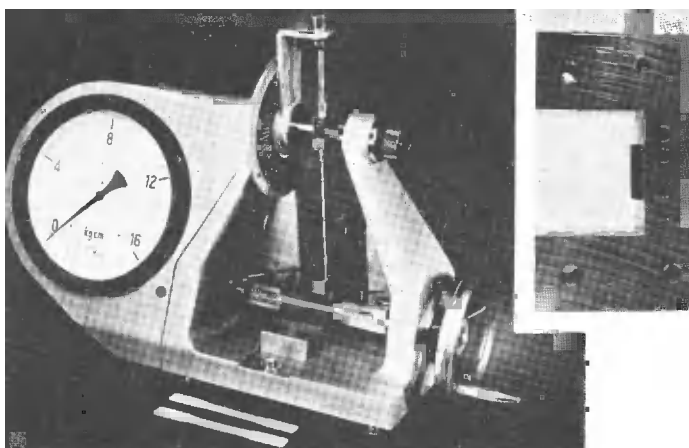


Fig. 1. Mouton de résilience en précontrainte.

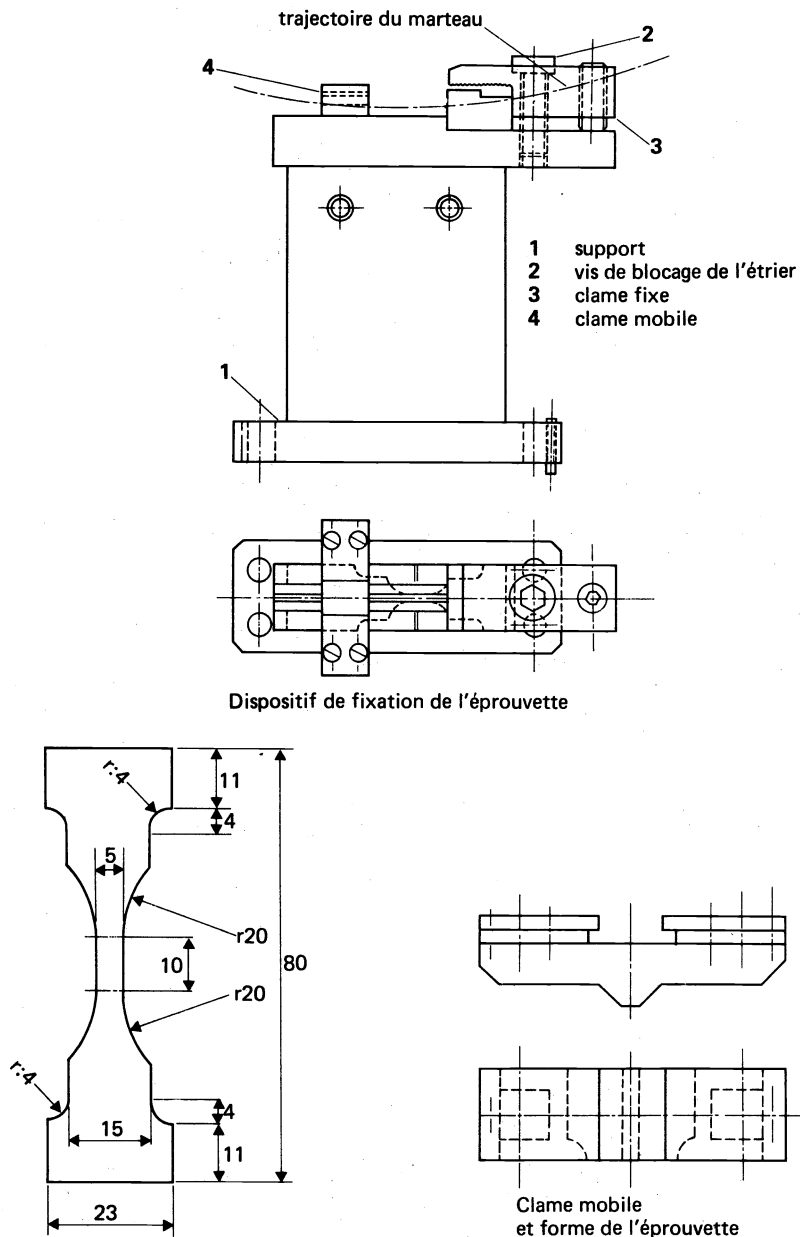


Fig. 2. Essai de résilience en traction.

Dans un même souci, des essais normalisés tels que Charpy (2), IZOD (3) et résilience en traction sur éprouvettes entaillées (4) fournissent une mesure de l'énergie de rupture par choc en présence de défauts constitués d'entailles de forme variable. La sensibilité des matières plastiques à des entailles d'acuité variable a notamment été étudiée par P.I. Vincent (5).

Tous ces essais apportent des éléments de réponse à des problèmes particuliers. Cependant la question de quantifier la grandeur minimum du défaut fragilisant et la variation de cette grandeur avec la vitesse de déformation et la température reste posée.

Les diagrammes de la Fig. 3, publiés dans (6) à la suite d'une étude collaborative menée dans le cadre de l'IUPAC, attestent de la variabilité des transitions ductile/fragile dans les conditions d'essai.

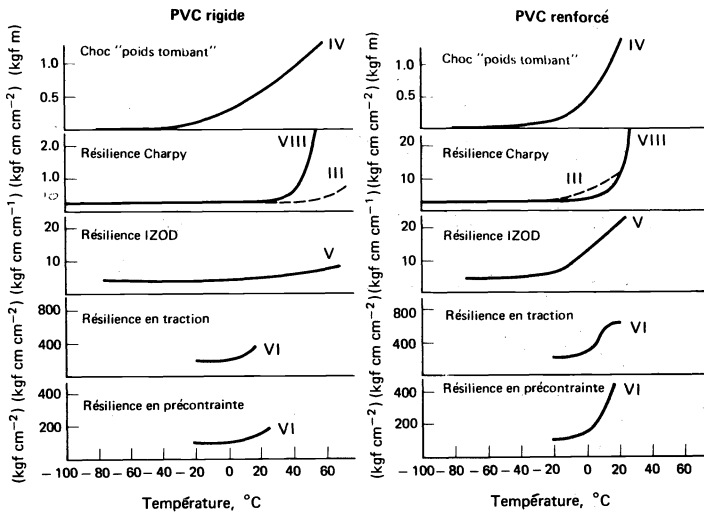


Fig. 3. Résultats d'essais de chocs.

Dans un souci de prévoir la grandeur des défauts fragilisants et leur variabilité avec les conditions de sollicitation, nous avons entrepris une recherche subventionnée en Belgique par l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSIA). Nous donnons ci-après quelques résultats de cette recherche.

Méthode de prévision de la grandeur des défauts fragilisants

L'essai de résilience en précontrainte (1) permet de chiffrer la tension statique telle qu'un choc entaillant permette la propagation de la rupture fragile par détente de l'énergie élastique emmagasinée dans l'éprouvette. Après quelques modifications permettant d'éviter la flexion parasite de l'éprouvette au moment du choc, nous avons pu relever pour une série de polymères, la résilience en précontrainte en fonction de la profondeur d'entaille, caractérisée par l'émergence de la lame par rapport au mouton pendule (voir Fig. 1).

La Fig. 4 donne le principe de la détermination du défaut critique.

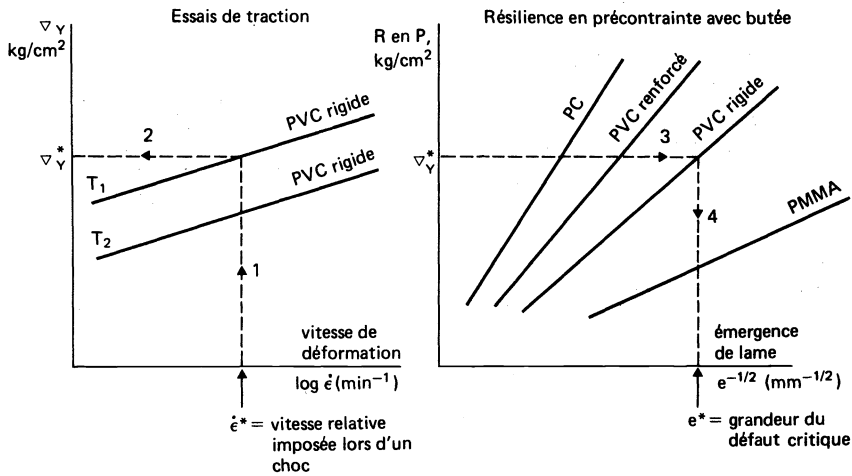


Fig. 4. Procédure de détermination de la grandeur du défaut critique.

On constate tout d'abord que la tension critique de résilience en précontrainte augmente linéairement avec $e^{-1/2}$; où e est la profondeur d'entaille. Conformément aux théories de Griffith, Irwin et Orowan, la pente de ces droites représente l'énergie de surface nécessaire à la propagation de la rupture, compte tenu des micro-déformations plastiques apparaissant dans les surfaces de rupture.

On sait aussi (6) que la tension au seuil d'écoulement en traction augmente linéairement avec le logarithme de la vitesse relative de déformation $\dot{\epsilon}$.

Lors d'un choc, en présence d'un défaut, la rupture fragile sera initiée si la tension au seuil d'écoulement de polymère est supérieure à la tension critique de résilience en précontrainte.

Suivant la Fig. 4, on procède comme suit:

- on détermine la résilience en précontrainte (R en P) en fonction de l'émergence de lame (e)
- on linéarise les résultats dans un diagramme R en P, $e^{-1/2}$
- on relève dans la gamme des vitesses intéressantes, les valeurs de tension au seuil d'écoulement ($\sigma_y = f(\dot{\epsilon})$)
- en reportant sur le diagramme (R en P, $e^{-1/2}$) la valeur de tension au seuil d'écoulement correspondant à la vitesse de choc choisie, l'abscisse correspondante fournit la profondeur d'entaille critique
- connaissant (6) le parallélisme des droites ($\sigma_y, \log \dot{\epsilon}$) à différentes températures, l'influence de ce paramètre sur la grandeur du défaut fragilisant peut être déterminée.

Vérifications de la méthode

Le tableau 1 suivant donne le défaut critique déterminé par cette méthode pour deux PVC rigides et un PMMA, à la vitesse relative de $\dot{\epsilon} = 10^4 \text{ min}^{-1}$, correspondant sensiblement à l'essai de résilience en traction (Fig. 2). La première vérification a été faite en déterminant la transition ductile/fragile dans des essais de résilience en traction ou les éprouvettes on préalablement été entaillées à profondeur variable sur leur tranche. L'entaille est en V de 30° et a un rayon de $15 \pm 5 \mu\text{m}$. La vérification n'a pas pu porter sur le PMMA, en raison du fait que ce polymère présente un défaut critique trop petit.

Tableau 1. Grandeur des défauts fragilisants

Produit	Théorie		Vérification
	Tension au seuil d'écoulement en traction à 23°C et 10^4 min^{-1} (kg/cm^2)	Longueur d'entaille prévue (μm)	Longueur d'entaille fragilisante en résilience en traction à 23°C (μm)
PMMA	1230	5	
PVC rigide non renforcé (A)	1050	30	50
PVC rigide + 18 parts de PEC (B)	835	85	95

Malgré les incertitudes des diverses déterminations nécessaires pour suivre le principe exposé ci-avant, on constate que l'ordre de grandeur des défauts critiques prévus est respecté, ainsi que le classement des produits.

Influence de la vitesse de traction sur la grandeur de l'entaille fragilisante

Ce paramètre a été examiné pour le PVC rigide (A), au moyen d'une machine de traction à grande vitesse, utilisant une éprouvette normalisée (ISO R 527 type I), entaillée sur tranche avec le même profil d'entaille aiguë que ci-avant.

Disposant avec cet appareillage de l'enregistrement de la courbe tension-déformation, on constate que la transition entre les aspects macroscopiques ductiles et fragiles correspond à des diagrammes de traction où l'allongement est limité au yield point.

La Fig. 5 donne les vitesses de transition ductile/fragile pour le PVC (A) en fonction de la profondeur d'entaille et du coefficient de concentration de tension K (formule d'Inglis-Neuber $K = 1 + 2 \sqrt{l/\rho}$, où l = profondeur d'entaille et ρ = rayon de courbure à fond d'entaille).

On constate la linéarité entre K et le log de la vitesse de traction et les possibilités d'extrapolations qui en résultent.

Le Tableau 2 ci-dessous résume les défauts critiques en fonction de la vitesse.

Dans la gamme de 4 à 10 m/s, les grandeurs observées pour les entailles fragilisantes sont du même ordre que celles prévues par la procédure exposée plus haut.

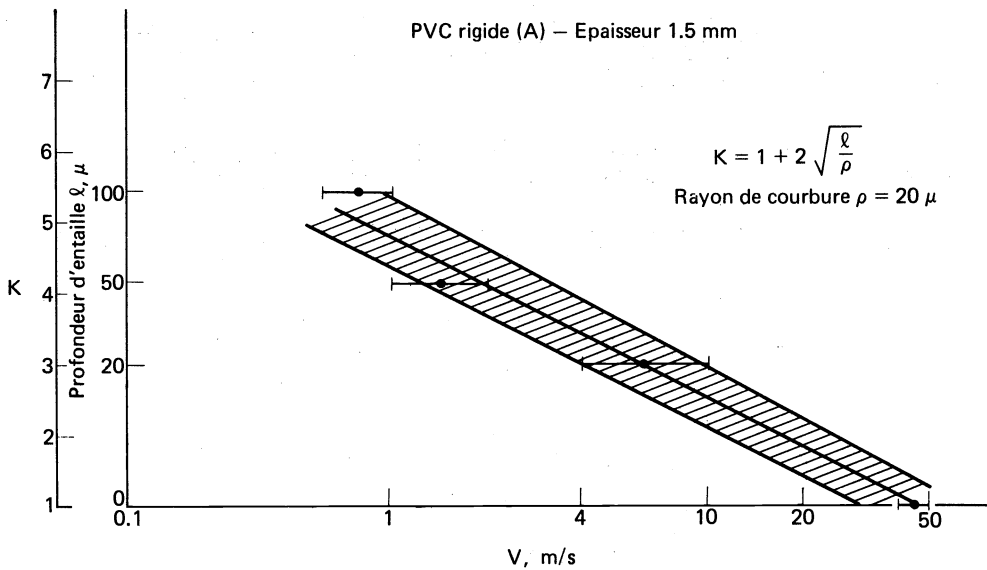


Fig. 5. Vitesse de transition ductile/fragile en fonction de la concentration de tensions.

Tableau 2. Influence de la vitesse sur les défauts fragilisants

Vitesse de traction à 23°C (m/s)	Profondeur d'entaille fragilisante (μm)	
	PVC type A	
1	60-90	} prévision 30
2	35-65	
4	20-40	
10	10-20	
20	5-15	
40	0- 5	

Variation de la résilience en traction avec le profil d'entaille

L'examen a porté sur le PVC rigide type A. Le but était de rechercher une possibilité d'étendre la notion de défaut critique à des profils d'entailles moins sévères que l'entaille aiguë utilisée dans l'essai de résilience en précontrainte et dans les essais de résilience en traction précédents.

Les résultats sont donnés aux Fig. 6 et 7. Les courbes présentent toutes l'allure hyperbolique normale (voir aussi travaux de P.I. Vincent (5)). Il apparaît que l'utilisation du coefficient de concentrations de tension K d'Inglis-Neuber ramène les courbes à une seule.

Autres vérifications

Il est apparu dans ce qui précède que, pour le PVC rigide, des défauts aigus de 20 à 80 μm de profondeur sont susceptibles d'initier sa rupture fragile lors de chocs donnés à des vitesses de quelques m/s à quelques dizaines de m/s.

Il s'avère en pratique que la présence dans des produits finis de défauts de cet ordre (agglomérats de charges mal dispersées, griffes, inclusions), ou un peu supérieurs (microbulles survenant à la mise en oeuvre) peuvent causer des chutes importantes de résistance au choc.

Il en est de même de la chute de résilience en traction après exposition aux intempéries de certains PVC mal adaptés. Comme l'indique la Fig. 8, cette chute présente l'allure d'une transition ductile/fragile.

L'expérience montre que la fragilisation apparaît quand la couche superficielle dégradée présente des défauts de 20 - 100 μm suivant les produits.

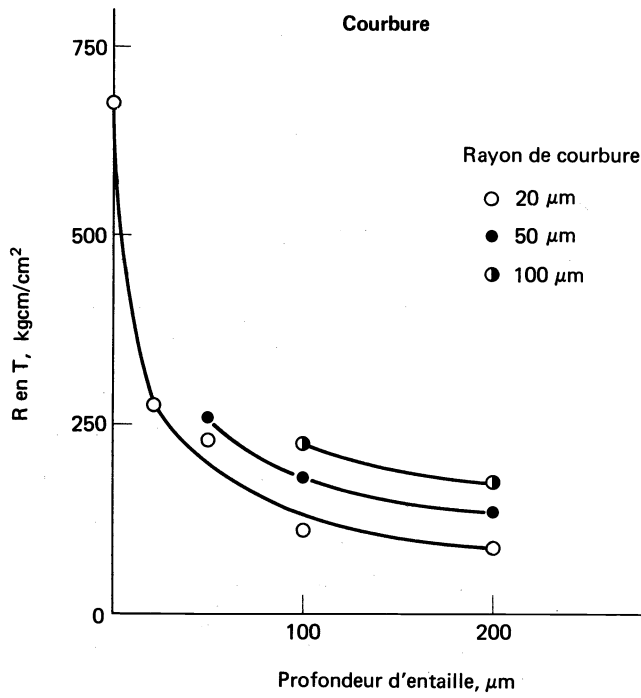


Fig. 6. Variation de la résilience en traction (R en T) du PVC rigide (A) en fonction de la profondeur d'entaille et du rayon de courbure.

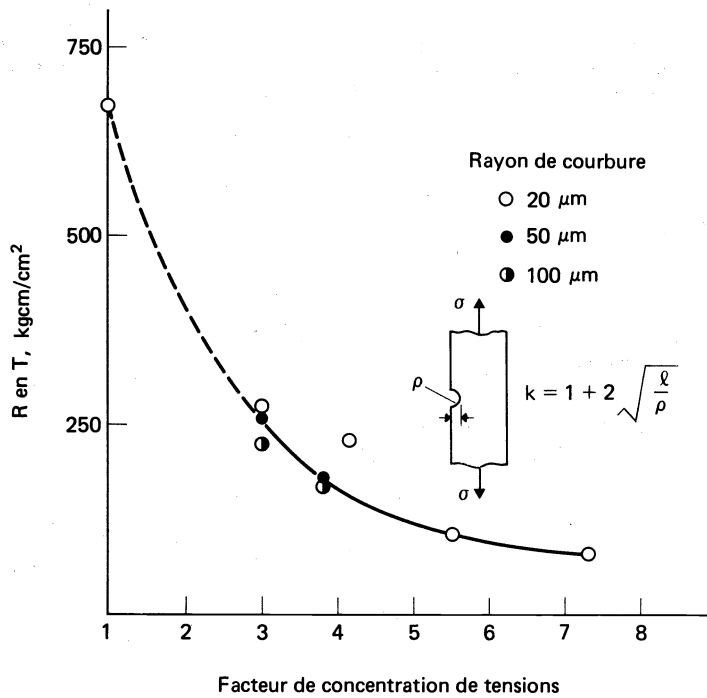
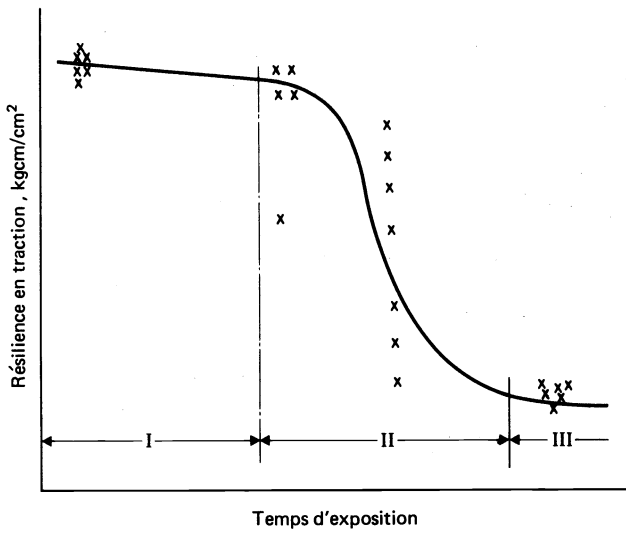


Fig. 7. Facteur de concentration de tensions.



- Zone I: Rupture ductile—faible dispersion des résultats individuels
 Zone II: Augmentation de la dispersion—Apparition d'une proportion croissante de ruptures fragiles
 Zone III: Rupture fragile—faible dispersion

Fig. 8. Evolution de la résilience en traction du PVC rigide lors de l'exposition aux intempéries.

ESSAIS STATIQUES DE LONGUE DUREE

Cette sollicitation intéresse surtout le domaine des tubes. Les tubes en PVC rigide et en PE ont, dans les différents pays et sur le plan international (ISO/TC 138), fait l'objet d'importants travaux de normalisation. Cette normalisation porte notamment sur les courbes de résistance à la pression statique ($\log \sigma$, $\log t$). La Fig. 9 en est un exemple pour le PVC rigide.

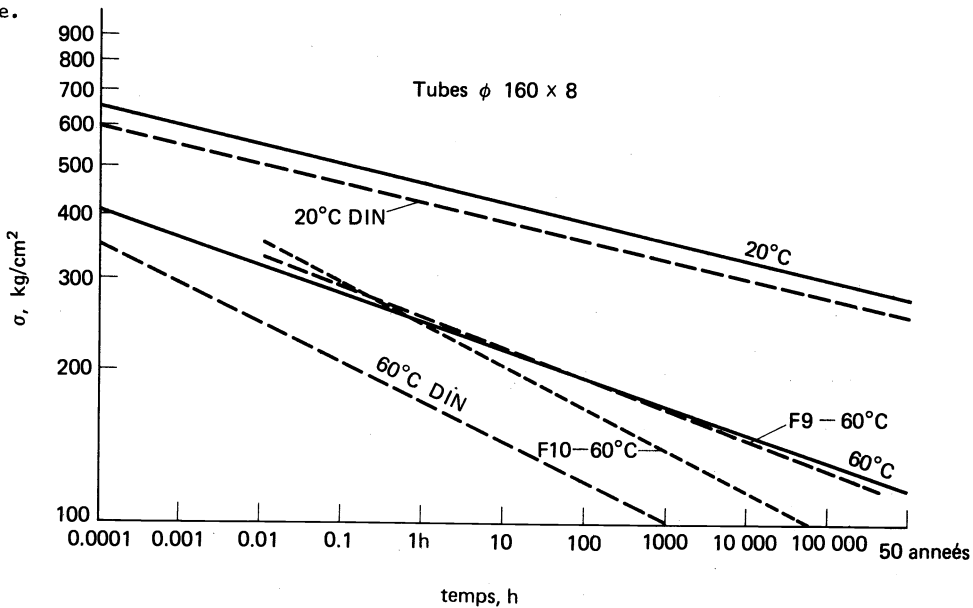


Fig. 9. Résistance à la pression sur Durapipe.

Qu'il s'agisse de PE ou de PVC, on constate aux longues durées, une augmentation de la population des ruptures fragiles par rapport aux ruptures ductiles.

Pour les PE, cette constatation s'accompagne d'une modification de la pente de la courbe de régression ($\log \sigma, \log t$) : apparition d'un "genou" dans la courbe, et réduction de la durée de vie par rapport à une extrapolation de la portion de droite initiale, correspondant aux plus fortes tensions.

Pour les PVC rigides l'expérience mondiale de 25 ans environ et les essais n'ont pas mis en évidence l'existence d'un tel "genou".

Quelques cas ruptures prématurées en cours d'essais, cités par les spécialistes du domaine des tubes laissent toutefois subsister un doute. On peut cependant se demander si ces cas de rupture ne peuvent pas s'expliquer par la présence de défauts internes ayant localement réduit la section résistante.

En effet, nous avons soumis à des tractions statiques de longue durée des éprouvettes prélevées dans un tube en PVC. Leur section a été réduite par des entailles aiguës (rayon $20 \mu\text{m}$) de profondeur variable (0 à 1.5mm). La Fig. 10 donne les résultats.

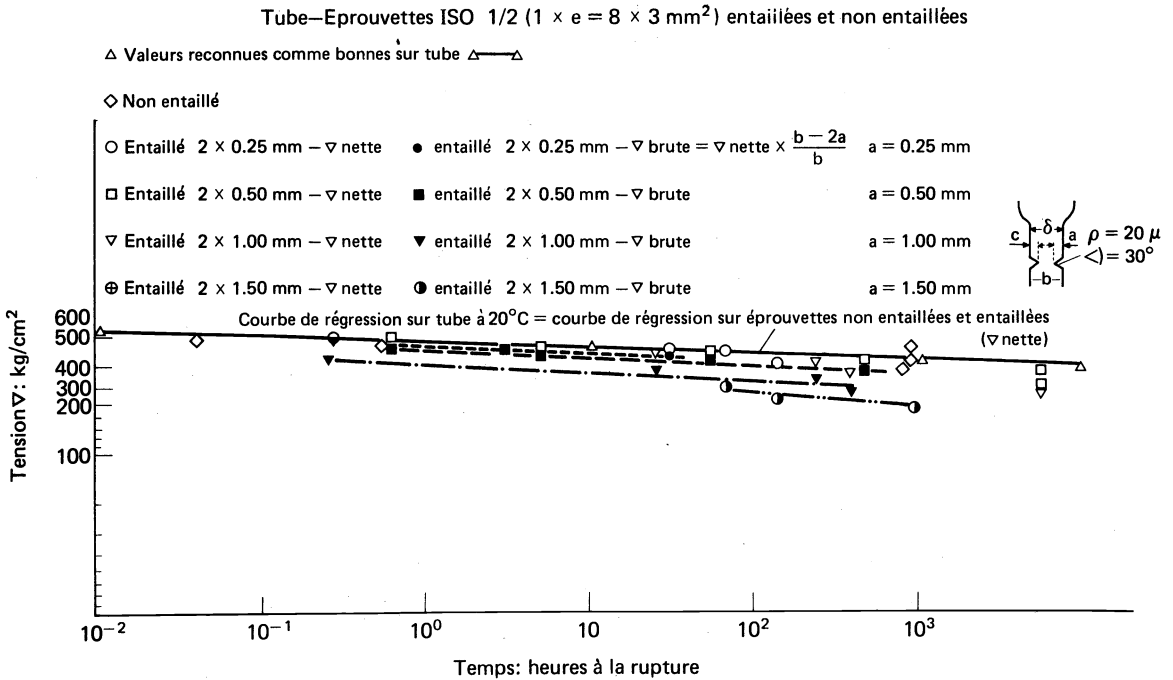


Fig. 10. Traction statique.

Quelle que soit la profondeur d'entaille, on constate que les points de rupture sont ramenés sur la droite de régression des éprouvettes non-entaillées quand on calcule la tension statique en fonction de la section nette, compte non tenu d'une concentration de tensions.

La présence inconnue d'un défaut réducteur de section conduit à sousestimer la tension appliquée, voir les diverses lignes du régression tracées Fig. 10.

ESSAIS DE FATIGUE

Comme pour les autres matériaux, la durée de résistance du PVC est fortement réduite quand on le soumet à des sollicitations de traction répétées ou ondulées symbolisées Fig. 11.

Les publications de Gotham et Turner (7, 8) font apparaitre un raccourcissement notable (facteur 10^4) des temps de rupture en fatigue, comparés aux temps de rupture en traction statique lors d'essais sur éprouvettes entaillées.

Dans l'optique d'une détection des défauts nuisables à la résistance des tubes, nous avons entrepris des essais de fatigue en traction à 0.5 c/s, sur des éprouvettes prélevées dans des tubes en PVC rigide. En vue de rechercher l'effet de défauts de grandeur variable, les éprouvettes ont été essayées, d'une part, à l'état lisse et, d'autre part, avec entailles aiguës de 20 - 1500 μm de profondeur.

Les résultats sont donnés Fig. 12 : durée de résistance en fonction de la tension nette. Aux fortes contraintes, les courbes de résistance à la fatigue tendent à se raccrocher à la droite de régression en traction statique; la résistance est d'autant plus réduite qui les entailles sont profondes, ce qui confirme les publications précédentes.

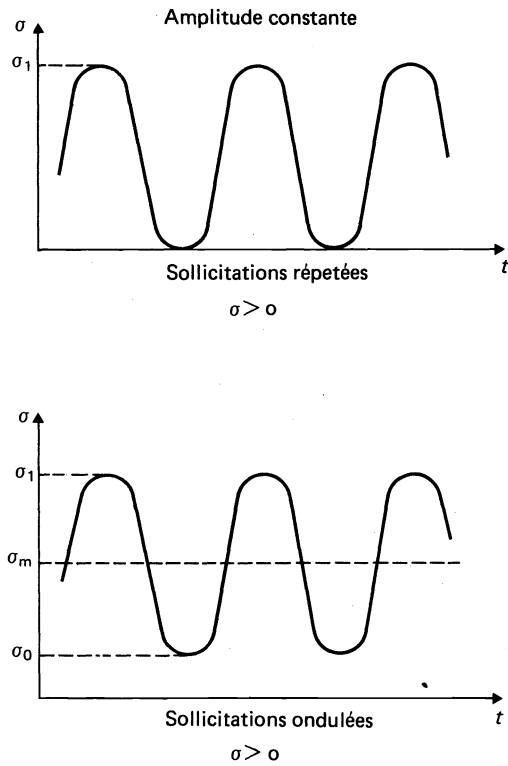


Fig. 11. Différentes sollicitations de fatigue.

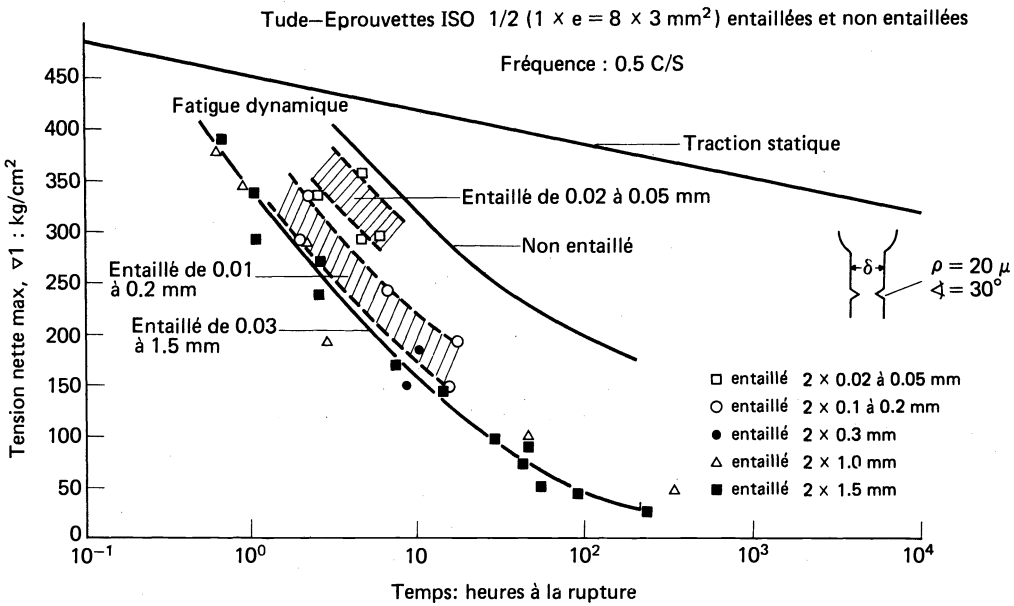


Fig. 12. Fatigue dynamique.

Pour des entailles de 20 - 50 μm, les points de rupture deviennent assez voisins de la courbe de fatigue relative aux éprouvettes non entailées. En fatigue à faible fréquence, on retrouve donc une taille de défauts "critiques" du même ordre que ceux que nous avons cités pour d'autres formulations dans le chapitre relatif aux essais de choc.

La Fig. 13 est relative à l'essai d'éprouvettes non entailées prélevées dans des tubes en PVC de deux qualités différentes. On constate l'intérêt des essais de fatigue (ou de pression

pulsée) pour juger rapidement de la qualité de tubes en PVC.

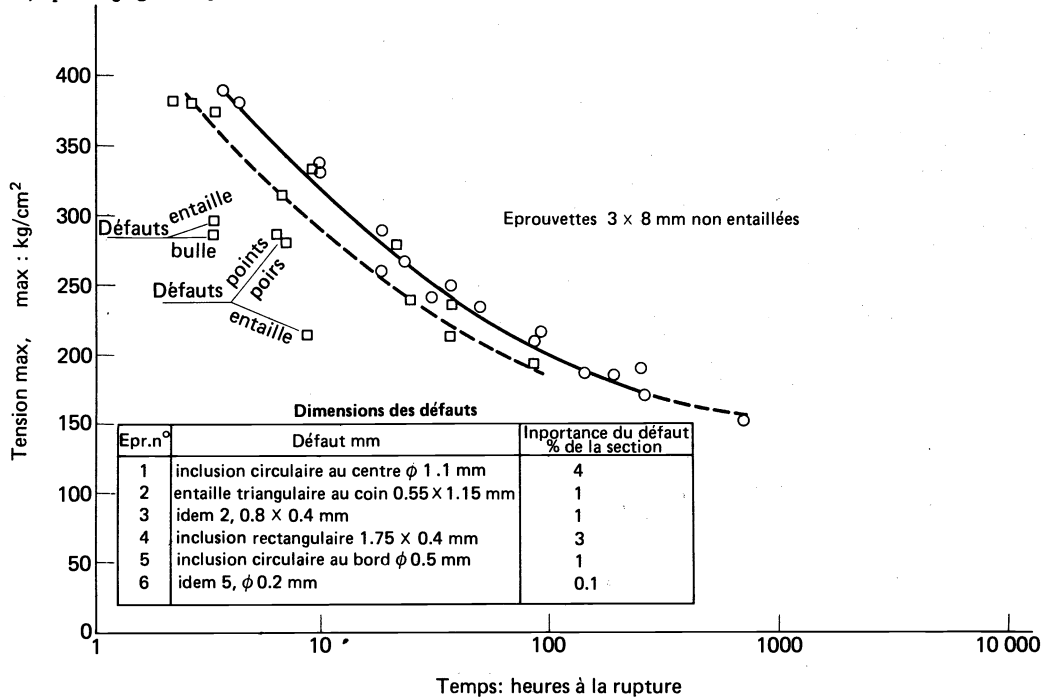


Fig. 13. Fatigue dynamique en traction répétée.

FISSURATION SOUS CONTRAINTE (STRESS-CRACKING)

Ce phénomène (ESC) est bien connu pour certains thermoplastiques, tels le PE, PS, PMMA. Il a été moins étudié dans le cas du PVC pour les applications autres que les tubes.

De nombreux auteurs (Kambour), Sternstein, Rudd, Menges et beaucoup d'autres), ont étudié fondamentalement le phénomène et s'accordent à distinguer deux stades:

- formation de crazing, caractérisé par un fort étirage local au voisinage des concentrations de tension
- dégénérescence de ce crazing en fissure par désenchevêtrements moléculaires, conduisant à la rupture fragile, lorsque la fissure atteint une grandeur critique.

La présence d'une tension (interne ou externe) est une condition nécessaire. La nature du couple polymère-environnement a des effets plus ou moins accélérateurs. Les essais relevés dans la littérature sont groupés en deux familles:

- essais à tension imposée. On mesure les temps de rupture en fonction de la contrainte
- essais à déformation imposée. On recherche la déformation admissible qui engendre une variation fixée d'une propriété intéressante.

L'utilisation de plus en plus fréquente du PVC pour la fabrication de bouteilles a fait surgir certains problèmes de ESC dans des applications telles que l'emballage d'huiles alimentaires, de jus de fruits, d'eaux gazeuses, etc..., qui ont nécessité des travaux d'amélioration des formules. Etant donné la légèreté de ces emballages, on préfère raisonner en termes de déformation imposée.

Pour des raisons pratiques liées à la nécessité de travailler sur des produits extrudés d'épaisseur voisine de 1 mm, éventuellement prélevés dans le corps des bouteilles, notre choix a porté sur une méthode du second groupe inspirée des travaux de Dempsey (9).

On impose à une éprouvette de résilience en traction d'épaisseur e une déformation de flexion sur des gabarits de rayon R variables, immergés dans le milieu agressif étudié.

L'allongement initial imposé à la fibre convexe du matériau est ϵ (%) = $100 e/2 R$. Les déformations imposées varient entre 0,1 et 2 %, afin de ne pas s'écarter du domaine pratique où les déformations sont encore suffisamment faibles pour éviter de nuire à l'aspect du produit fini.

S'il y a fissuration sur une profondeur e_f , la section résistante diminue, ainsi que la déformation moyenne au fond de la fissure. Celle-ci finit par se stabiliser à un niveau tel que $\epsilon_f = 100 (e - e_f)/2 R$.

Si, sur toute la profondeur e_f , les lèvres de la fissure ne sont pas pontées par des filaments multimoléculaires étirés (craze material), e_f est en principe indépendant de R et de e , à l'équilibre.

S'il y a un certain pontage dû au crazing, la déformation e_f , calculée à partir de l'observation de la profondeur de fissure apparente est supérieure à la déformation réelle à fond de fissure.

Dans nos essais sur le PVC, les durées d'essai ont varié entre 1 hr et 7 jours, suivant les milieux étudiés, afin d'avoir des fissures pratiquement stabilisées.

Après enlèvements des gabarits de flexion, les éprouvettes sont soumises à deux essais.

- a. Mesure de la profondeur e_f des fissures, permettant le calcul e_f et de la déformation imposée qu'il ne faut pas dépasser pour éviter l'apparition de fissures ou de crazing. La Fig. 14 en donne un exemple pour un PVC stabilisé de deux façons différentes. Après déformation dans l'alcool méthylique, on obtient des déformations critiques de non-fissuration de 0.25 et 0.4% (à 0.05% près). Remarquons que e_f n'est pas tout à fait indépendant de ϵ initial, par suite d'un certain pontage des fissures par le crazing.

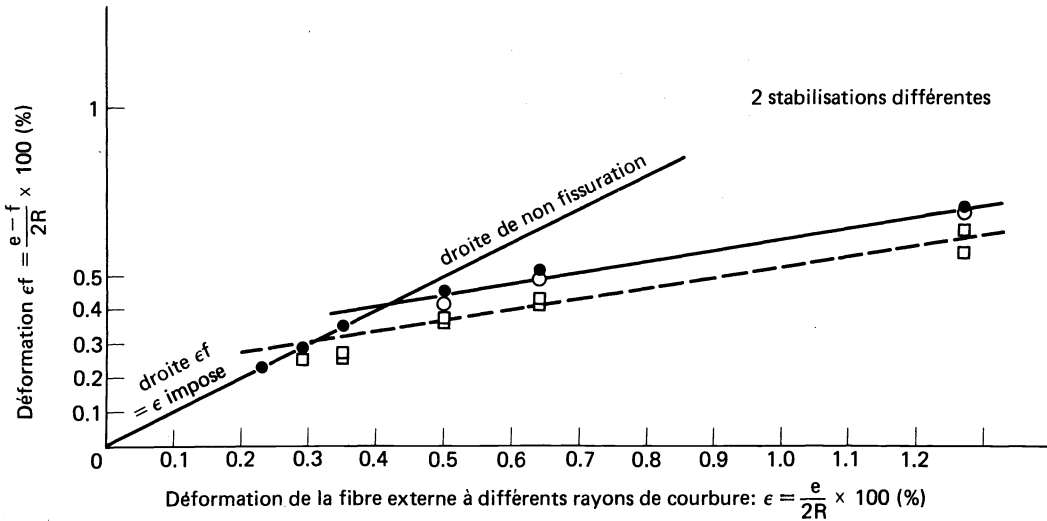


Fig. 14. Déformation à l'équilibre de la fibre au fond de la fissure en fonction de la déformation de la fibre externe 1 hr dans l'alcool méthylique.

- b. Mesure de l'évolution de la résilience en traction en fonction de ϵ imposé Cet essai s'avère très utile pour prévoir la fragilité causée par l'apparition des fissures ou du crazing. La Fig. 15 donne les résultats pour les mêmes formules que celles traitées à la Fig. 14. On note que pour ces formules, les ruptures deviennent franchement fragiles pour des déformations ϵ très voisines des déformations critiques de non-fissuration.

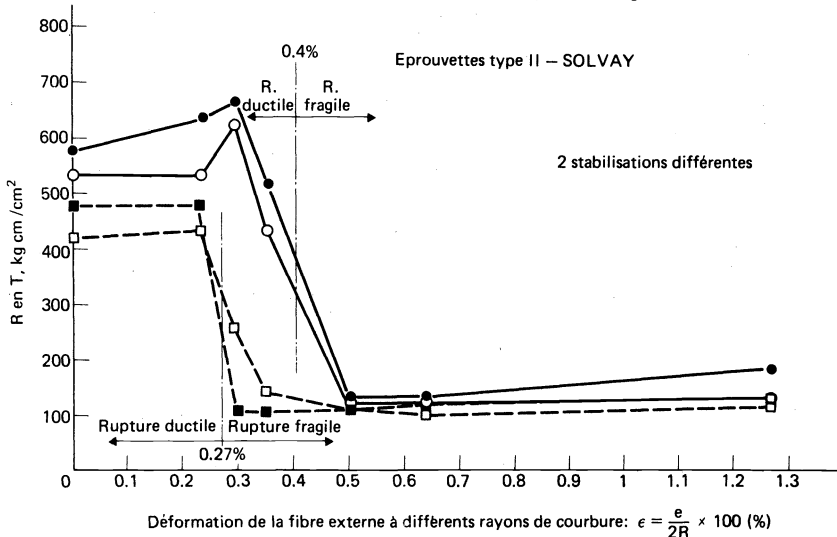


Fig. 15. Résilience en traction (R en T) de formules différentes après 1 hr dans l'alcool méthylique sous différentes rayons de courbure.

Les fissures de stress-cracking y sont particulièrement aiguës. A partir des valeurs de déformation, relevées sur les Fig. 14 et 15, aux points de transition ductile/fragile, on peut estimer que des fissures de l'ordre de 10 - 20 μm fragilisant ces produits aux vitesses de 4 m/s de l'essai de résilience en traction. Notons aussi que ces fissures sont sans effet sur les propriétés en traction à basse vitesse. Cet ordre de grandeur confirme à nouveau ceux que nous avons cités dans le chapitre relatif à la résistance au choc.

L'utilisation de cette méthode a permis d'étudier l'influence des multiples additifs de mise en oeuvre et des types de résines.

CONCLUSIONS

Nous avons présenté ici l'aspect pragmatique des résultats de plusieurs études, afin de pouvoir, dans le temps imparti, mettre l'accent sur la grandeur des défauts susceptibles de nuire aux performances des produits finis en PVC dans plusieurs domaines importants

- résistance au choc
- résistance à la fatigue
- résistance au stress-cracking
- résistance à des contraintes statiques.

Dans les trois premiers au moins, il s'avère que des défauts d'une taille de quelques dizaine de microns peuvent être gênants. Les recherches devraient tendre vers l'amélioration des techniques de mise en oeuvre dans le sens d'une meilleure homogénéité de la matière au niveau de ces défauts.

Nous tenons aussi à rendre hommage à tous ceux qui par leurs publications à caractère fondamental, nous ont permis d'orienter nos travaux.

Recherche subventionnées par l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.)".

REFERENCES

1. A. Gonze, *Plastiques modernes et élastomères*, No. 7, Sept. 1968.
2. Norme ISO R 179.
3. Norme ISO R 180.
4. Norme DIN 53448.
5. P.I. Vincent, *Impact Tests and Service Performance of Thermoplastics*, London, 1971
6. A. Gonze and J.C. Chauffoureaux, A collaborative study of the dynamic mechanical and impact properties of PVC-II, a Report of the IUPAC Working Party on "Structure and Properties of Commercial Polymers", *Pure Appl. Chem.* 317, 1973.
7. K.V. Gotham, *Plastics and Polymers*, Août 1969, p. 309.
8. K.V. Gotham and S. Turner, *Polymer Engineering and Sciences*, Vol. 13, p. 113, Mars 1973.
9. L.T. Dempsey, *Polymer Engineering and Sciences*, p. 86, Avril 1967.