

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE  
TIZI OUZOU  
FACULTÉ DE GENIE DE CONSTRUCTION  
DEPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

## **MEMOIRE**

De fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master En Génie Mécanique  
Option : Génie des matériaux

### ***Thème***

**l'influence de la dégradation UV sur le comportement  
microstructural et mécanique du PMMA**

**Proposé et dirigé par :**  
**Mr FERHOUM Rabah**

**Realisé par :**  
**- Younes Sadek**  
**- Msaid Mouloud**

**2022/2023**



# *Remerciements*


*Nous tenons à remercier notre promoteur Monsieur FERHOUM Rabah de nous avoir proposé ce sujet, pour son aide, sa disponibilité et les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer pour l'aboutissement de ce travail.*

*Nos vifs remerciements vont aussi au personnel du laboratoire de résistance des matériaux du département de Génie mécanique.*

*Nos remerciements vont aussi aux membres du jury qui nous feront l'honneur de juger notre travail.*

*Nous remercions aussi toutes et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

*Que tous les enseignants ayant contribué et participé à notre formation trouvent ici notre profond respect.*



## **Résumé :**

Le PMMA est l'un des polymères les plus industrialisés, c'est un polymère complètement amorphe, sa température de transition vitreuse est relativement élevée ce qui permet de travailler à une température de mise en œuvre assez haute ainsi il possède un excellent aspect visuel. Mais il présente une faiblesse tend vers le rayonnement UV, l'un des principaux facteurs à l'origine de la dégradation des polymères.

L'étude du comportement mécanique du poly méthacrylate de méthyle (PMMA) à l'état vierge et après dégradation UV est indispensable pour la compréhension du phénomène de dégradation des performances du matériau.

**Mots clés :** *PMMA, polymère, amorphe, le rayonnement UV, la dégradation, comportement mécanique*

## **Abstract**

PMMA is one of the most industrialized polymer syntheses, it is a completely amorphous polymer, its glass transition temperature is relatively high which allows working at a rather high working temperature so it has an excellent visual aspect. But it has a weakness towards UV radiation, one of the main factors behind polymer degradation.

The study of the mechanical behavior of poly methyl methacrylate (PMMA) in the virgin state and after UV degradation is essential for understanding the phenomenon of degradation of material performance.

**Keywords:** *PMMA, polymer, amorphous, UV radiation, degradation, mechanical behavior*

## **ملخص**

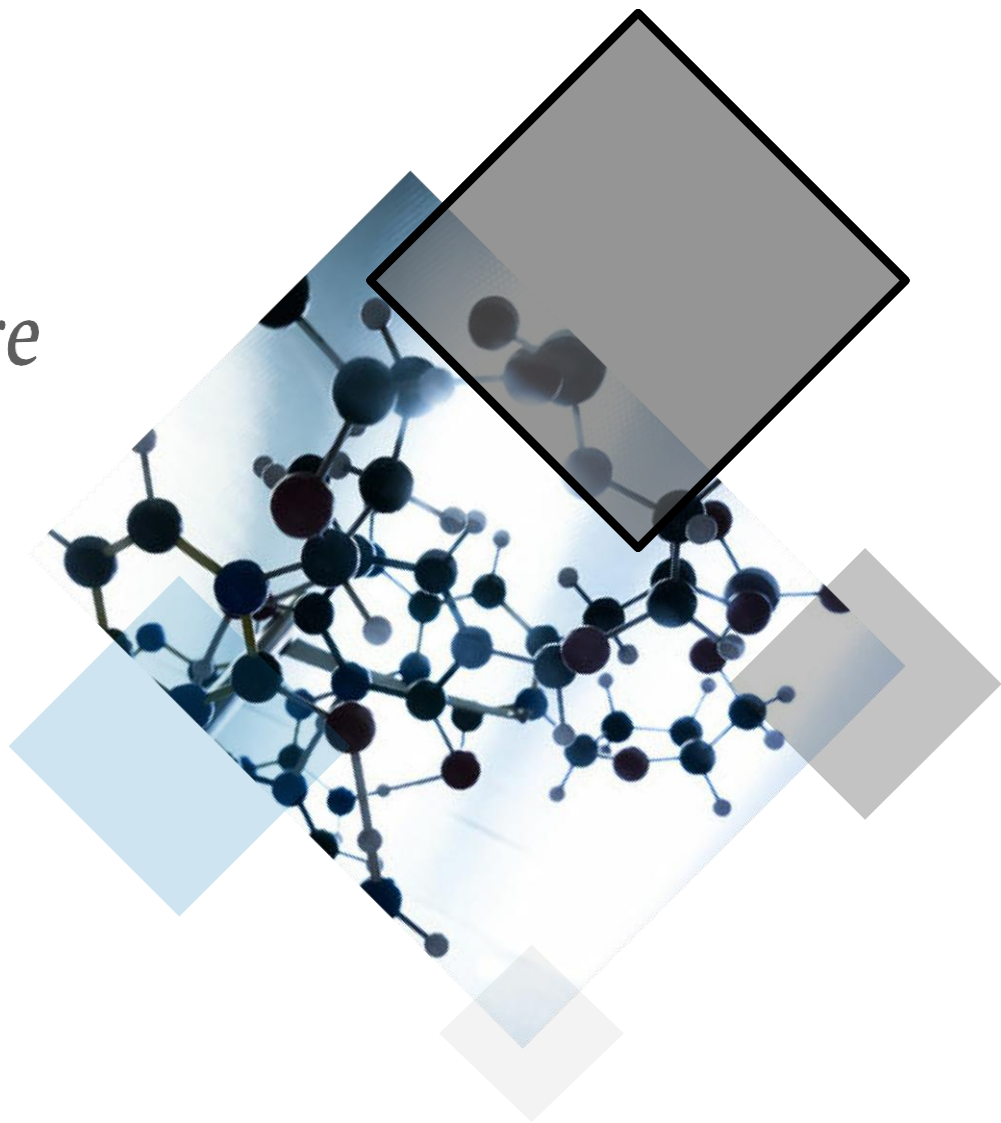
تعد بولي ميثيل ميثاكريلات واحدة من أكثر تركيبات البوليمرات الصناعية، وهي بوليمر غير متبلور تمامًا، ودرجة حرارة انتقال الزجاج مرتفعة نسبيًا مما يجعل من الممكن العمل في درجة حرارة عمل عالية إلى حد ما بحيث يكون لها مظهر بصري مبهج. لكن لديه نقطة ضعف تجاه الأشعة فوق البنفسجية، أحد العوامل الرئيسية وراء تحلل البوليمر.

في الحالة البكر وبعد تحلل الأشعة فوق البنفسجية (PMMA) (تعتبر دراسة السلوك الميكانيكي لبولي ميثيل ميثاكريلات ضرورية لفهم ظاهرة تحلل أداء المواد.

**الكلمات الرئيسية :** البوليمر، غير المتبلور، الأشعة فوق البنفسجية، التحلل، السلوك الميكانيكي.



*Sommaire*



---

**TABLE DES MATIERES**

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

**Chapitre I : Généralités sur les polymères thermoplastiques****I. Les polymères :**

<b>I.1. Origine du terme polymère.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Historique .....</b>	<b>3</b>
<b>I.3. Définition .....</b>	<b>3</b>
<b>I.4. Différentes classes de polymères.....</b>	<b>4</b>
<b>I.5. Synthèse des polymères .....</b>	<b>10</b>
<b>I.6. Propriétés des polymères.....</b>	<b>11</b>
<b>I.7. Le comportement des polymères .....</b>	<b>12</b>

**Chapitre II : Comportement mécanique et microstructurale du PMMA****II. Le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA) :**

<b>II.1. Historique du PMMA.....</b>	<b>17</b>
<b>II.2. Définition du (PMMA) .....</b>	<b>18</b>
<b>II.3. Synthèse du PMMA.....</b>	<b>18</b>
<b>II.4. Les différents types de PMMA .....</b>	<b>19</b>
<b>II.5. Principales Propriétés de PMMA .....</b>	<b>20</b>
<b>II.6. La mise en œuvre .....</b>	<b>22</b>
<b>II.7. Dégradation du PMMA .....</b>	<b>22</b>
<b>II.8. Recyclage .....</b>	<b>23</b>
<b>II.9. Application... ..</b>	<b>23</b>

**II.10. Le comportement de poly méthacrylate de méthyle (PMMA)**

**II.10.1.** Effet de la vitesse de déformation ..... 25  
**II.10.2.** Effet de la température ..... 26

**Chapitre III : La dégradation des polymères thermoplastiques**

**III.** Introduction

**III.1.** Définition d'un vieillissement ..... 27  
    **III.1.1.** Vieillissement physique ..... 27  
    **III.1.2.** Vieillissement chimique ..... 29  
**III.2.** Dégradation thermique des polymères ..... 32  
    **III.2.1.** Classification des réactions de dégradation ..... 32  
    **III.2.2.** Récapitulation ..... 33  
    **III.2.3.** Dégradation thermique du PMMA ..... 34  
**III.3.** Rayonnement UV ..... 35  
    **III.3.1.** Mécanismes de la dégradation par UV ..... 35

**Chapitre IV : Méthodes Expérimentales**

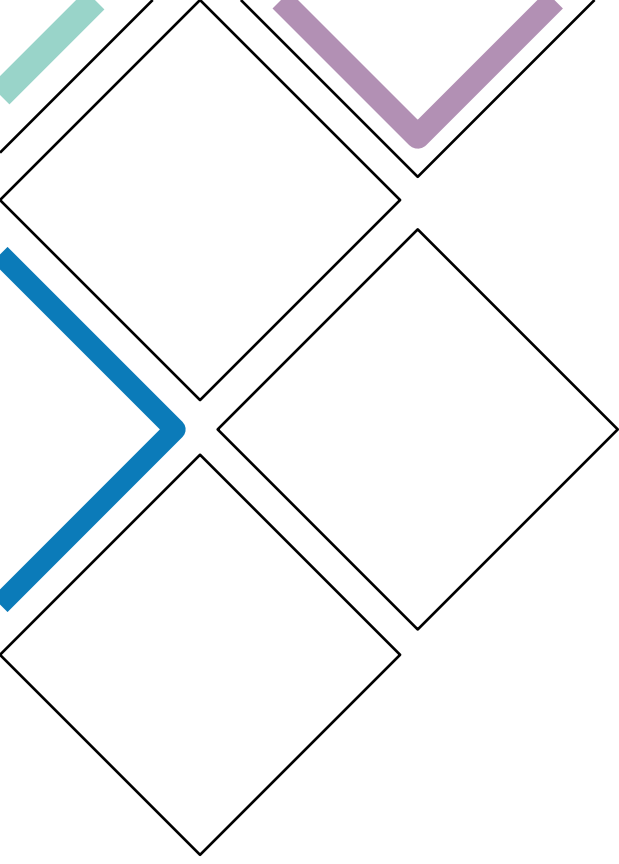
**IV.** Introduction ..... 37  
**IV.1.** Matériau d'étude ..... 37  
**IV.2.** Techniques expérimentales ..... 38  
    **IV.2.1.** Méthode de synthèse et préparation des éprouvettes ..... 38  
    **IV.2.2.** Dispositif du vieillissement UV ..... 43  
    **IV.2.3.** Essai de traction ..... 44  
    **IV.2.4.** Spectrophotomètre Infrarouge ..... 52

**Chapitre V : Discussion des résultats**

**V.** Comportement du Poly méthacrylate de méthyle à état vierge et après exposition  
rayonnement UV ..... 54  
**V.1.** Etude de l'influence du vieillissement sur le comportement du PMMA ..... 55

**V.2. Caractérisation microstructurale par spectroscopie infrarouge (IR) .....59**  
**V.3. Conclusion.....60**

**CONCLUSION GENERALE .....62**  
**BIBLIOGRAPHIE ..... 63**



# **liste des figures & des tableaux**

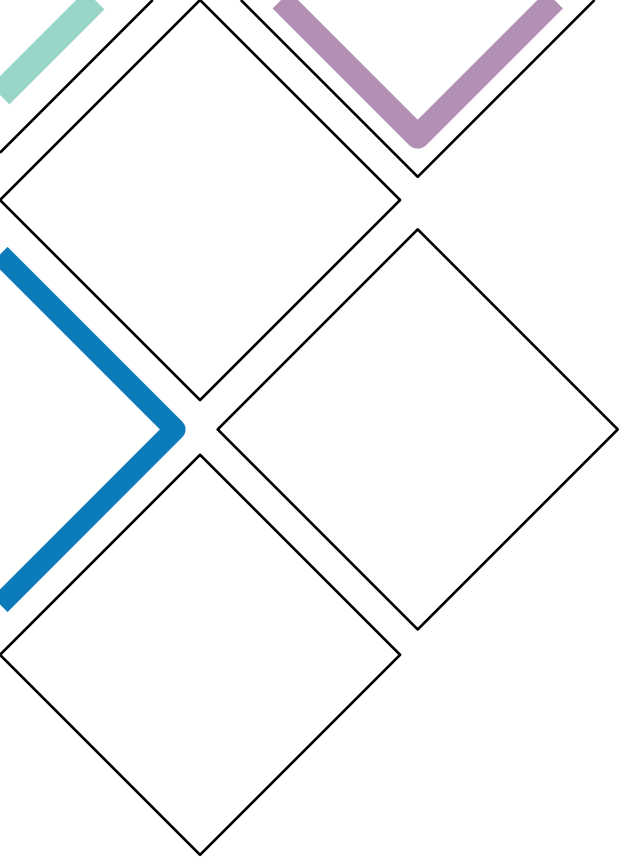


<b>Figure</b>	<b>Présentation</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Les polymères naturels et synthétiques	05
<b>I.2</b>	Illustration des polymères linéaire	05
<b>I.3</b>	Illustration des polymères ramifiés	06
<b>I.4</b>	Illustration des polymères réticulés	06
<b>I.5</b>	Variation du module d'Young d'un polymère, en fonction de la temperature.	13
<b>I.6</b>	Comportement viscoélastique	14
<b>I.7</b>	Comportements typiques des polymères	15
<b>II.1</b>	La formule du PMMA	18
<b>II.2</b>	La Synthèse du PMMA	19
<b>II.3</b>	Dépolymérisation du poly methacrylate de méthyle en monomères	23
<b>II.4</b>	Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations a) T=298K, b) T=233 K. La correction isotherme est appliquee a l'essai a 0.1s <sup>-1</sup> uniquement	25
<b>II.3</b>	Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour différentes températures (-60°C, -40°C, -20°C, 0°C, 25°C, 50°C, 100°C) [26].	26
<b>III.1</b>	Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère	29

<b>III.2</b>	Processus de coupure de chaînes (a), processus de soudure de chaînes (b)	30
<b>IV.1</b>	Le Poly Méthacrylate de Méthyle PMMA granule	37
<b>IV.2</b>	La presse d'injection	38
<b>IV.3</b>	Comparaison entre une éprouvette normale et une éprouvette qui contient des bulles d'air.	40
<b>IV.4</b>	Profil de température dans le fourreau	41
<b>IV.5</b>	La cavité de l'outillage	42
<b>IV.6</b>	Le retrait du PMMA après de sa solidification	42
<b>IV.7</b>	Illustration des différentes éprouvettes obtenues	42
<b>IV.8</b>	Schéma de l'enceinte UV ventilée	43
<b>IV.9</b>	Les éprouvettes de PMMA durant différents temps de maintien	44
<b>IV.10</b>	Principe de la traction.	45
<b>IV.11</b>	Machine de traction	46
<b>IV.12</b>	Schéma simplifié d'une partie de la machine d'essai à la traction	48
<b>IV.13</b>	Courbe usuelle de déformation pour un essai de traction	49
<b>IV.14</b>	Allure de l'évolution de la déformation d'une éprouvette en acier doux soumise à un essai de traction	50

<b>IV.15</b>	Spectromètre infrarouge	53
<b>V.1</b>	Contrainte vraie deformation vraie du PMMA a l'état vierge	54
<b>V.2</b>	Contrainte vraie deformation vraie du PMMA	55
<b>V.3</b>	Evolution de module d'élasticité après vieillissement accélèrepar UV	56
<b>V.4</b>	Evolution de la limite élastique après vieillissement accélèrepar UV	57
<b>V.5</b>	Evolution de la limite a la rupture après vieillissement accélère UV.	57
<b>V.6</b>	Contrainte vraie deformation vraie du PMMA avant et après exposition rayonnement UV	58
<b>V.7</b>	La rupture des eéprovettes	58
<b>V.8</b>	Analyse chimique du PMMA à l'état vierge	59
<b>V.9</b>	Spectre IR du PMMA vierge et PMMA photo =120nm pour des périodes variant de 96 a 250 heures.	60

<b>Tableaux</b>	<b>Présentation</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Exemples des polymère thermoplastiques et thermodurcissables	10
<b>IV.1</b>	Paramètres d'injection du PMMA	40



# **Introduction Générale**



De tout les temps, les polymères naturels avaient été utilisés par l'Homme sous la forme de matériaux ou de fibres textiles. La rareté de certains d'entre eux avait mobilisé les chercheurs, lesquels étaient parvenus, dès la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, en transformant chimiquement des polymères naturels, à générer les polymères artificiels.

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs de l'activité humaine, grâce à leurs diversités et à leurs nombreuses propriétés intéressantes : le bâtiment, l'agriculture, les transports, l'électroménager, l'électronique, l'électricité... etc., utilisent ces matériaux couramment [1].

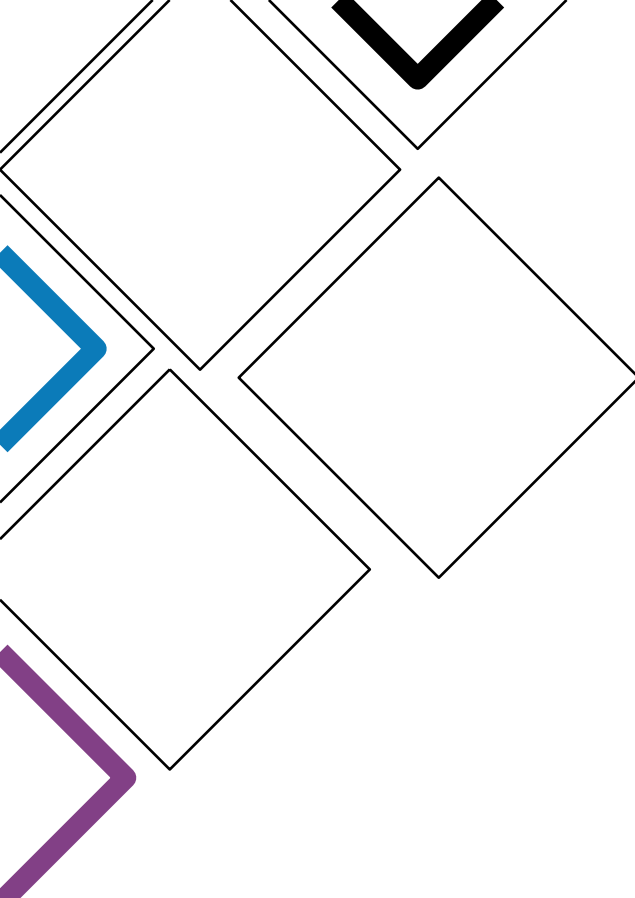
Dans le processus de l'exploitation des matériaux polymères, le problème d'action du milieu extérieur influe sur les propriétés de ces derniers. Plusieurs travaux ont été faits sur l'influence de l'environnement sur la dégradation des matériaux polymères. On distingue deux types de processus qui sont fortement liés : physique et chimique. La dégradation des polymères (amorphe et semi-cristallins) peut être induite par température, irradiation UV, attaques physico-chimiques (l'eau, l'oxygène, etc.) et effort mécanique. Parfois la pollution environnementale affecte la vie des polymères et ce dû aux réactions chimiques possibles. Selon l'interaction chimique, les additifs peuvent modifier leur structure chimique et, par conséquent, réduire leur activité. C'est la raison pour laquelle la connaissance des mécanismes de comportement de ces matériaux est important afin d'évaluer les processus physico-chimiques et de ce fait ouvrir un large éventail pour la prédiction et l'évaluation des propriétés de ces matériaux polymères soumis à des conditions d'exploitation difficiles [2].

Le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de son nom commercial le Plexiglas, objet de notre étude, en est un exemple. Ce verre acrylique est un polymère thermoplastique connu pour sa capacité de transmission lumineuse, ses qualités pour l'industrie alimentaire et sa résistance aux chocs. C'est un matériau exceptionnel utilisé par un grand nombre d'industries (bâtiment, automobile, énergie photovoltaïque...etc.). Sa stabilité environnementale est supérieure à la plupart de celle d'autres matières plastiques courantes, il est le principal Polyméthacrylate utilisé dans des applications rigides car il a une excellente transparence, Il est doté d'une bonne résistance aux chocs.

Le but de ce travail consiste à étudier le comportement mécanique du PMMA après l'exposition a des irradiations UV par des essais de traction, dont le but de comprendre son influence ainsi le phénomène de dégradation des polymères amorphes.

Pour mener à bien notre travail, nous l'avons réparti comme suit :

- La première partie, consacrée à une étude bibliographique présente 03 chapitres, le premier comprend des notions sur les polymères d'une façon générales ainsi les polymères thermoplastiques en particulier le polymère d'intérêt qui est le PMMA (le Polyméthacrylate de méthyle), le deuxième présente le comportement mécanique et microstructural du PMMA, et le dernier explique le phénomène de dégradation thermoplastique des PMMA.
- La deuxième est la partie expérimentale, destinée à étudier le comportement mécanique du PMMA irradié par des UV par des essais de traction.
- La troisième partie, consiste a discuter les résultats obtenus. Et enfin, en terminera par une conclusion générale qui présente le bilan de tout ce travail.



*Chapitre I*  
*Généralités sur les polymères*  
*thermoplastiques*

## I. Les polymères :

### I.1. Origine du terme polymère :

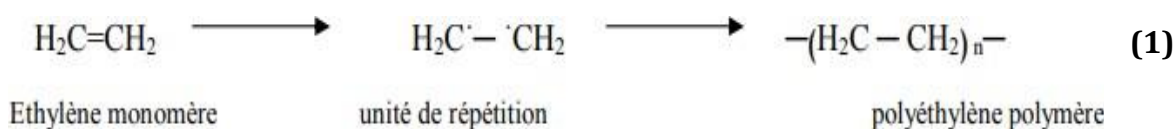
Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une énorme molécule constituée de l'enchaînement répété d'un même motif appelé monomère ce dernier terme aussi est d'origine grec mono désigne un seule, et moros désigne partie [3].

### I.2. Historique :

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40, car pendant la guerre, il était vraiment nécessaire pour les pays qui la vivaient de fabriquer certains matériaux qui manquaient. En 1940, il y avait déjà eu des sursauts. Les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus dès les années 1900. A cette époque, on distinguait les molécules organiques en deux types : les cristalloïdes se sont des composés organiques cristallisables, de température de fusion et de masses molaires bien définies et les colloïdes sont des molécules visqueuses ne cristallisent pas et leurs températures de fusion est mal définie.

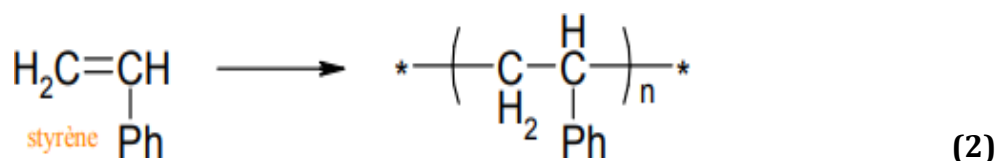
### I.3. Définition :

Un polymère est une substance, organique ou inorganique, constituée de l'enchevêtrement de macromolécules. Chaque macromolécule est constituée de l'enchaînement d'un même motif de répétition, appelé monomère, motifs liés entre eux par liaisons covalentes. Un monomère est une suite d'atomes de carbone reliés entre eux et combinés à d'autres éléments (hydrogène, Azote, Fluor, Silicium, Chlore, Oxygène, etc.) [4].

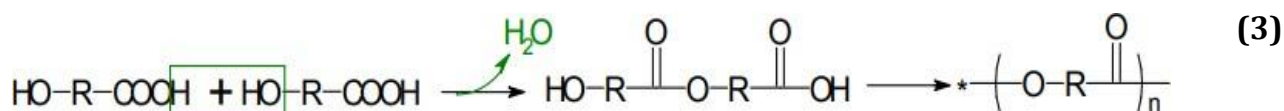


**Exemple :** -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- est l'unité du polymère.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison [5].



Il n'y a pas que des doubles liaisons qui forment des polymères :



#### I.4. Différentes classes de polymères :

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation, comme base de la classification.

**I.4.1. Classification selon l'origine :** Les polymères classés selon l'origine peuvent être :

- Des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- Des polymères artificiels : obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple : méthylcellulose.
- Des polymères synthétiques : ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs.

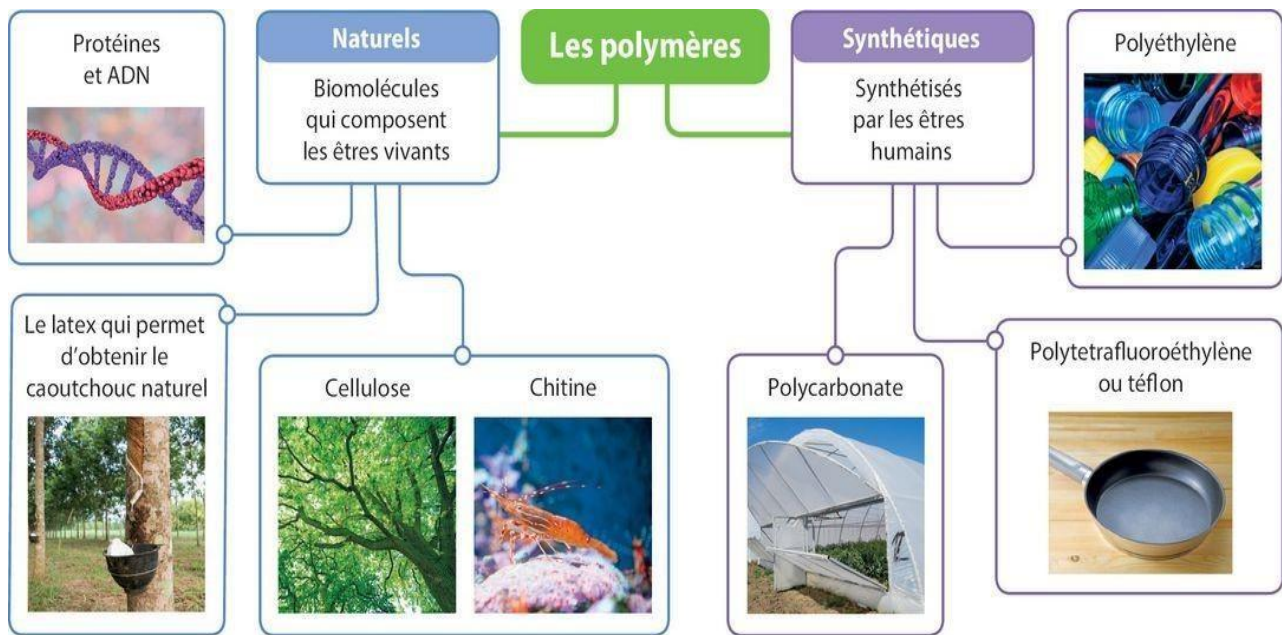


Figure N° I.1 : les polymères naturels et synthétiques.

#### I.4.2. Classification selon l'architecture :

Les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

- **Les polymères d'architecture linéaire** : Constitués de longues chaînes dont la cohésion est assurée par des liaisons faibles (liaison de Van der Waals ou ponts hydrogène).

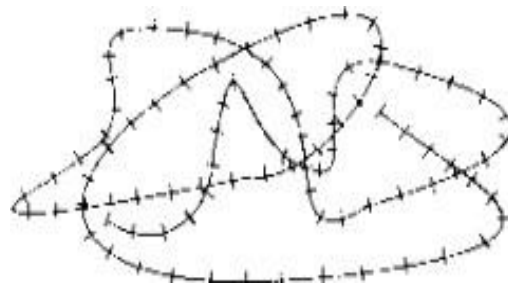


Figure N° I.2 : polymère linéaire

- **Les architectures ramifiées :**

Les polymères ramifiés peuvent être obtenus par polycondensation ou par polymérisation en chaîne, elles possèdent des chaînes latérales ; ces chaînes pendantes sont reliées à la chaîne principale par des points de jonction répartis le long de cette dernière.

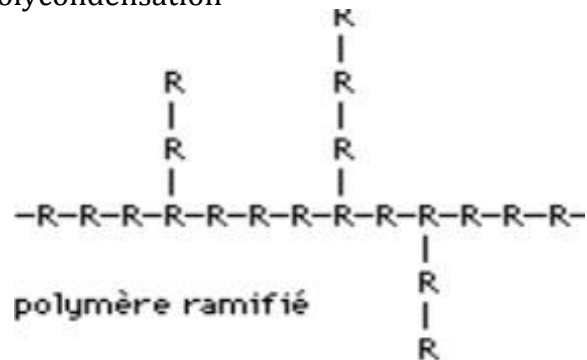


Figure N° I.3 : polymères ramifiés

- **Polymères réticulés :**

Ce sont des polymères, dont la structure n'est pas formée de chaînes linéaires mais elles construisent un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. Ces polymères considérés comme des macromolécules géantes dans lesquelles il est impossible de reconnaître un arrangement régulier des mères ou des atomes constitués [6].

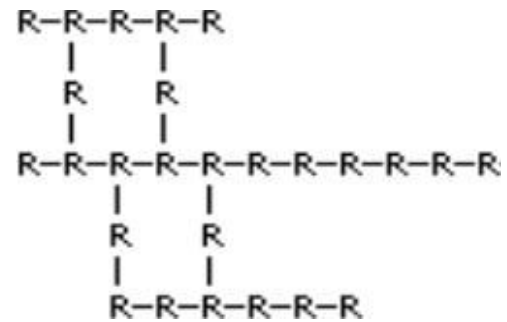


Figure N°I.4 : Polymères réticulés

### I.4.3. Classification selon la structure chimique :

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères [7].

➤ Les homopolymères :

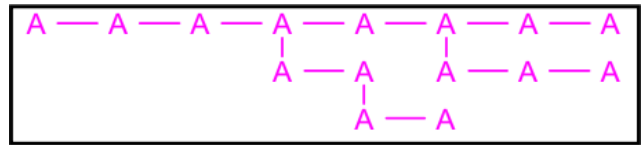
Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes. [9]

Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve :

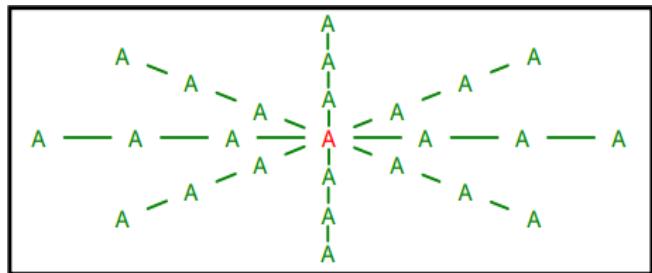
- Les homopolymères linéaires :



- Les homopolymères branchés :



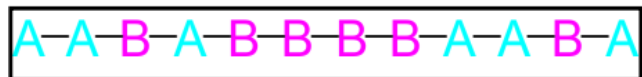
- Les homopolymères étoilés



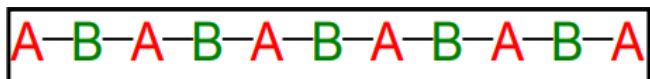
➤ Les copolymères :

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons :

- Le mode statistique :



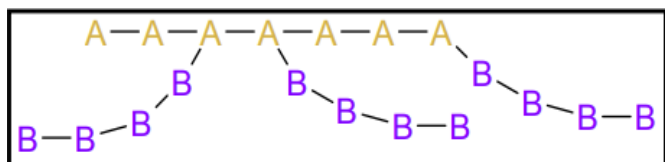
- Le mode alterné :



- Le mode séquencé :



- Le mode greffé :



**I.4.4. Classification selon le comportement thermique :**

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

**➤ Les thermodurcissables :**

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [8].

**➤ Les thermoplastiques :**

Le terme thermoplastique qui s'oppose au terme thermodurcissable s'applique, de manière générale, à un matériau susceptible de se voir, de manière répétée, ramolli par chauffage au-dessus d'une certaine température et durci par refroidissement. Le verre et les métaux sont thermoplastiques. Dans le cas des polymères, on dit que la polymérisation d'un matériau thermoplastique est réversible.

Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes.

Un matériau thermoplastique apparaît de fait comme potentiellement recyclable après broyage. À l'état solide, les thermoplastiques se présentent généralement sous la forme d'une poudre ou de granulés. À l'état ramolli, ils prennent une forme liquide visqueuse et pourront être mis en forme par injection, extrusion ou formage dans un moule.

La cadence de transformation de ces polymères est presque exclusivement liée à leur vitesse de refroidissement et apparaît donc beaucoup plus rapide que celle des thermodurcissables ou des élastomères. Notez que ces polymères se montrent aussi thermosoudables. Un procédé facile à maîtriser et qui évite le recours à des colles [9].

Les thermoplastiques sont de très loin les polymères les plus utilisés. On commence également à en rencontrer dans l'industrie des matériaux composites.

Parmi les variétés les plus couramment utilisées :

- Les polyesters thermoplastiques.
- Les polyoléfines présentent une tenue aux chocs importants et sont des isolants électriques. Polyéthylène (PE) et polypropylène (PP) en sont deux exemples connus. On trouve du PE dans les emballages plastiques, les flacons ou les bouteilles ou encore les sacs poubelle et du PP dans l'automobile, certains tissus ou les pailles à boire.
- Le polyphénylène oxyde.
- Les polyamides (PA) résistent notamment aux hydrocarbures et tiennent à la température.
- Les Polyacétals (Polyoxométhylène).
- Les polycarbonates.
- les polyéthers éther cétone (PEEK) sont des matériaux au coût élevé que l'on utilise par exemple pour la fabrication de prothèses.
- Les polysulfures (PS) comme le polysulfure de phénylène (PPS), un matériau haut performance mis au point dans les années 1970. Il sert par exemple à la fabrication de petites pièces dans l'industrie de l'électronique.

➤ **Les élastomères :**

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [10].

POLYMERES		
THERMOPLASTIQUES		THERMODURCISSABLES
AMORPHE	CRISTALLIN	
Polycarbonate,  Polystyrène, Polyméthacrylate de méthyle, Acrylonitrile/Butadiène/S tyrène	Polyéthylène, Polypropylène, Nylon, Polyoxométhylène (polyacetal), Poly (étheréthercetone), Polytétrafluoroéthylène	Epoxy, polyester insaturé,  Vinylester phénoliques, Polyuréthanes

**Tableau I.1 : exemples des polymères thermoplastiques et thermodurcissables**

#### I.4.5. Selon l'importance économique :

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- Les polymères de grande diffusion : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- Les polymères à hautes performances : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- Les polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène.

#### I.5. Synthèse des polymères : On distingue deux grandes méthodes de synthèse :

##### I.5.1. Polymérisation en chaîne :

C'est une réaction chimique qui a besoin d'un apport d'un centre actif (radical, ion, liaison métal carbone, liaison métal oxygène), elle aura lieu qu'avec des monomères saturés. Elle se déroule en trois étapes : Initiation ou amorçage, propagation et la terminaison.

### I.5.2. Polymérisation par addition ou condensation :

Ces réactions mettent en œuvre des monomères de réactivité qui sont complémentaires et puis ils procèdent par couplage d'entités réactives de plus en plus longues. On distingue les réactions de polyaddition ou polycondensation selon qu'il y a formation ou pas de sous-produit de réaction. Généralement le sous-produit est de l'eau [11].

### **I.6. Propriétés des polymères :**

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation...), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées)[12].

#### **I.6.1. Propriétés physiques des polymères :**

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

➤ La masse volumique :

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques. La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

#### **I.6.2. Propriétés thermiques :**

➤ La température :

La température de transition vitreuse "Tg" et la température de fusion "Tf" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

**Température de transition vitreuse < Température de cristallisation <  
Température de fusion < Température de décomposition thermique.**

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température.

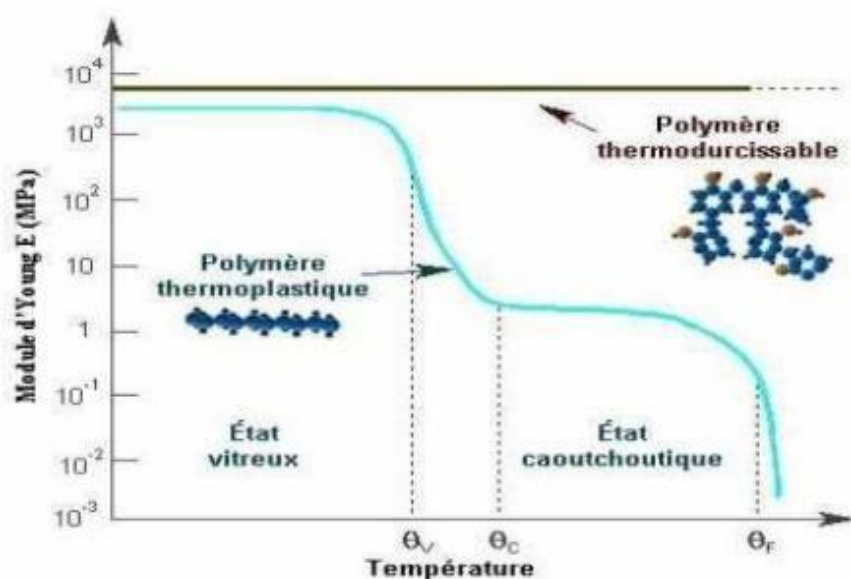
## **I.7. Le comportement des polymères :**

### **I.7.1. Comportement thermique:**

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température. À basse température, la plupart des polymères présentent un état vitreux : ils sont rigides. Lorsque la température augmente, ils passent par un état de transition : pour une plage de températures spécifique du polymère, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit[13].

Cette plage de températures est appelée température de transition vitreuse, notée  $T_g$ . À une température plus élevée, le polymère passe par un plateau caoutchoutique : son comportement est viscoélastique. À cet état, les forces de Van der Waals et la réticulation entre chaînes servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau. Enfin, lorsque l'on élève la température de polymères peu réticulés, on peut assister à une phase d'écoulement visqueux, correspondant au désenchevêtrement des chaînes. Ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastiques. Certains polymères présentent également un point de fusion, supérieur à  $T_v$ .

Les polymères étant utilisés la plupart du temps à température ambiante, on dit qu'ils sont élastomères si leur température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante (comportement caoutchoutique) ; ils sont plastomères (comportement rigide) dans l'autre cas. La nature du polymère, sa masse moléculaire moyenne, son degré de polymérisation, sa structure influent énormément sur la largeur de ces différents domaines et sur leur seuil d'apparition en fonction du temps ou de la température [13].



**Figure N° I.5 :** Variation du module d'Young d'un polymère, en fonction de la température.

### I.7.2. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la pesanteur. Autrement dit est-ce que la structure et la forme du polymère sont stables dans le temps, même s'il est un peu bousculé ? Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs [14].

➤ La viscoélasticité :

La viscoélasticité est la caractéristique principale des polymères, faisant l'hypothèse que la viscoélasticité est linéaire, c'est à dire que le comportement de solide élastique et du liquide visqueux linéaire coexistent simultanément, cela signifie que la relation entre contrainte et déformation reste toujours la même quelle que soit l'évolution du matériau au cours de la déformation. D'une manière schématique on peut résumer le comportement viscoélastique en traçant la courbe de déformation en fonction du temps du solide élastique, du liquide visqueux et du corps viscoélastique lorsqu'ils sont soumis à une charge constante.

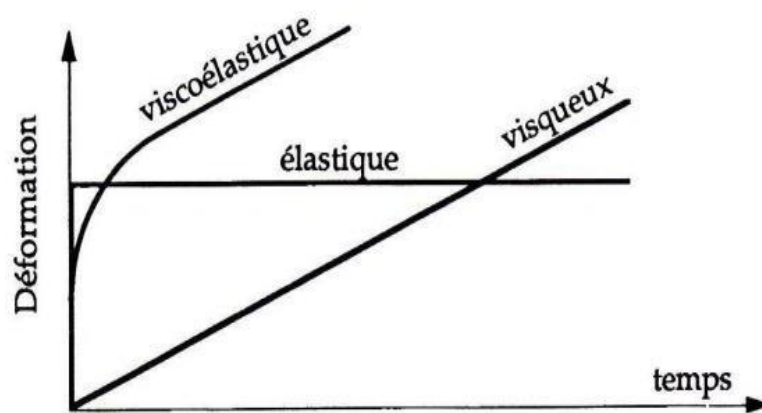


Figure N° I.6 : comportement viscoélastique.

➤ La limite élastique :

La perte de linéarité se traduit par une contrainte seuil et des déformations de type viscoélastique. Ce seuil, assez faible pour la plupart des polymères, et pour certains ne présente pas cette limite élastique. C'est le cas des polymères fragiles pour lesquels l'échantillon rompt au cours du stade viscoélastique, ou bien des élastomères, caractérisés par leur comportement hyper élastique. Dans le domaine viscoélastique, associé à une déformation de l'ordre de 5% la recouvrance de la déformation à contrainte nulle est totale. Au-delà de ce niveau de déformation le matériau n'est plus entièrement recouvrable. Une composante irréversible apparaît, que l'on peut qualifier de plastique ou plus exactement de viscoplastique.

Lorsqu'une limite élastique se produit, en général pour une déformation de l'ordre de quelques pour cent, elle se manifeste :

- Soit sous la forme d'un maximum local de la courbe représentant l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie.
- Soit sous la forme d'un brusque changement de sa pente.

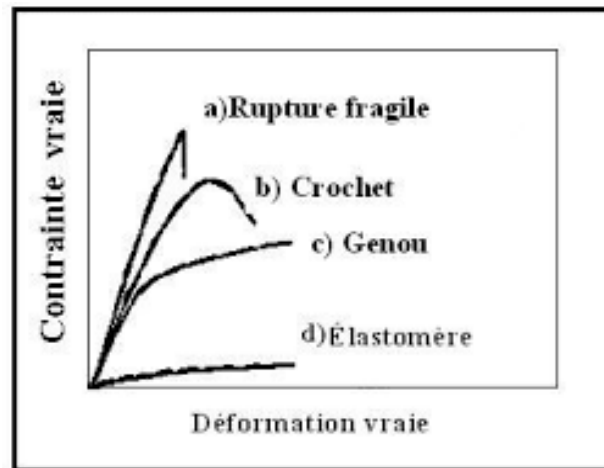


Figure N° I.7 : Comportements typiques des polymères.

➤ Plasticité des polymères :

La déformation plastique, ou plus précisément la ductilité apparente, est accessible par l'amorçage local dans l'amorphe, des micros domaines déformés qui autorisent, suivant les matériaux, des processus élémentaires de types craquelure, bande de cisaillement ou plus complexe de type de cavitation.

La phase cristalline se comporte comme tout cristal à la différence que certains systèmes de glissement sont interdits par la présence de la molécule qui est plus ou moins parallèle à un axe de la maille. Cette plasticité des processus donne à la « plasticité » des polymères des caractéristiques que nous résumerons ici :

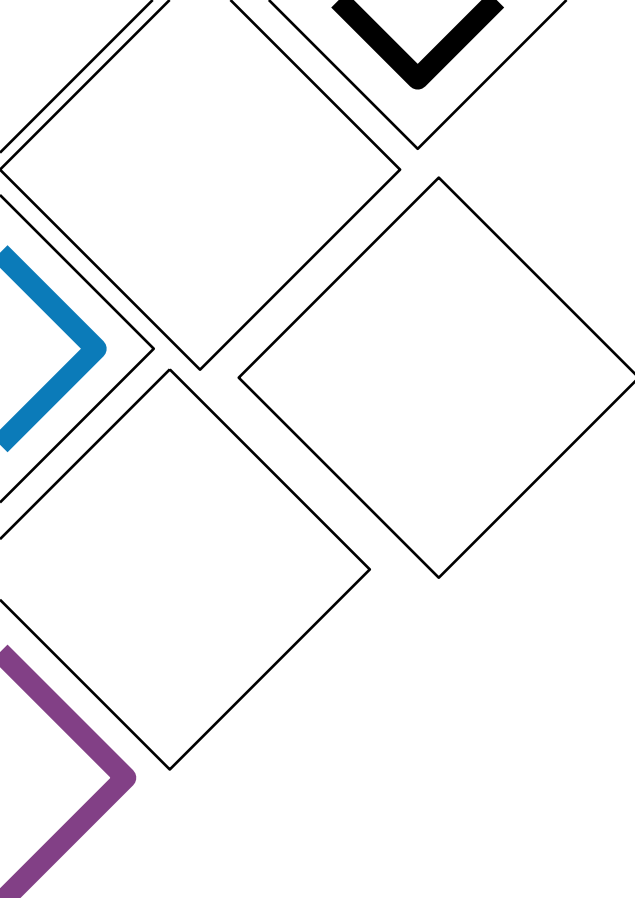
- Forte sensibilité à la température et à la vitesse de sollicitation ; c'est-à-dire que le seuil est d'autant plus élevé que la vitesse est grande ou la température est basse.
- L'existence de transition « ductile/fragile », car tous les processus de plasticité locaux ne conduisent pas à une même ductilité apparente ces transitions seront visibles :

- Soit en température.
- Soit en vitesse.
- Soit avec le mode de chargement, tous les processus n'étant pas amorcés par les mêmes termes de tenseur des contraintes ; ainsi le polymère peut apparaître fragile en traction et ductile en compression ou cisaillement.

Notons qu'un chargement triaxial peut fragiliser les polymères.

- La dépendance des surfaces de charge avec le terme de pression hydrostatique ou, d'autre terme, la dépendance du seuil de plasticité envers le mode de sollicitation (plus élevé en compression qu'en traction par exemple).
- L'existence de variation de volume en cours de déformation plastique, ce qui a une répercussion forte sur la modélisation du comportement des polymères.

Durant sa phase de déformation plastique, le polymère, peut être le siège d'un durcissement structural, associé à l'orientation moléculaire et à la texturation du cristal (quand il existe) voire à la cristallisation induite par la déformation. Il peut aussi être le siège de processus d'endommagement.



## *Chapitre II*

*Comportement mécanique et  
microstructurale du PMMA*

## II. Le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA) :

Le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) appelé plexiglas par la compagnie chimique est un polymère thermoplastique dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MAM).

Le PMMA est un matériau exceptionnel utilisé par un grand nombre d'industries (bâtiment, automobile, énergie photovoltaïque...etc.). Sa stabilité environnementale est supérieure à la plupart de celle d'autres matières plastiques courantes.

Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) est le principal Polyméthacrylate utilisé dans des applications rigides car il a une excellente transparence, il est doté d'une bonne résistance aux chocs thermiques et aux UV (mieux que la plupart des autres plastiques).

### II.1.Historique :

Historiquement Redtembacher a isolé en 1843 l'acroléine qui, en fixant de l'oxygène, donne l'acide acrylique.

- La première fabrication d'un méthacrylate, le méthacrylate de méthyle (ou MAM), remonte à 1865. Elle a été réalisée par Francland par déshydratation de l'hydroxyisobutyrate d'éthyle.
- Sept ans après, a été mise au point la préparation de plusieurs acrylates (Caspary et Tollens, 1873), en particulier l'acrylate d'allyle qui a une aptitude à la polymérisation. Quelques années plus tard, Kahlbaum (1880) a reporté la polymérisation de l'acrylate de méthyle. A la même période, Fittig (1879 et 1880) a préparé l'acide méthacrylique et à noter que certains de ses dérivés ont tendance à se polymériser.
- En 1901, O. Röhm a étudié le méthacrylate de méthyle et son polymère. En 1927, Röhm et Hass ont commencé une production limitée de poly (méthacrylate de méthyle) [16].

## II.2. Définition du (PMMA) :

Le PMMA est un polymère thermoplastique hautement transparent, obtenu par polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle (MAM). Sa transparence, son aspect visuel et sa résistance aux rayures font que le PMMA peut être considéré comme une alternative légère au verre. Il est parfois appelé verre acrylique et vendu notamment sous les marques Plexiglas ou Altuglas [17].

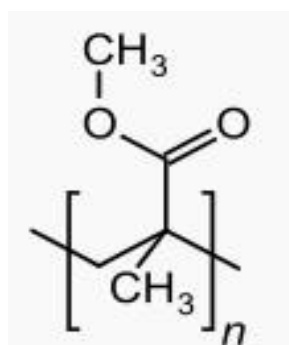


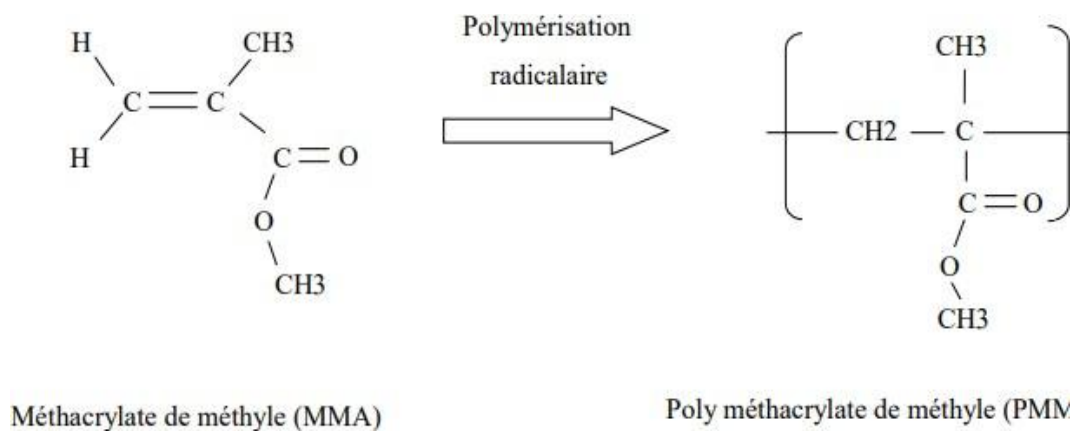
Figure n°II.1 : la formule du PMMA.

## II.3. Synthèse du PMMA :

Le Polyméthacrylate de méthyle est un polymère thermoplastique rigide, cassant et à structure amorphe dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MAM).

Le PMMA est essentiellement produit par le méthyle, grâce aux réactions de polymérisation. Il se polymérise à l'aide de radicaux libres qui amorcent une polymérisation radicalaire en chaîne. La cohésion est assurée par des enchevêtrements de chaînes ainsi que des liaisons faibles de type Van der Waals. Le PMMA est une matière plastique légère et transparente, il est parfois utilisé pour remplacer le verre. Le Polyméthacrylate de méthyle PMMA, à l'instar des autres polymères, présente, par rapport aux isolants classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures, une mouillabilité plus faible, d'être plus légers et mis en œuvre plus facilement [18].

La figure suivante nous montre le phénomène de polymérisation du PMMA.



**Figure n°II.2 :** la Synthèse du PMMA.

Il existe trois principaux procédés de polymérisation :

- Par coulee entre deux plaques de verre.
- En suspension.
- En masse.

#### II.4. Les différents types de PMMA :

Le PMMA existe sous 2 formes principales qui sont fonction du mode de fabrication : coulé ou extrudé.

- Plaques acryliques coulees (PMMA GS ou CN)

Le PMMA coulé, grâce à une excellente tenue aux rayons U.V., garde indéfiniment ses propriétés mécaniques et de transparence. Le PMMA incolore à une transmission lumineuse supérieure à celle du verre et égale à celle du cristal. Les plaques coulées ne s'opacifient pas et gardent leur aspect initial. Le PMMA coulé est disponible dans une grande variété d'épaisseurs.

- Plaques acryliques extrudes (PMMA XT)

Les plaques extrudées sont produites à partir de Polyméthacrylate de méthyle. Elles sont extrudées et calandrées, ce qui leur confère une tolérance d'épaisseur excellente et constante. Elles sont remarquablement thermoformables.

## II.5. Principales Propriétés de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) :

**II.5.1. Propriétés physiques :** Le PMMA possède les propriétés physiques suivantes :

- Masse volumique : 1,19 g.cm<sup>-3</sup> (beaucoup plus léger que le verre).
- Coefficient de dilatation thermique :  $70-77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .
- Indice de réfraction : 1,49.
- Conductivité thermique à 23 °C : 0,17-0,19 W·m<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>.
- Température de transition vitreuse (T<sub>v</sub>) : comprise entre 46 °C pour un PMMA isotactique et 159°C pour un PMMA syndiotactique.
- Très grande transparence, très limpide avec un aspect.
- Propriété optique exceptionnelle (transmission lumineuse supérieure à celle du verre juste dans le proche UV, transparence, limpidité, brillance).
- Excellente résistance aux agents atmosphériques.

**II.5.2. Propriétés chimiques :**

- Le PMMA est insipide et sans odeur et reconnu pour ses qualités alimentaires.
- Jusqu'à 60 °C, le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants comme : l'acétone, l'alcool, le pétrole, le phénol, le carburant d'avion...etc.
- Le PMMA peut être exposé à l'extérieur sans problème.
- La résistance aux intempéries est très bonne.

**II.5.3. Propriétés thermiques :**

- Le PMMA est combustible et brûle lentement sans fumée excessive.
- La température maximale d'utilisation est faible, inférieure à 80 °C.
- La température de fusion est de 110 à 240 °C.
- La température de transition vitreuse est 110 à 135 °C.
- La température de résistance continue est de 85 °C.
- La conductivité thermique : 0,19 W/m.K.
- Le coefficient de dilatation thermique :  $0,7 - 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . [20]

**II.5.4. Propriétés optiques :**

- L'angle de réflexion totale sur une surface intérieure est de 41 à 42 °C, ce qui permet la réalisation de « conducteurs » de lumière, fibres optiques.
- Son indice de réfraction (pour  $\lambda = 587,7 \text{ nm}$ ) est de 1,491 ce qui en fait un matériau adapté à la fabrication optique.
- La transparence : 92% de lumière transmise pour une épaisseur de 3 mm. [20]

**II.5.5. Propriétés mécaniques :**

Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est de 110-135°C, c'est à dire qu'à température ambiante, il est dur, rigide, cassant avec un faible allongement.

Le thermoformage n'est possible que si le module est suffisamment faible pour permettre une déformation aisée sous efforts modérés. Au-dessus de la température de transition vitreuse, le module d'un polymère amorphe chute considérablement et demeure pratiquement constant. Son module d'élasticité en traction est de 7,7 à 13 GPa.

- Dureté: le PMMA se raye et les entretiens répétés peuvent altérer la qualité de surface mais inversement il se polit très facilement.
- Il présente une excellente tenue aux ultra-violets d'où une bonne résistance au vieillissement.
- Fluage : son fluage est assez limité. Au-delà des contraintes critiques, le PMMA est sujet au fendillement [21].

**II.5.6. Propriétés électriques :**

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PMMA pur est de 85.5 °C, mais peut atteindre 129.2 °C avec un ajout de dopant.

Pour améliorer certaine propriété, le PMMA peut être modifié par ajout d'additifs (types retardateurs de flamme), ou par copolymérisation avec d'autres monomères (par exemple acrylate, acrylonitrile, butadiène, styrène)

- Modifie chocs.
- Apte au contact alimentaire.
- Convient aux applications médicales.
- Transparent aux UV.
- Résistance chimique améliorée.
- Résistance à la stérilisation gamma.
- Surface mate et givrée.

### II.6. La mise en œuvre :

- Injection : L'importante viscosité à l'état fondu du PMMA impose des pressions d'injection élevées (jusqu'à 1 500 bars).
- Usinage : L'usinage du PMMA est facile à condition d'éviter les chocs et surchauffes.
- Collage : Les colles à solvants libérant les contraintes, il faudra faire subir un recuit aux pièces (2 à 3 h à 80° C). Le PMMA se colle facilement soit avec des solvants purs (chloroforme) ou avec du PMMA dissous dans un solvant.
- Soudage : Le PMMA se soude bien mais l'aspect et la solidité sont moins bons que le collage. Le soudage se limite au soudage haute fréquence, gaz chaud et ultrasons [22].

### II.7. Dégradation du PMMA

Le PMMA présente, par rapport aux isolants classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures et une mouillabilité plus faible. Néanmoins, il présente l'inconvénient d'être plus vulnérable à l'action des décharges de surface qui provoquent sa dégradation.

Le PMMA est sujet à une dépolymérisation, produisant ainsi près de 100% du monomère MAM dans un intervalle de températures de 423 à 773°C.

Il a été montré que des facteurs tels que la tacticité, les groupements de bout de chaîne, la concentration en Co-monomères, le rapport du mélange, le poids moléculaire initial et la microstructure des chaînes, influencent la vitesse et le taux de dépolymérisation.

La rupture d'une liaison C-C est la première étape de la dépolymérisation, suivie par un réarrangement du monomère insaturé et de la nouvelle chaîne de faible masse moléculaire [20].

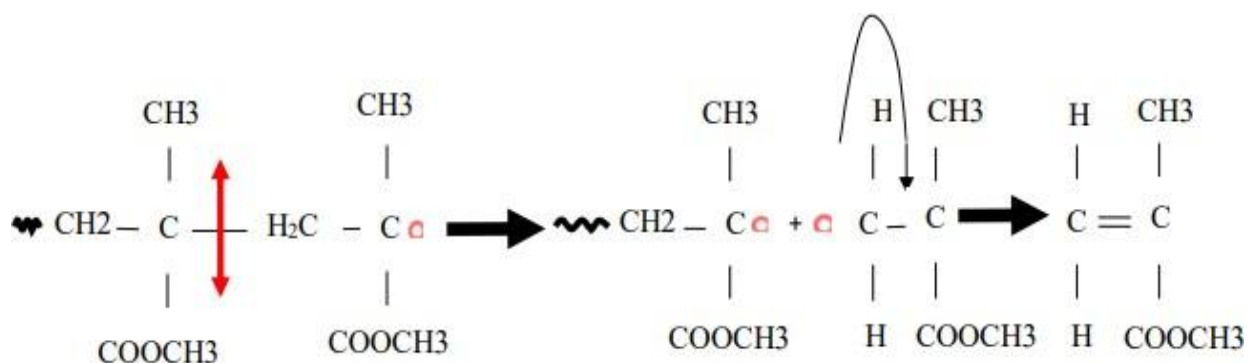


Figure n°III.3 : Dépolymérisation du PMMA en monomères.

### II.8. Recyclage :

Le PMMA peut être fondu puis remoulé, mais c'est en particulier par dépolymérisation qu'on peut le recycler aisément. Par chauffage, le PMMA redonne son monomère de départ, le MAM. Ce dernier peut alors être réutilisé pour une nouvelle polymérisation.

### II.9. Application

Le PMMA est utilisé dans de multiples domaines allant des loisirs au bâtiment et à l'aéronautique. Ses principales utilisations sont les suivantes [21] :

- **Les applications industrielles** : Cadres, hublots et capots de machines à laver, chaînes Hi-fi, portes de fours à micro-ondes, les écrans de contrôle industriel, les synoptiques de contrôle du trafic routier et ferroviaire.
- **L'ameublement et décoration** : Salons, tables, ébénisterie, escaliers, mobiliers hospitaliers, couveuses.

- **Le sanitaire** : Baignoires, bacs à douche, lavabos (pièces thermoformées et colorées).
  
- **Le bâtiment concernant tout particulièrement** : Les parties transparentes des immeubles modernes (garde-corps de balcon, parasoleil, brise vent).
  - L'éclairage : dômes, coupes, voûtes, survitrage.
  - La réalisation de toitures, vérandas, parois de locaux industriels, pour lesquels on utilise le PMMA extrudé.
  
- **Les loisirs** : Articles de publicité : enseignes, présentoirs, affiches . . .
- **L'optique et l'électronique** : Les fibres optiques (l'automobile, aviation, l'informatique, les connections industrielles). En optique, le PMMA est utilisé pour les lentilles, les épiscopos...etc.
  
- **L'électrotechnique** : Pour des applications telles que les condensateurs, enrobage de composants, supports divers.
  
- **La médecine** : Le PMMA à une bonne compatibilité avec le tissu humain :
  - Chirurgies cosmétiques pour réduire de manière permanente des rides.
  - Objectifs intraoculaires de rechange dans l'œil : verre de contact, lentilles.
  
- **L'aéronautique** : Il est utilisé dans les verrières, les hublots ainsi que les capots d'avions.

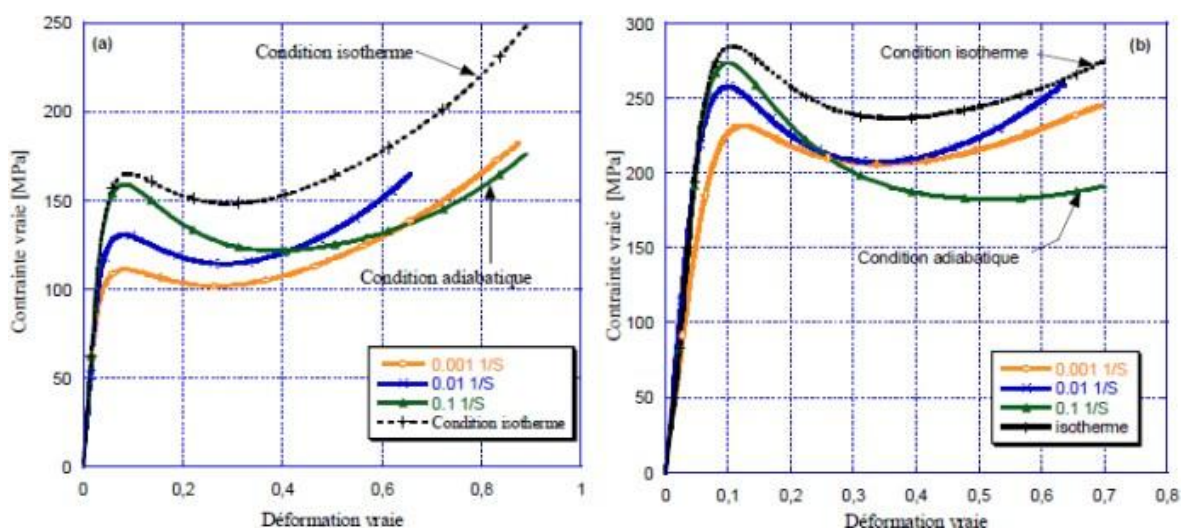
## II.10. Le comportement de poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

Le comportement mécanique du PMMA amorphe dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation. En effet une augmentation de la température entraîne une diminution du module d'Young et la contrainte seuil d'écoulement alors que l'élévation de la vitesse de déformation augmente ces deux quantités [23].

### II.10.1. Effet de la vitesse de déformation

L'effet de la vitesse de déformation peut être déterminé par un ensemble d'essais mécaniques à différentes vitesses de déformations.

Les courbes contrainte-déformation sont obtenues en compression uni axiale effectuée pour une température constante  $T = 25^{\circ}\text{C}$  et différentes vitesses de déformation. On observe que la contrainte d'écoulement augmente lorsque la vitesse de déformation les plus élevées [24].

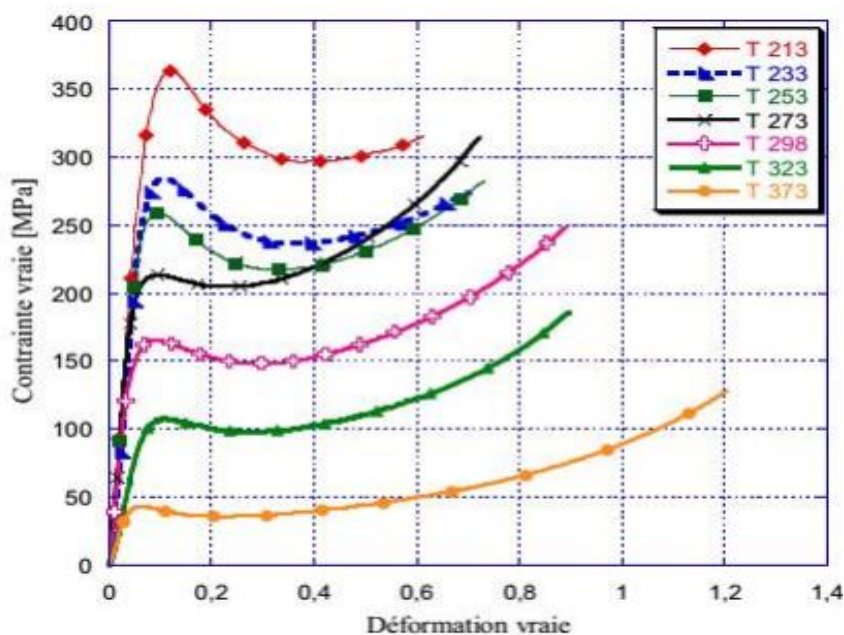


**Figure n°II.4 :** Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations a)  $T=298\text{K}$ , b)  $T=233\text{K}$ . La correction isotherme est appliquée à l'essai à  $0.1\text{ s}^{-1}$  uniquement [25].

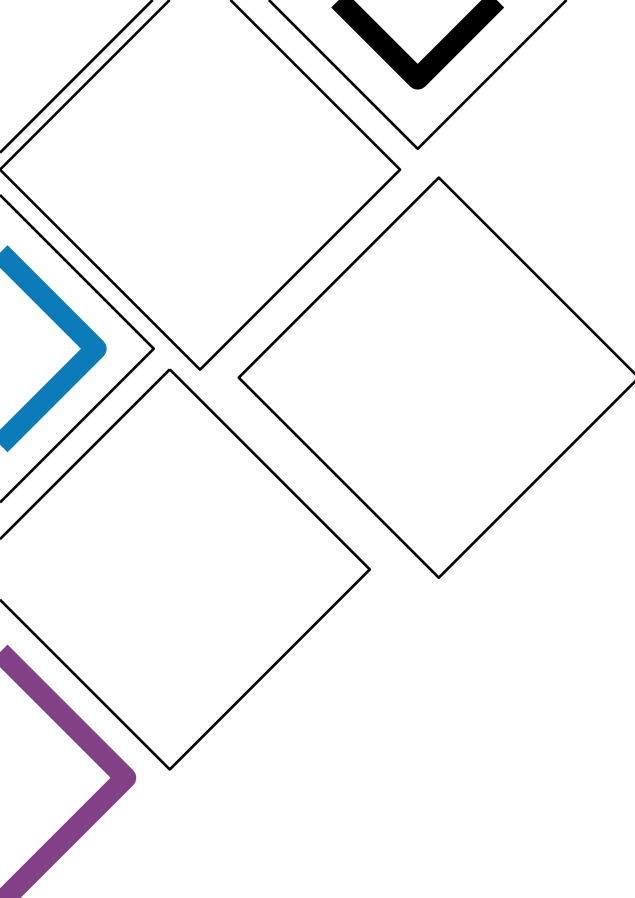
### II.10.2. Effet de la température :

La plupart des polymères présentent de multiples propriétés mécaniques : fragiles à la basse température, ils deviennent plastiques, plus viscoélastique, ou encore caoutchouteux et enfin visqueux au fur et à mesure que la température imposée augmente. Il est bien connu que les relaxations caractéristiques d'un matériau traduisent l'activation de mécanisme moléculaire différent suivant la température.

Les courbes expérimentales contrainte -déformations [26] montrent l'influence de la température sur le comportement mécanique du PMMA. On y relève que la limite élastique, le module d'Young et le durcissement diminuent lorsque la température



**Figure n°II.5 :** Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour différentes températures (-60°C, -40°C, -20°C, 0°C, 25°C, 50°C, 100°C) [26].



*Chapitre III*

*La dégradation des polymères  
thermoplastiques*

### III. Introduction

Au cours de leurs utilisations, les matériaux subissent de manière générale les agressions du milieu environnant. Dans la plupart des cas, cela engendre une dégradation de l'architecture de ces derniers. Ce phénomène est appelé vieillissement ; il conduit à une perte des propriétés requises pour le matériau.

Le vieillissement des matières plastiques se manifeste par une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible. Des effets de cette dégradation, découle la notion de « durée de vie » du matériau c'est à dire le temps nécessaire pour qu'une propriété (physique, chimique, ou électrique) atteigne un seuil au - dessous duquel le matériau devient inutilisable [27].

#### III.1. Définition d'un vieillissement :

Le vieillissement est un phénomène irréversible qui provoque des changements de la structure physique et/ou chimique des matériaux au cours du temps. Il en résulte une modification des propriétés mécaniques et physico-chimiques du matériau [28]. Il peut également provoquer la modification de la morphologie et de la composition des matériaux, selon l'échelle de temps du processus et la source d'énergie pour le vieillissement, pour toutes conditions extérieures (comme la température, les agents chimiques, les radiations UV ...etc.). Le polymère subit ces contraintes, au cours de la mise en forme et pendant l'usage.

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique et chimique.

##### III.1.1. Vieillissement physique :

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface [29].

Le vieillissement physique des polymères peut être résumé en deux mécanismes principaux :

- La relaxation structurale.
- L'absorption / désorption.

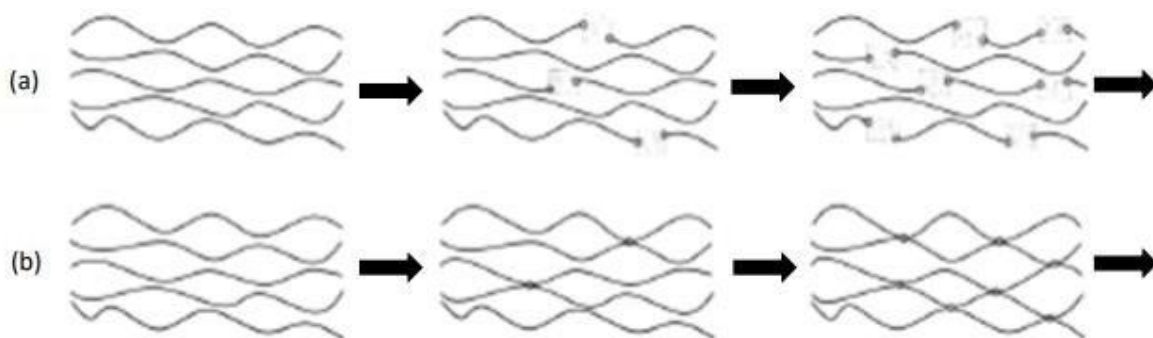
Les processus de relaxation structurale sont causés par l'instabilité propre du matériau. De manière générale, ces phénomènes n'impliquent pas d'interactions avec l'environnement, ils ne dépendent que des paramètres thermodynamiques. Pour les polymères amorphes, ce phénomène peut être décrit comme l'évolution progressive des conformations de chaînes les moins stables vers les conformations les plus stables. Il en résulte une variation de la mobilité moléculaire [30].

Les processus d'absorption / désorption dépendent eux-aussi de paramètres thermodynamiques mais ils sont également fortement dépendants des interactions environnementales (composition du milieu). Ces phénomènes englobent à la fois la migration d'adjuvants vers l'environnement et l'absorption et diffusion d'espèces miscibles avec le polymère (jusqu'à l'équilibre des potentiels chimiques). La migration d'adjuvants induit l'altération des propriétés qu'ils conféraient au matériau et les conséquences principales de l'absorption de solvant sont la plastification et le gonflement du polymère [30].

Le vieillissement physique est un phénomène qui ne touche que la partie amorphe du matériau. L'origine de ce vieillissement est qu'à une température supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), le polymère amorphe a une grande mobilité moléculaire, son volume libre et son enthalpie varient avec la température. Quand on refroidit le polymère de la  $T_g$  à une température  $T_a$  ( $T_a < T_g$ ), cette situation entraîne l'instabilité du système du polymère, les molécules restent figées et le volume ne change pas. Si on maintient la température  $T_a$ , le polymère cherche à revenir dans un état plus stable. On observe donc une diminution du volume avec le temps [31].



Dans le cas d'un vieillissement chimique en milieu réactif, le polymère, lors de son utilisation, est en contact avec des gaz ou des liquides avec lesquels il est susceptible de réagir. Différentes réactions peuvent alors avoir lieu, les plus courantes étant des réactions d'hydrolyse, d'oxydation, de substitution et d'ozonolyse. Ces différentes réactions peuvent engendrer des processus affectant la structure du squelette macromoléculaire (coupures et soudures de chaînes, figure 11) ou la laissant intacte (modifications de groupements latéraux) [30]



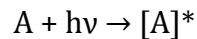
**Figure n°III.2 :** Processus de coupure de chaînes (a), processus de soudure de chaînes(b).

Un processus de coupure de chaînes induit une diminution de la masse molaire et affecte donc l'ensemble des propriétés du matériau. Il donne lieu à une modification des températures de transition ainsi qu'à une modification des propriétés mécaniques.

On rencontre les différents modes de dégradation, tels que thermochimique, radiochimique, hydrolytique ou photochimique.

- Le vieillissement thermochimique qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse [29].
- Le vieillissement hydrolytique s'accompagnant d'une hydrolyse qui entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau [32].
- Le vieillissement radiochimique qui se manifeste par des radiations ionisantes de forte énergie (X,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , neutrons) [32].

- Le vieillissement photochimique c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité  $[A]^*$ , c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule d'une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental [32].



Avec :

- $h\nu$  : L'énergie du photon (J).
- $h$  : Constante de Planck =  $6.625 \cdot 10^{-34}$  (J.s).
- $\nu$  : Fréquence du photon (Hz).

Ce type de vieillissement est souvent accompagné par la coupure des chaînes et la diminution de la masse molaire du matériau. On peut cependant observer dans le matériau une réaction de réticulation pendant le vieillissement qui rend le polymère fragile.

Au niveau microscopique, le vieillissement chimique commence par la scission des liaisons chimiques. Quand l'environnement fournit assez d'énergie (sous forme de chaleur, rayonnement etc....), la coupure des chaînes aura lieu dans le polymère.

Le vieillissement chimique peut avoir différentes origines. Il entraîne dans tous les cas une coupure des macromolécules

- La chaleur (dégradation thermique) : les molécules d'un polymère sont constituées de liaisons chimiques qui chacune possède une énergie donnée. Si la température est suffisante, une liaison peut être détruite entraînant la rupture des chaînes moléculaires : la matière est peu à peu dégradée [33].
- La lumière (photo-dégradation) : Un rayon lumineux est porteur d'énergie, celle-ci dépendant de la longueur d'onde associée. Si elle est suffisamment élevée, elle peut être à l'origine de la dégradation du polymère.

Le rayonnement UV qui possède de faibles longueurs d'onde et donc une énergie élevée est particulièrement néfaste [33].

- L'oxygène (oxydation) : lorsque les liaisons se rompent sous une action mécanique, thermique ou photochimique, des radicaux libres très réactifs se créent. Par combinaison avec l'oxygène, ces radicaux conduisent à la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes. Les hydroperoxydes sont des produits instables

se décomposant sous l'effet des UV ou de la chaleur et qui vont ensuite provoquer la scission des chaînes du polymère [33].

- . Ce processus d'oxydation est lent et a pour conséquences, la formation de produits acides qui augmentent la conductivité, ainsi que la coupure des chaînes qui est responsable d'une diminution de la charge de rupture [34].

### III.2. Dégradation thermique des polymères :

Les études du comportement thermique des polymères, particulièrement leur dégradation thermique, sont d'une importance capitale inséparable de leurs transformations et de leurs applications. La dégradation thermique revient à l'évolution de la structure chimique liée à l'exposition des polymères à des températures élevées conduisant souvent à la diminution de la masse moléculaire et au dégagement de produits gazeux à faible poids moléculaire. [35]

#### III.2.1. Classification des réactions de dégradation :

La dégradation thermique des polymères peut suivre deux principaux chemins : la rupture des groupements et la dépolymérisation. Il y a deux types de réaction de dépolymérisation.

- Dépolymérisation par rupture de la chaîne principale pour donner des monomères :

Cette réaction est généralement rencontrée dans le cas des polymères formés à partir des alcènes et certains monomères cycliques.

D'autre part, dans le cas où la structure du polymère et la réactivité du radical favorise le transfert, l'abstraction de l'hydrogène se fait le long de la chaîne à différents points pour donner un dimère, trimère, etc., et la réduction du poids moléculaire suite au transfert intramoléculaire.

- Réaction de ramification :

La dégradation peut aussi être associée à la réaction de ramification de groupements attachés à la chaîne principale qui réalisent deux types de réactions :

- L'élimination :

L'élimination d'une partie ou toutes les ramifications pour libérer un produit volatil à bas points de vaporisation tels que le PVC et le poly (isobutyl acrylate), qui se décomposent pour produire du chlorure d'hydrogène et de l'isobutène, respectivement.

- La cyclisation :

Ce procédé fait intervenir une réaction entre les groupements avec ou sans perte de petites molécules. Les polymères contenant une cyclisation par réarrangement pour former un hexa- cycle contenant l'atome d'azote. Cependant, dans le cas des acides polyacryliques (PAA) le même phénomène se produit avec libération de la molécule d'eau.

### III.2.2. Récapitulation :

La dégradation thermique peut être décomposée en trois stades ; une perte de masse initiale et rapide due au départ des produits volatils dont l'eau, suivis d'une prise de poids par diffusion de l'oxygène au sein du polymère. Cet oxygène peut se lier chimiquement au réseau ou être piégé dans le volume. Finalement une perte de masse par rupture des chaînes et départ des produits de dégradation volatils formés.

Les effets de la dégradation thermiques sont nombreux et varient fortement en fonction du type de polymère et des conditions de vieillissement considérées

### III.4.3. Dégradation thermique du PMMA :

#### ➤ Dégradation thermique du PMMA sous gaz inerte :

Beaucoup d'études ont été consacrées à la dégradation thermique du PMMA et ont montré qu'il se dépolymérise à 99 % en libérant le monomère (MAM). La dégradation thermique du PMMA polymérisé par voie radicalaire, se déroulerait en trois étapes :

- La première étape (autour de 165 °C) serait initiée par la rupture des liaisons "tête- tête", dont l'énergie de dissociation doit être estimée inférieure à celle de la liaison normale (C-C) du squelette de la macromolécule à cause d'une gêne stérique importante et de l'effet inductif des groupements esters concernés.
- La deuxième étape (autour de 270 °C) correspondrait à la scission des doubles liaisons aux extrémités des chaînes (résultant de terminaison de dismutation).
- La dernière étape (autour de 350 °C) serait initiée par une scission aléatoire de la chaîne de polymère. [36]

➤ Dégradation thermique du PMMA sous air :

Malgré les nombreuses études effectuées sur la dégradation thermo-oxydante du PMMA, les mécanismes de dégradation du PMMA sous air sont comparativement moins bien connus que sous atmosphère inerte. L'oxygène jouerait un rôle de stabilisant sur les radicaux issus des scissions tête-tête lors de la première étape de dégradation.

Toutefois ce phénomène de stabilisation ne serait plus vérifié à plus haute température pour les scissions aléatoires de la chaîne polymérique, qui semblent même être favorisées par l'oxygène. Les radicaux ainsi formés réagiraient avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxydes ROOO qui capteraient un hydrogène conduisant à la formation de ROOH. Ensuite la disparition de ROOH conduirait à la formation de deux radicaux ROO et OOH, très réactifs, qui pourraient donc réagir sur d'autres chaînes polymériques et accélérer la dégradation.

### III.3. Rayonnement UV :

Le rayonnement UV est l'un des principaux facteurs à l'origine de la dégradation des polymères [37]. Le taux de dégradation dépend de la composition du polymère, de l'interaction entre la résine et les espèces photo actives, de l'oxygène et de l'intensité de la lumière [35].

Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en quatre catégories :

- UVA (315 – 400nm).
- UVB (280 – 315 nm).
- UVC (100 – 280 nm).
- UV du vide (10 – 100 nm).

D'une façon générale, plus la longueur d'onde est courte, plus le rayonnement est énergétique, et plus elle est nocive si elle atteint la terre en quantité suffisante. Le rayonnement UVA est la forme la moins endommageant des radiations UV et atteint la terre dans les plus grandes proportions. La plupart des rayons UVA passent à travers la couche d'ozone. Le rayonnement UVB peut être plus nocif.

La majeure partie du rayonnement UVB du soleil est absorbée par l'ozone. Le rayonnement UVC est potentiellement le plus préjudiciable parce qu'il est très énergétique. Heureusement, toutes les radiations UVC sont absorbées par l'oxygène et l'ozone et n'arrivent jamais à la surface de la terre.

Les rayonnements UV ne représentent que 1 - 5 % de l'irradiation totale du soleil mais ils sont plus dégradants en raison de leur forte pénétration dans les matrices organiques [39].

### **III.3.1. Mécanismes de la dégradation par UV :**

Le principal effet des UV est l'amorçage de la dégradation qui est produite par la présence de chromophores dans le polymère susceptible d'absorber l'énergie des radiations UV tels que : les groupements carbonyles, les résidus de catalyseurs et les traces métalliques puis la formation de radicaux libres qui réagissent ensuite avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne. Ces dernières incluent l'oxydation radicalaire, le dégagement de produits volatils, le jaunissement, la réticulation, etc.

Il est bien établi que la photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement les radiations UV et l'on doit envisager l'existence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photo-oxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photo-oxydation des matériaux polymères.

Les radicaux primaires formés dans le polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique [17].

La décomposition des hydroperoxydes sous l'action de la chaleur ou de la lumière ultraviolette conduit à la formation de produits secondaires d'oxydation des chaînes principales de polymères, provenant des coupures de chaînes et conduit également à des processus de réticulation des chaînes.

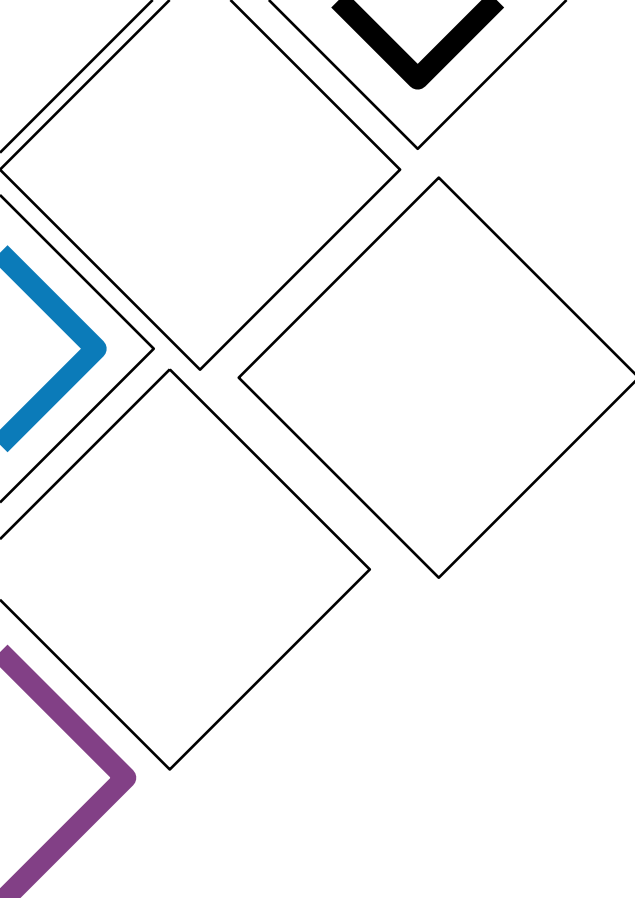
Ainsi, la dégradation des matériaux polymères est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène et s'accompagne d'une réduction sensible des propriétés physiques et mécaniques des matériaux polymères.

La photo-oxydation ne touche que la couche superficielle dans les matériaux polymères en raison de la faible pénétration du rayonnement ultraviolet. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans les polymères.

Les polymères acryliques en générale et le PMMA, sont connus pour les caractéristiques exceptionnelles suivantes : la clarté optique, la flexibilité, l'adhésion, la stabilité chimique et en particulier la résistance à la dégradation aux UV.

L'exposition aux rayonnements UV de nombreux polymères provoque une série de phénomènes qui ont comme conséquence des changements au niveau du réseau moléculaire tel que la scission de chaînes et la formation de radicaux et des groupes fonctionnels.

Ces changements moléculaires ont habituellement comme conséquence le changement des propriétés physico-chimiques du matériau [17].



*Chapitre IV*  
*Méthodes Expérimentales*

#### IV. Introduction :

Dans l'objectif d'étudier l'influence de la dégradation UV sur le comportement microstructural et mécanique du PMMA, nous avons conçu notre méthode de travail en deux étapes :

- Préparer et réaliser des éprouvettes de PMMA pour une exposition aux rayons ultraviolets d'intensité variable.
- Effectués des essais de caractérisation sur les différentes éprouvettes préparées à savoir l'essai de traction à l'état vierge et après l'exposition au UV afin d'évaluer et caractériser l'évolution du comportement et de la microstructure de notre matériau.

##### IV.1. Matériau d'étude :

Le matériau utilisé dans notre étude est le Poly Méthacrylate de Méthyle PMMA Acrylic Granules (IG 840), c'est un thermoplastique amorphe vitreux et transparent de type extrudé sous forme de granule (diamètre moyen 2 mm, longueur moyenne 3 mm).

Le PMMA présente des caractéristiques intéressantes notamment une température de transition vitreuse de l'ordre de 110°C, sa dureté KNOOP étant d'environ 23HK, une forte résistance au choc et une bonne tenue thermique et une excellente transparence.



**Figure N° IV.1** : le Poly Méthacrylate de Méthyle PMMA granule.

## IV.2. Techniques expérimentales :

### IV.2.1. Méthode de synthèse et préparation des éprouvettes :

Pour essayer un matériau on fabrique une pièce de forme particulière appelée éprouvette. Il existe différents types d'éprouvettes selon la forme du produit et la nature du matériau afin de préparer ces éprouvettes du PMMA, nous avons utilisé une presse d'injection de plastique forte de fermeture (110 tonnes).



Figure N°IV.2 : la presse d'injection.

La machine (dit *Machine de moulage par injection*) Qui permet l'opération de moulage par injection est constituée d'une « unité d'injection » fixée à un « groupe de fermeture. » La *groupe d'injection* Il a pour tâche de chauffer jusqu'à ce que la fusion et plastifier ensuite le matériau, puis le pousser à l'intérieur du moule. Au cours de la phase d'injection, contrecarrant la haute pression générée par l'unité d'injection, ce qui tendrait à ouvrir les deux moitiés du moule.

Il existe plusieurs types de machines de moulage par injection : de ceux à commande hydraulique total le plus moderne à commande électrique, ce qui permet par l'utilisation de servomoteurs et commandes numériques un contrôle plus rapide et plus précis du processus ainsi qu'une économie d'énergie d'environ 20 -30%.

Il existe également des presses « hybride » avec unité de serrage hydraulique et le groupe de plastification / injection électrique ou de l'unité de serrage et le laminage électrique, et la plaque d'extraction et les mouvements auxiliaires hydrauliques.

La disposition la plus répandue est celle de l'axe horizontal (mouvement d'ouverture de moule horizontal), mais pour des procédés particuliers utilisant des presses verticales.

Contrairement à d'autres machines d'injection, cette presse à injecter est à axe horizontal, le contrôle est totalement manuel et l'éprouvette injectée doit être retirée manuellement du moule. La température, la pression et le temps imposés lors de l'injection des granules sont données ci-dessous :

<b>La température</b>	<b>160°C /190°C</b>
<b>La pression</b>	<b>85 MPA</b>
<b>Le dosage</b>	<b>30/35</b>
<b>Le temps</b>	<b>20 s</b>

**Tableau IV.1** : les paramètres d'injection du PMMA.

Le processus de production commence par la fusion des granulés en plastique à haute température dans un bloc thermoplastique pour ensuite les injecter dans des moules. Si les granules plastiques sont trop humides, cela peut entraîner facilement des problèmes de qualité mécaniques (Le PMMA a une certaine absorption d'eau, son taux d'absorption d'eau est de 0.3-0.4% et le moulage par injection doit être inférieur à 0.1% d'humidité, généralement 0.04%). À hautes températures, l'humidité excessive cause des réactions chimiques qui affectent les propriétés mécaniques du produit comme du givrage, des bulles, des irrégularités, des différences de couleurs.....etc.

Et c'est ce qui nous est arrivé au cours de l'élaboration de nos échantillons d'essai, parce qu'on ne les a pas séchés au préalable, ce qui a causé l'apparition de bulles d'airs. C'est pourquoi, il est très important de surveiller étroitement et continuellement le processus de séchage (la température de séchage est 80-90 ° C et le temps est 3 heures ou plus).



**Figure N°VI.3** : comparaison entre une éprouvette normale et une éprouvette qui contient des bulles d'air.

Pendant le traitement par injection qu'on a effectuée, l'exposition excessive a une température haute (160°C) a permet de sécher et vider les granulés du PMMA de toute humidité, ce qui a fait disparaitre les bulles d'airs précédentes.

#### **IV.2.1.1. Moulage par injection :**

Les granules de 2 a 3 mm du PMMA sont introduits dans la trémie menant a la vis de plastification. Cette matière est ramollie en etant portee a 160 °C – 190 °C grâce a l'action combinée de la friction de la vis et des colliers de chauffe. La matière ainsi malléable est poussée vers la buse, celle-ci est animée d'un mouvement de rotation a une vitesse de 100 tr/min.

Le profil de température dans le fourreau est représenté ci-dessous :

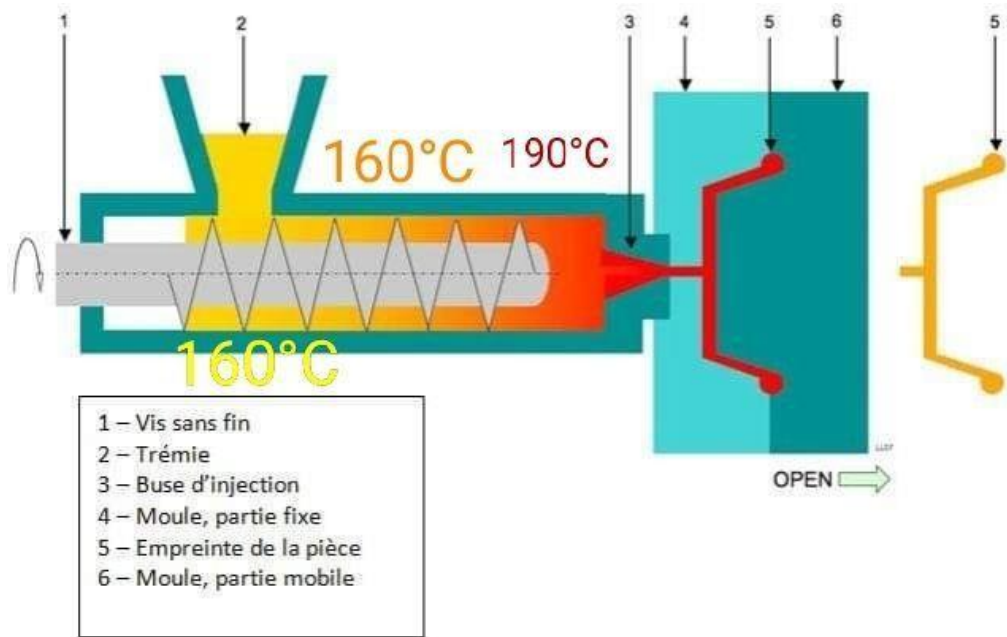


Figure VI°4.4 : Profil de température dans le fourreau.

Le plastique fondu (homogène) devant la vis est injecté à une vitesse de 40 mm/s et à une pression de 85 MPa pendant 3 secondes dans la cavité de l'outillage pour prendre sa forme définitive.



Figure N°IV.5 : la cavité de l'outillage.

Une pression de maintien est ensuite appliquée pendant 10 secondes pour compenser le retrait du PMMA lors de sa solidification. Enfin, l'éprouvette est démoulée après 20 secondes de refroidissement dans le moule, lui-même maintenu à une température de 30°C par un circuit de refroidissement à l'eau.



**Figure N°VI.6 :** le retrait du PMMA après de sa solidification.

➤ Voici les différentes éprouvettes obtenues :



**Figure N°IV.7 :** Illustration des différentes éprouvettes obtenues.

### IV.2.2. Dispositif du vieillissement UV :

Les études du mécanisme de vieillissement sont en général effectuées au moyen des essais accélérés en simplifiant la complexité de la contrainte climatique. Dans notre cas l'instrument de vieillissement à l'UV est une enceinte ventilée.

L'enceinte ventilée est confectionnée à partir de plaques de verre ordinaire de dimension 50x20x40cm. Une étagère de 50x20 cm sert à supporter les éprouvettes à faire vieillir sous rayonnement Ultra-violet (UV). Cette enceinte est équipée de deux lampes de type Philips produisant un rayonnement UV d'une longueur d'onde de 253 nm et d'une énergie de 4,3 eV. Ces dernières, montées en parallèle sous la voute de l'enceinte, sont alimentées par une tension de 220 V.

L'enceinte est isolée de l'intérieur par du papier carton afin d'éviter toute infiltration de la lumière du jour. Un ventilateur assure un courant d'air en direction de l'étagère afin d'évacuer la chaleur dégagée par les lampes UV et maintenir ainsi la température des échantillons à l'ambiante.

L'éprouvette à traiter est placée sur l'étagère, à une dizaine de centimètres des lampes. La face exposée directement aux rayonnements UV est désignée par FE et la face sur laquelle repose l'échantillon et appelée face non exposée directement aux UV est notée FNE. La FNE et les faces latérales reçoivent seulement les UV réfléchis par le papier aluminium collé sur les parois internes de l'enceinte.

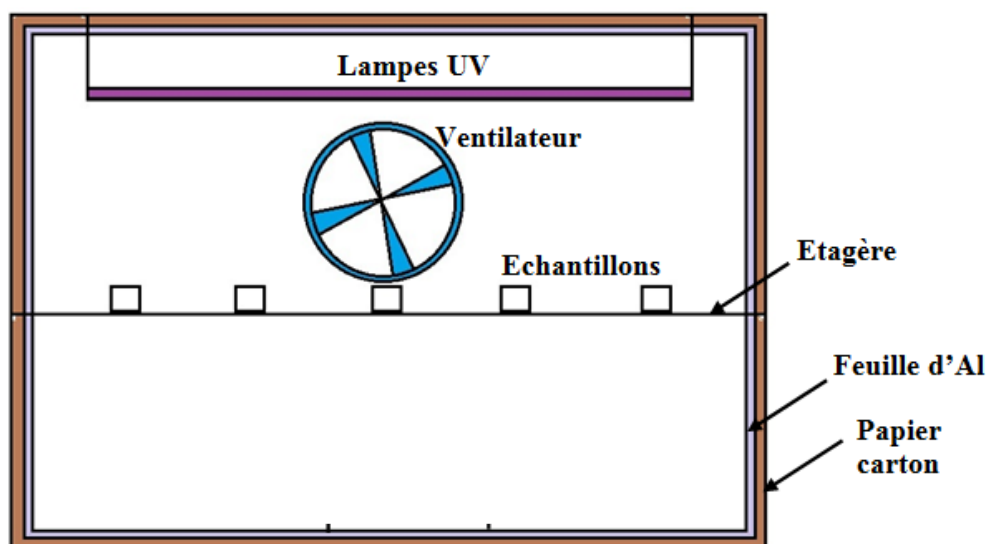


Figure IV°4.8 : Schéma de l'enceinte UV ventilée

Nous avons exposés des éprouvettes de PMMA durant différents temps de maintien allant de 0 à 250 h (96h, 144h, 190h et 250h).



**Figure N°4.9 :** Les éprouvettes de PMMA durant différents temps de maintien.

#### IV.2.3. Essai de traction :

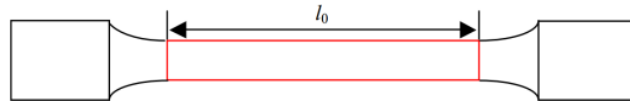
Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de compression est certainement l'essai le plus fondamental. Il a pour but d'étudier les propriétés des matériaux et de déterminer plusieurs caractéristiques mécaniques, notamment l'allongement élastique (en %), la résistance à la rupture par traction (en MPa), la limite apparente d'élasticité (en MPa), le module de Young (en MPa) et le coefficient de striction (en %). Avec de l'équipement adéquat on peut également mesurer le module d'élasticité et le coefficient de Poisson. Son exécution est facile et les résultats obtenus servent à dimensionner toutes sortes de pièces allant d'un pignon microscopique jusqu'à la structure métallique d'un grand hall. Dans l'industrie pour les contrôles périodiques servant à surveiller la qualité des alliages, des polymères et des céramiques. Dans la recherche on l'applique pour la caractérisation de nouveaux matériaux.

### IV.2.3.1. Principe de l'essai :

Cet essai destructif, pratique a temperature ambiante  $20^{\circ}\text{C}$ , consiste a imposer une deformation croissante a vitesse constante ( $10\text{N}/\text{mm}^2 \text{ s}$ ) et a mesurer l'effort nécessaire pour imposer cette deformation. Nous utilise une éprouvette usinee de forme adéquate prismatique (éprouvette normalisee).

➤ La dimension :

- Epaisseur : 3 mm
- Longueur : 70 mm
- Largeur : 7 mm



Soit une barre AB soumise a un effort de traction F. Dans le dispositif expérimental, l'une des extrémités de la poutre est fixe et l'effort est exerce sur l'autre extrémité. On observe alors la variation de longueur  $\Delta l$  de l'éprouvette en fonction de l'effort.

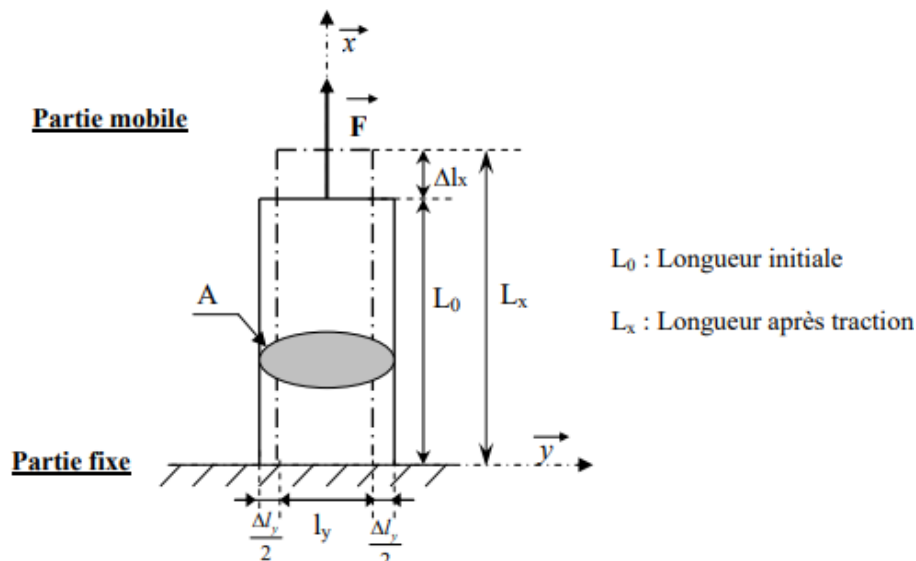


Figure N°IV.10 : Principe de la traction.

**IV.2.3.2. Machine de traction :**

Une machine de traction (ou machine d'essais mécaniques ou encore machine d'essais universelle) est un appareil de laboratoire utilisé pour réaliser divers essais mécaniques, en général normalisés, sur des éprouvettes ou des pièces de matériau ayant éventuellement subi un vieillissement.

Une machine de traction classique est équipée d'un capteur de force interchangeable, fixé sur la traverse mobile ou sur la traverse basse, d'un capteur de déplacement, de deux attaches (mors) mobiles idéalement auto-serrantes pour réaliser un essai de traction et d'un enregistreur graphique.



**Figure N°IV.11 : Machine de traction.**

## IV.2.3.3. Exécution de l'essai :

- a. L'éprouvette est placée dans la machine d'essai (les têtes de serrage) : l'une des têtes est fixée dans une mâchoire fixe et l'autre dans une mâchoire mobile.
- b. Mettez l'affichage à zéro : éprouvette au repos  $F=0$ , allongement=0.
- c. Démarrer l'essai : la machine fournit un effort de traction  $F$  variable dont l'action s'exerce jusqu'à la rupture de l'éprouvette :
  - On tire sur l'éprouvette avec une force  $F_1$  qui entraîne un allongement  $e_1$ .
  - On supprime l'effort et l'allongement disparaît (cas on nous sommes encore dans le domaine élastique du matériau)
  - On tire avec une Force plus importante  $F_2$  qui entraîne un allongement  $e_3$
  - On supprime la force  $F_2$ , mais l'éprouvette ne retrouve pas son état initial. (Nous avons dépassé le seuil d'élasticité et sommes entré dans le domaine plastique.). Il reste un allongement  $e_2$ .
  - On exerce à nouveau un effort de traction supplémentaire plus important que l'effort  $F_2$ . Après avoir atteint un maximum, la force décroît et l'éprouvette s'amincit en un endroit (zone de striction), puis il y a rupture
- d. Récupérez l'éprouvette.

Des appareils de mesures installés sur la machine permettent de connaître à chaque instant l'effort appliqué  $F$  sur l'éprouvette et la variation de longueur  $\Delta L=L-L_0$  de cette éprouvette.  $F$  est mesuré par un indicateur de force et  $\Delta L$  correspondante est mesurée par un extensomètre mécanique.

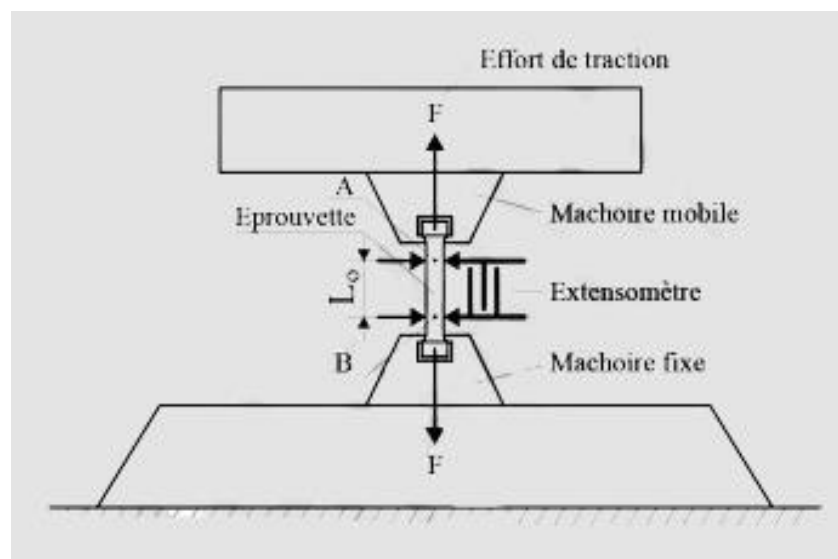


Figure N°IV.12 : Schéma simplifié d'une partie de la machine d'essai à la traction.

**IV.2.3.4. Contrainte et déformation conventionnelle :**

Dans l'essai de traction, En enregistrant la force appliquée a l'éprouvette par la machine de traction et son allongement progressif, on determine une serie de caractéristiques mécaniques essentielles. On ne connaitre généralement pas la variation de la section de l'éprouvette durant la mesure et, en règle générale, on exprime la force F et l'allongement  $\Delta l$  par rapport aux dimensions initiales de l'éprouvette. On obtient ainsi la contrainte nominale ( $\sigma$ ) et la déformation conventionnelle ( $\epsilon$ ) :

- **Contrainte conventionnelle** : est la charge rapportee (F) a la section initiale ( $S_0$ ).

La contrainte conventionnelle (Nominale) se note  $\sigma$ , par definition :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (1)$$

- **Déformation conventionnelle** : est l'allongement absolu ( $\Delta l$ ) rapporte à la longueur initiale ( $l_0$ ). La déformation conventionnelle se note ( $\epsilon$ ). Par definition :

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (2)$$

#### IV.2.3.5. Courbe conventionnelle contrainte-déformation :

En traçant l'évolution des contraintes normales  $\sigma_x$  en fonction de la déformation longitudinale, on observe deux zones principales : la zone de déformations élastiques et la zone de déformations plastiques :

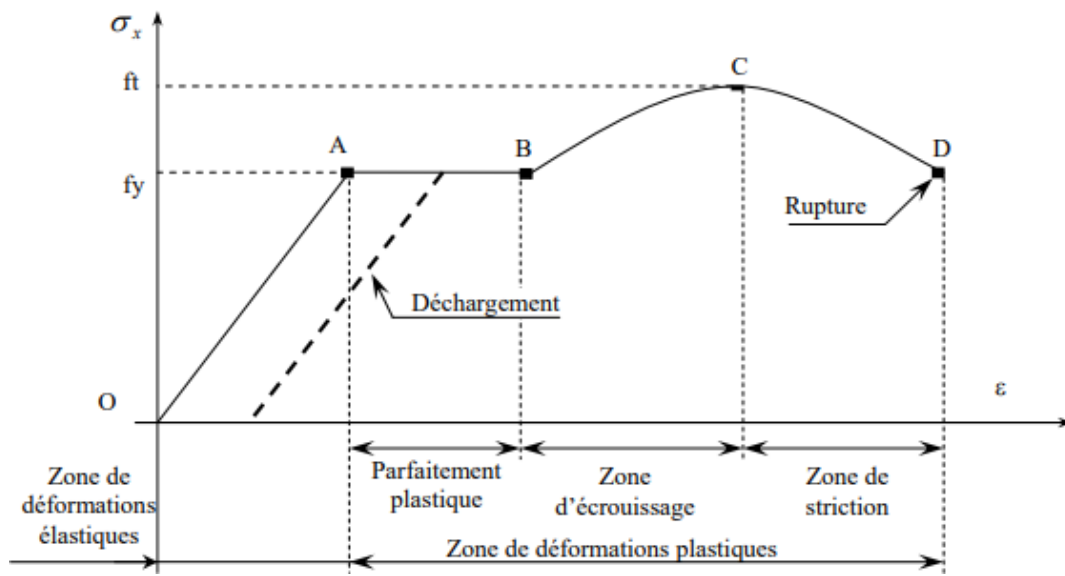


Figure N°IV.13 : Courbe usuelle de déformation pour un essai de traction.

- Le domaine élastique est la zone où la déformation subie par l'éprouvette n'est pas définitive : l'éprouvette revient à sa longueur initiale dès que la charge est relâchée. Le point A, auquel correspond la limite élastique  $f_y$  marque la fin de cette zone. On remarque qu'il existe des déformations normales  $\epsilon_x$  et transversales  $\epsilon_y$ .

Les contraintes et les déformations sont obtenues par les relations suivantes :

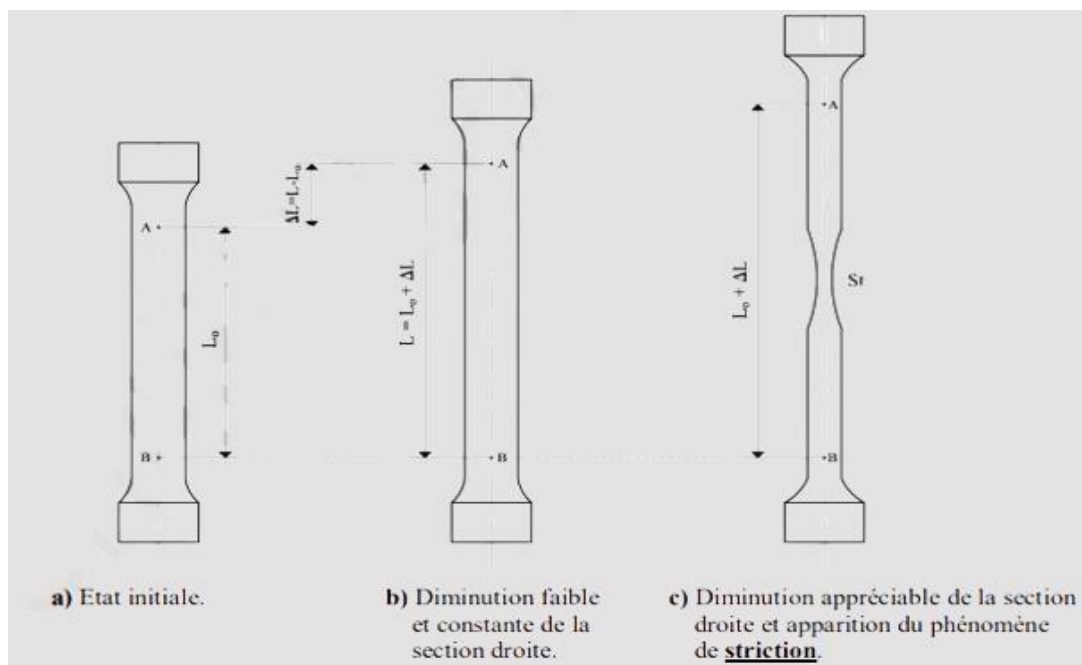
$$\sigma_x = \frac{F}{A} \quad \epsilon_x = \frac{\Delta l_x}{l_x} \quad \epsilon_y = \frac{\Delta l_y}{l_y} \quad \text{avec } \epsilon_y = -\nu \epsilon_x \quad (3)$$

Dans le domaine élastique, la contrainte et la déformation sont liées par la loi de Hooke. :

$$\sigma_x = E \varepsilon_x = -\frac{E}{\nu} \varepsilon_y \quad (4)$$

Avec  $\nu$  : coefficient de Poisson et  $E$  : module d'Young.

- Dans la zone plastique, la déformation est définitive. On différencie trois zones dans le domaine plastique :
  - La zone **AB** est une zone parfaitement plastique, la contrainte reste constante, et l'allongement se poursuit. En cas de déchargement demeure une déformation résiduelle.
  - Dans la zone **BC**, le matériau subit un changement de structure qui accroît sa limite élastique (écrouissage). Le point **C** correspond à la résistance maximale du matériau.
  - Entre les points **C** et **D**, l'éprouvette subit une striction amenant une diminution de la section avec étranglement. La rupture « réelle » se produit en **D**.



**Figure N° IV.14 :** Allure de l'évolution de la déformation d'une éprouvette en acier doux soumise à un essai de traction.

Le point **A** est la limite d'élasticité (ou résistance élastique à la traction) :

$$R_e = \frac{F_e}{S_0} \quad (5)$$

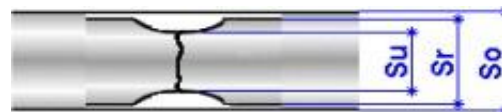
Le point **C** correspond à la charge maximale ; il est appelé résistance à la traction ou résistance à la rupture (bien qu'il n'y ait pas encore rupture) ;

$$R_m = \frac{F_r}{S_0} \quad (6)$$

La striction est la réduction de section maximale de l'éprouvette rompue c'est-à-dire dans la section de rupture (fig. 21). Le coefficient de striction traduit l'aptitude à la déformation à froid.

$$Z\% = 100 \cdot \frac{S_0 - S_u}{S_0} \quad (7)$$

Avec  $S_0$  : section initiale et  $S_u$  : section après rupture.



$S_0$  : Dimension éprouvette initiale  
 $S_r$  : Dimension éprouvette après rupture  
 $S_u$  : Dimension de la striction après rupture

#### IV.2.4. Spectrophotomètre Infrarouge :

La spectroscopie I. R. est une technique indispensable aux scientifiques pour analyser, identifier et caractériser les espèces chimiques. Elle permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires.

La Spectroscopie Infrarouge (IR) exploite l'aptitude des molécules à convertir l'énergie associée aux rayonnements électromagnétiques de l'infrarouge (IR) en énergie vibro-rotationnelle ce qui permet de déterminer la nature de certaines liaisons interatomiques dans une molécule, mais aussi l'identification des groupements fonctionnels dans un produit de composition inconnue.

##### IV.2.4.1. Principe de la spectroscopie infrarouge :

Nous exposons l'échantillon à une gamme de rayonnements électromagnétiques de l'infrarouge (IR). Certains d'entre eux provoquent des modifications de l'état énergétique vibrationnel de la molécule étudiée. On traite le signal obtenu pour faire apparaître les bandes (ou pics) d'absorption qui correspondent aux radiations absorbées, celles dont l'énergie a été convertie en énergie vibro-rotationnelle. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure du produit.

##### IV.2.4.2. Montage expérimental :

Le spectrophotomètre infrarouge utilisé est de marque BRUKER (TENSOR 27), Il comporte :

- Une source infrarouge (IR) qui émet un rayonnement polychromatique couvrant une gamme de longueurs d'ondes allant de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 500  $\text{cm}^{-1}$ .
- Un dispositif optique qui décompose le spectre du rayonnement incident, l'ensemble des fréquences étant envoyé sur l'échantillon.
- Un compartiment pour l'échantillon qui reçoit donc l'ensemble des longueurs d'onde simultanément, mais ne les transmet pas de la même façon.
- Un capteur qui enregistre la superposition des signaux (correspondant aux différentes fréquences) transmis et génère un signal résultant.

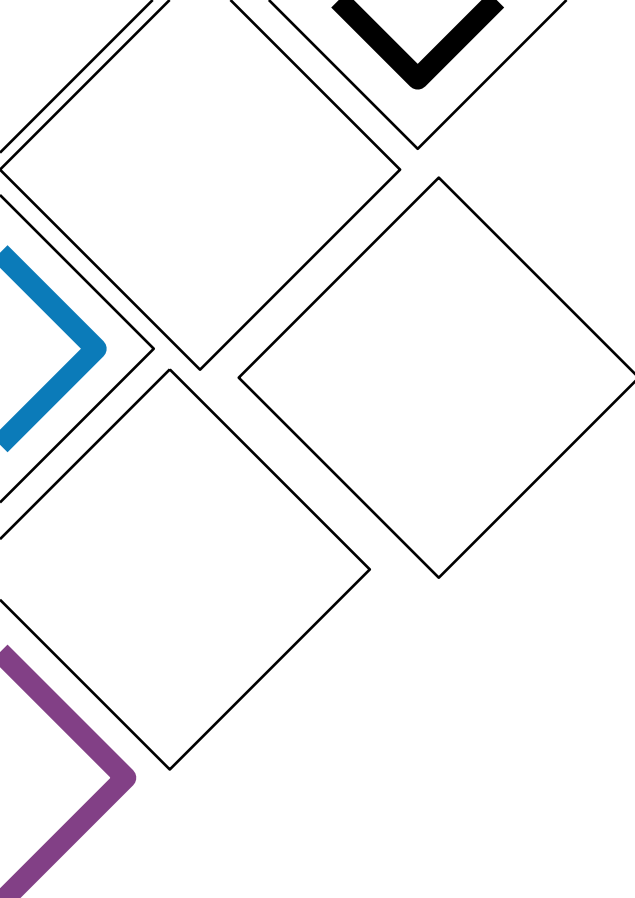
Le signal généré par le capteur est ensuite converti à l'aide d'un logiciel en spectre

d'absorption. Il apparaît sur l'écran de l'ordinateur.

Il est à noter qu'un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en Transmittance (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage en fonction du nombre d'onde ( $1/\lambda$ ).



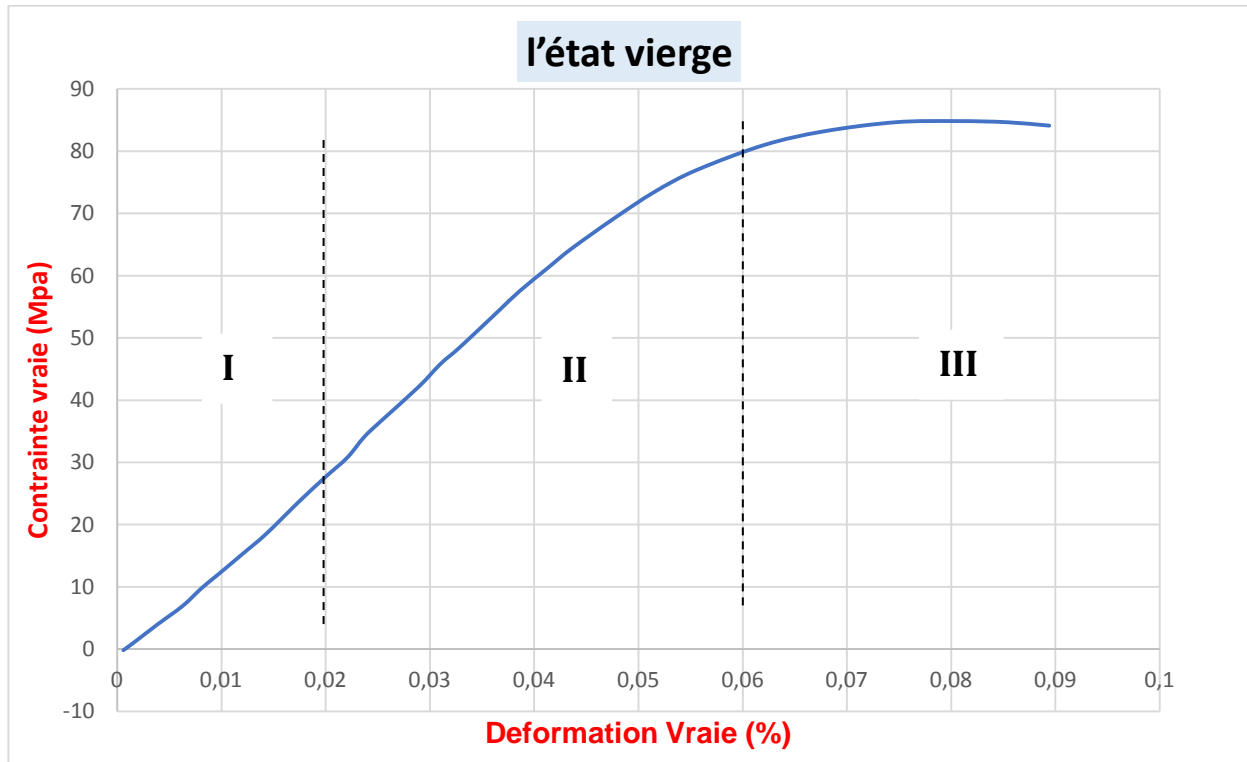
**Figure N°4.15** : spectromètre infrarouge



*Chapitre V*  
*Résultats et interprétations*

### v. Comportement du Poly méthacrylate de méthyle à état vierge et après exposition rayonnement UV

Nous réalisons d'abord des essais de traction sur des éprouvettes vierges. Les résultats de ces essais nous ont permis de mettre en évidence les particularités de la réponse du PMMA a un chargement uni axial statique. Le domaine plastique observe comporte différentes régions I, II et III :

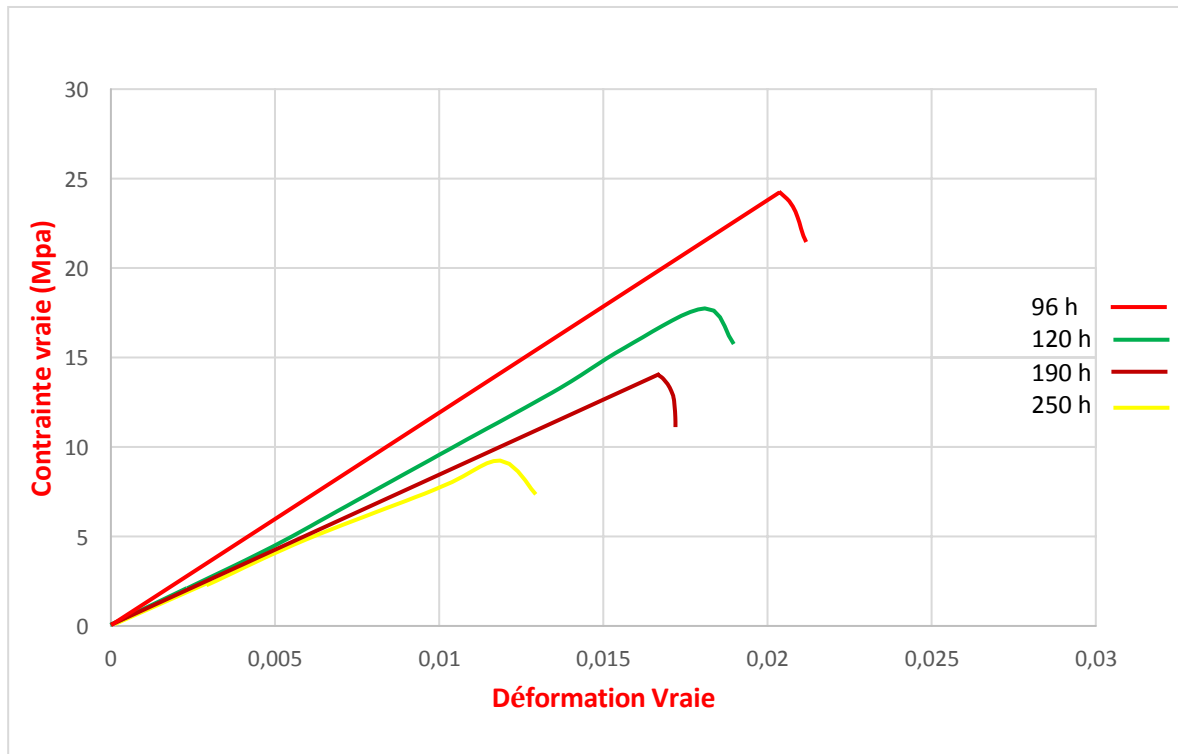


**Figure N°V.1 : Contrainte vraie déformation vraie du PMMA a l'état vierge.**

Nous avons constaté un comportement viscoélastique non linéaire réversible causé par la rotation des intermoléculaires qui se termine par un crochet d'écoulement, ensuite un palier plastique apparaît. Il correspond à une augmentation progressive de la déformation d'une manière irréversible (ou permanente) homogène pour une contrainte de traction constante. Une troisième zone est relevée, il s'agit d'une zone de durcissement avant la rupture. La déformation plastique se localise dans une petite portion de l'éprouvette et n'est plus homogène, c'est la striction on aboutit à la rupture. Les allongements croissent avec une diminution de la charge.

**V.1. Etude de l'influence du vieillissement sur le comportement du PMMA :**

L'évolution de la contrainte vraie accéléré ultraviolet est montré sur la figure V.2 . L'influence de vieillissement accéléré par UV analysée a une et à température ambiante en fur et a mesure que le temps d'exposition au UV augmente (96 h, 120 h, 190 h, 250 h).



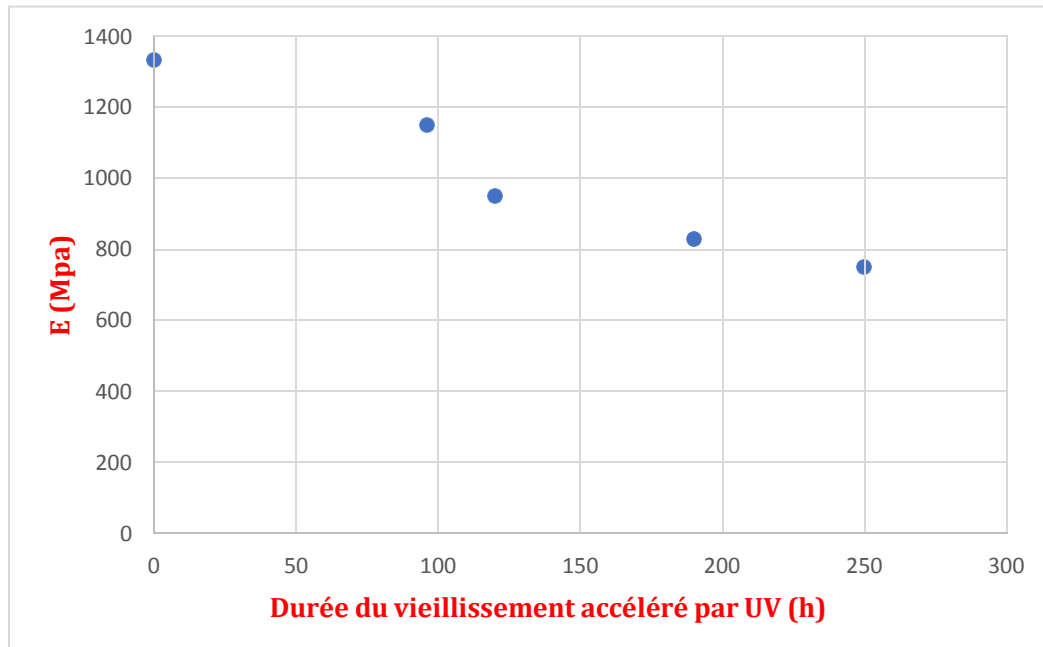
**Figure N° V.2 :** Contrainte vraie déformation vraie du PMMA

La figure représentée ci-dessus, indique que ce vieillissement a marqué un effet sur la réponse de notre matériau. Nous constatons une chute des propriétés mécaniques (limite élastique, résistance à la rupture ainsi que le module de Young), en fur et a mesure que le temps d'exposition au UV augmente.

A ce niveau, le PMMA présente un comportement fragile, composé d'un comportement quasi linéaire pendant les petites déformations, puis un durcissement puis adoucissement puis un comportement quasi linéaire jusqu'à la rupture. Cette dernière s'est déroulée de manière brusque et aucune striction n'est apparue sur les éprouvettes.

**5.1.1. Evolution du module d'élasticité après vieillissement accéléré par UV :**

La figure V.4 montre l'évolution de module d'élasticité en fonction du temps de vieillissement augmenté,  $t = (96, 120, 160, 190 \text{ et } 250 \text{ heures})$ .



**Figure N° V.4:** Evolution de module d'élasticité après vieillissement accéléré par UV.

**V.1.1. Variation de la limite élastique en fonction du vieillissement accéléré par UV :**

La figure V.5 montre l'évolution de la limite élastique en fonction du temps de vieillissement augmenté, ( $T = 96, 120, 160, 190 \text{ et } 250 \text{ heures}$ ).

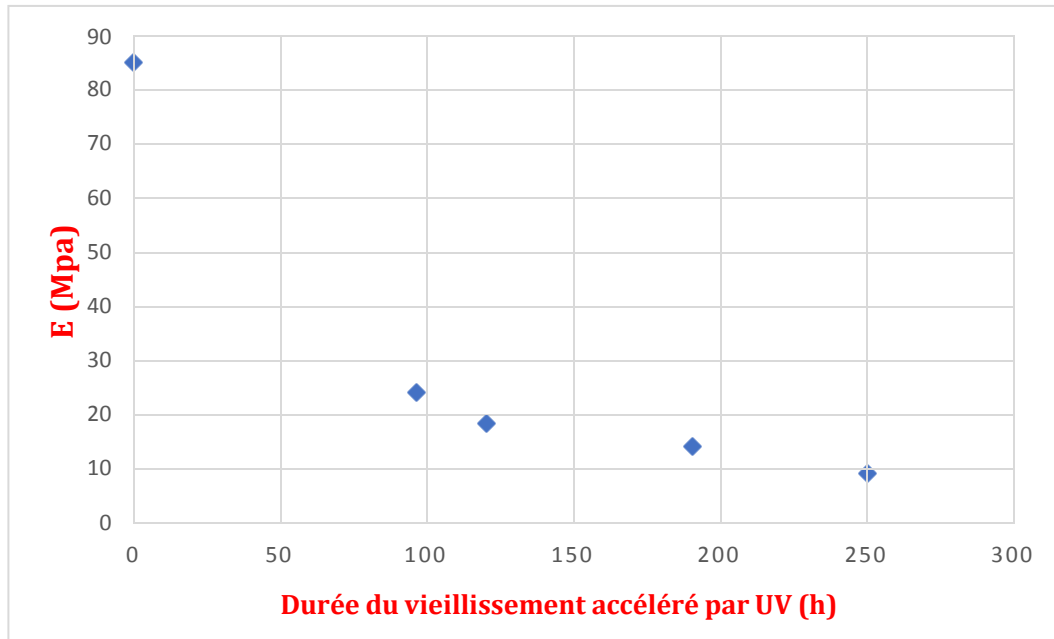


Figure N° V.5 : Evolution de la limite élastique après vieillissement accéléré par UV.

### V.1.2. Variation de la limite a la rupture en fonction du vieillissement accéléré par UV :

La figure V.6 montre l'évolution de la limite a la rupture en fonction du temps de vieillissement augmenté,  $t = (96, 120, 160, 190 \text{ et } 250 \text{ heures})$ .

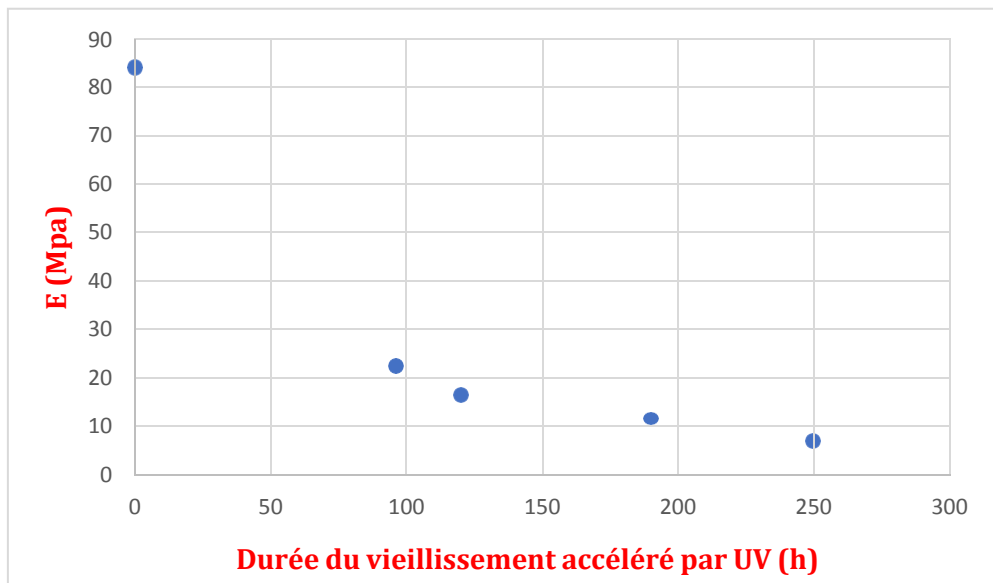


Figure N°V.6 : Evolution de la limite a la rupture après vieillissement accéléré par UV.

V.1.3. Superposition des courbes pour différents temps :

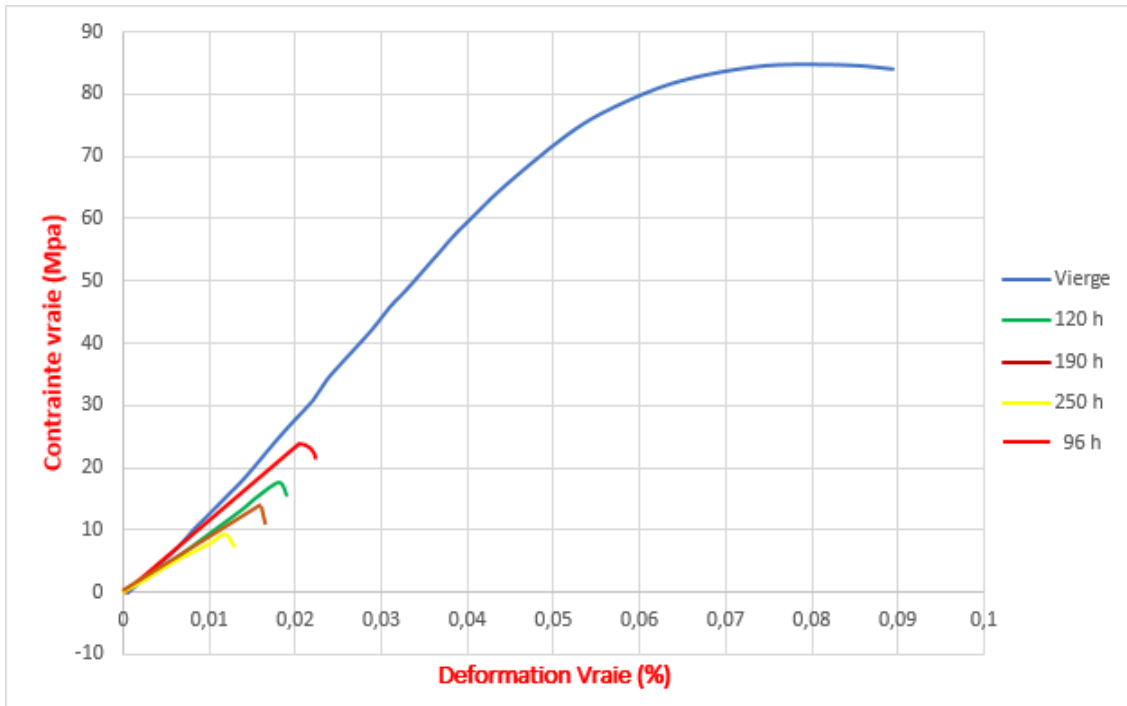


Figure N° V.7 : Contrainte vraie deformation vraie du PMMA avant et après exposition rayonnement UV



Figure N°V.8 : la rupture des éprouvettes.

## V.2. Caractérisation microstructurale par spectroscopie infrarouge (IR) :

### V.2.1. L'évolution de spectre IR de notre matériau à l'état vierge :

La figure V.9 montre la superposition des spectres infrarouge du polymère PMMA vierge et PMMA degrade sous UV.

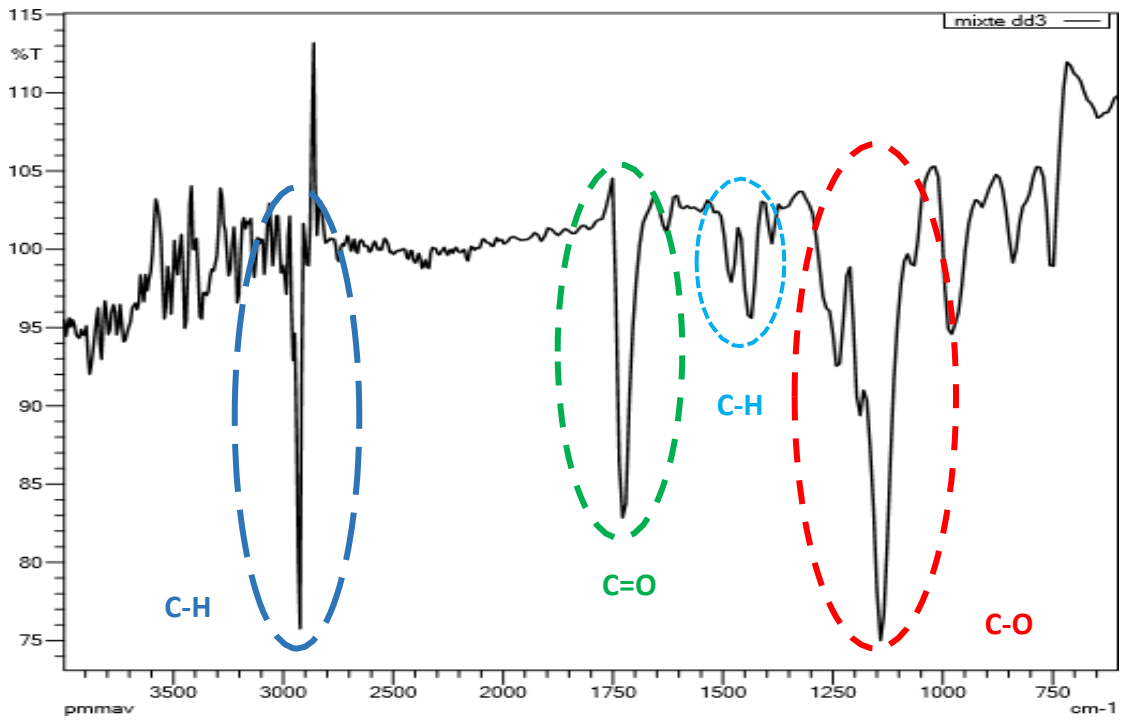
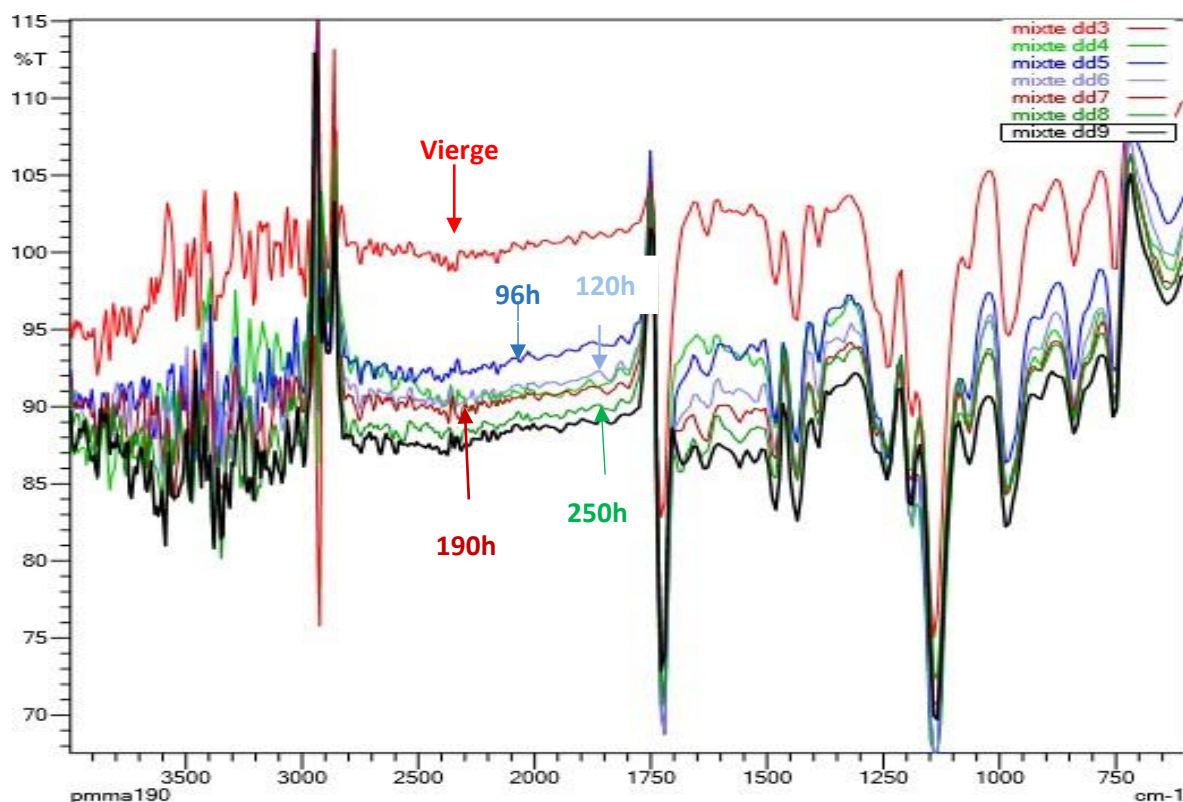


Figure N°V.9 : Analyse chimique du PMMA à l'état vierge.

## V.2.2. L'évolution de spectre IR du PMMA photo dégradé sous UV



**Figure n°V.10 :** Spectre IR du PMMA vierge et PMMA photo-dégradé pour des périodes variant de 96 à 250 heures.

Nous constatons que l'intensité des bandes de vibration des liaisons est influencée par la durée d'irradiation UV, ce qui confirme que notre matériau a eu une dégradation après cette durée. La diminution des pics qui caractérisent les groupes chimiques notés précédemment est due aux coupures des liaisons.

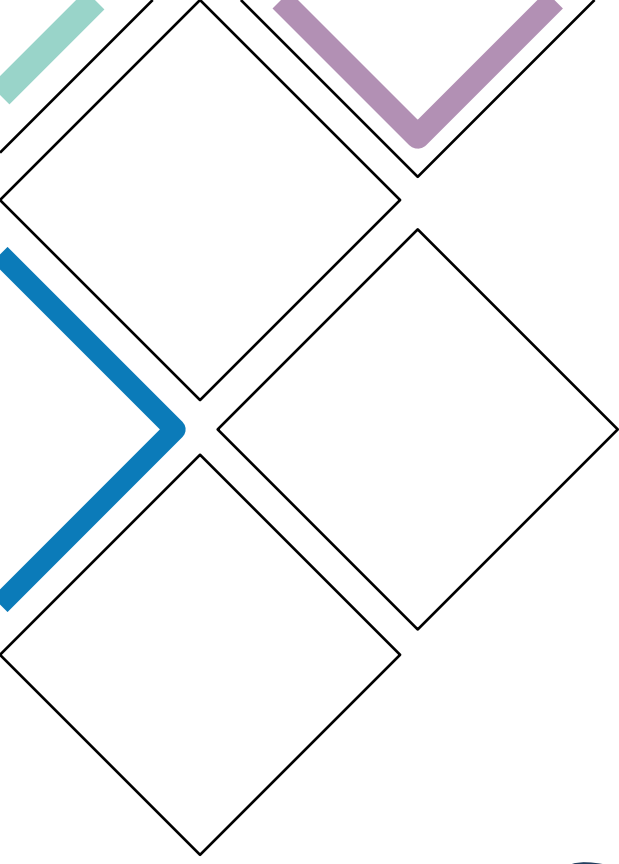
Les mesures ont été réalisées avec des pesées exactes. Les mêmes quantités des polymères ont été utilisées dans la fabrication de tous les échantillons pour permettre, à juste titre, une étude comparative. Les spectres IR du PMMA vierge et du PMMA dégradé montrent une différence indéniable au niveau de l'intensité de la vibration du groupement carbonyle ce qui confirme que notre matériau a subi une dégradation.

Ce phénomène est certainement du a l'augmentation de leur concentration suite a la rupture des chaînes polymériques provoquée par la dégradation.

### **V.3. Conclusion :**

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présentée les résultats associés au comportement mécanique en compression à l'état vierge. Nous avons déduit les propriétés mécaniques caractéristiques usuelles telles que le module d'élasticité, la contrainte à la rupture ainsi que la contrainte à la limite élastique. Les résultats obtenus sont très intéressants et semblent être en accord avec ceux publiés dans d'autres travaux.

Dans la deuxième partie, nous avons caractérisé les effets du vieillissement photochimique par rayonnement ultraviolet sur le comportement mécanique et microstructure de poly méthacrylate de méthyle (PMMA). Des essais de traction et une analyse IR ont été réalisés. Les résultats obtenus montrent que le vieillissement photochimique par UV à 120 nm pour les durées de maintien (96, 120, 190 et 250 heures) a une influence sur le comportement mécanique, physiques et chimiques du PMMA. La superposition des spectres IR nous montre, en outre, la modification des groupes chimiques après vieillissement photochimique par UV.



# *Conclusion Générale*

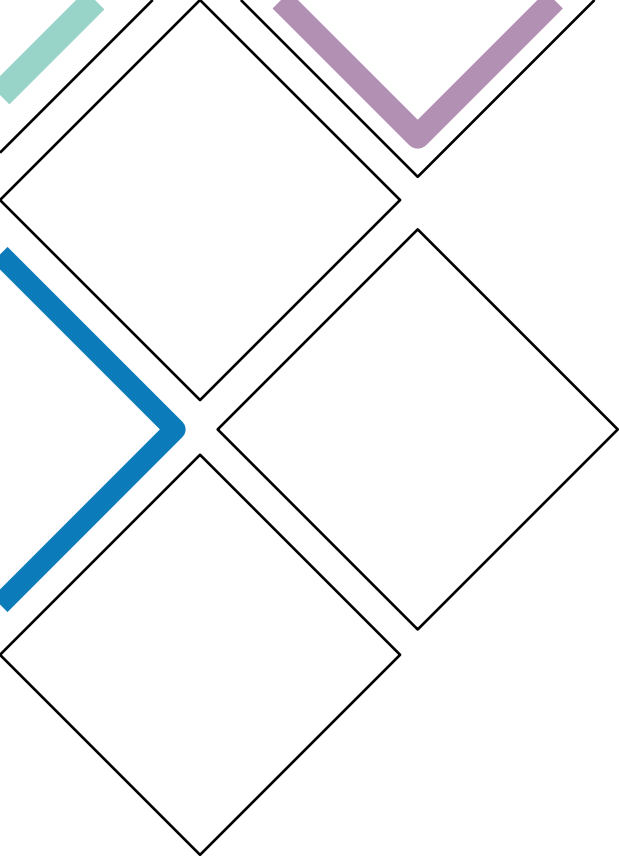


### CONCLUSION GENERALE

Le principal objectif de ce travail est de mieux connaître le comportement du PMMA face aux différentes sollicitations essentiellement le rayonnement UV, de comprendre les mécanismes responsables de la dégradation UV, et par conséquent, pousser ce matériau aux propriétés exceptionnelles aux conditions limites de l'utilisation.

On a constaté que le PMMA est l'un des polymères les plus industrialisés, c'est un polymère complètement amorphe, sa température de transition vitreuse est relativement élevée ce qui permet de travailler à une température de mise en œuvre assez haute ainsi il possède un excellent aspect visuel. Mais il présente une faiblesse au rayonnement UV, l'un des principaux facteurs à l'origine de la dégradation des polymères. Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur le comportement mécanique du poly méthacrylate de méthyle (PMMA) à l'état vierge et après dégradation UV.

L'irradiation par UV du PMMA a affecté l'ensemble des propriétés mécaniques du matériau (limite élastique, module de Young ...), cela est dû au changement microstructurale (effet de coupure de chaînes), ce qui a été confirmé par l'analyse IR.



# Bibliographie



- [1] L. Djoudi, « Etude de la stabilisation polychlorure de vinyle (PVC) et les phénomènes de dégradation », Mémoire de Master Magister en chimie, Université de Biskra, 2007.
- [2] A. F. G. Lorenzon, *Matériaux pour l'ingénieur*, Presses de l'école des Mines de Paris (France), 2006.
- [3] Serge Etienne et Laurent David, « Introduction à la physique des polymères », Dunod, Paris, Avril 2012.
- [4] J. L. Fanchon : *Guide de mécanique*, Editions NATHAN, Turin (Italie), 1998.
- [5] Youcef Lakhdar, « Etude de la stabilité et de la dégradation de polymères et mélanges de polymères à base de styrène », Thèse de Doctorat en sciences : chimie, Université de Biskra, 2015.
- [6] William D. Callister, Jr. science et génie des matériaux, John Wiley et Sons, Inc (2006).
- [7] Philippe GALEZ-Mesures Physiques Annecy-Polymères et composites- (2011).
- [8] Abdelkader Kahouli, « Etude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince », Thèse de Doctorat en microélectronique et nanoélectronique, Université de Grenoble (France), 2011.
- [9] Bouzid Latifa, « Modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS », Mémoire de Magister en physique, Université d'Oran, 2011/2012.
- [10] J. Rault : *Les polymères solides*, CEPADUES Editions, Toulouse (France), 2002.
- [11] R. Rinaldi & all : *Loi physique de comportement pour les polymères amorphes*, 16ème Congrès Français de Mécanique, Paris (France), 2003.
- [12] Azzi Nadia, « Effet du vieillissement thermique sur la rigidité diélectrique du polyméthacrylate de méthyle », Mémoire de Magister en électrotechnique, Université de Tizi-Ouzou, 2017.
- [13] J. Rietsch, B. Bouette. The compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures, (1 990).
- [14] I. Teraoka, Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [15] Haroun Rachida « Etude expérimentale de comportement mécanique de PMMA à l'état vierge et après vieillissement par UV » Mémoire de Master en Génie Mécanique, Université de Tizi-Ouzou, 2014.

- **[16]** Sabah Boutabia, « Etude comparative de modèles appliqués en physique des polymères (Application PMMA) », Mémoire de Magister en physique, Université d'Annaba, 2009.
- **[17]** Rachid EL AIDANI, Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en e-ptfe/nomex® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies.
- **[18]** Zedek Rezika, « Etude d'un transistor organique transparent avec PMMA comme isolant de grille », Mémoire de Magister en électronique, Université de Tizi-Ouzou, 2015.
- **[19]** [https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9thacrylate\\_de\\_m%C3%A9thyle#Synth%C3%A8se](https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9thacrylate_de_m%C3%A9thyle#Synth%C3%A8se).
- **[20]** Benabid Zouai Fatma Zohra, « Etude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/Maghnite en vue d'application comme revêtement », Thèse de Doctorat en sciences, Université de Sétif, 2015.
- **[21]** "Vieillissement des plastiques." Afnor technique ISSN 0297-6714. [15] : "Différents types de vieillissement chimique des plastiques." techniques de l'ingénieur (AM3152).
- **[22]** "Différents types de vieillissement chimique des plastiques." techniques de l'ingénieur (AM3152).
- **[23]** "Vieillissement chimique des plastiques " techniques de l'ingénieur (A3151).
- **[24]** J. Richeton. Modeling and validation of the finite strain response of amorphous polymers for a wide range of temperature and strain rate. Ph. D dissertation, Université Louis Pasteur Strasbourg I. (2005).
- **[25]** O.W. Webster, D.Y. Sogah, Comprehensive polymer science, (1989).
- **[26]** "Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD]. Microsoft Corporation.
- **[27]** Maréchal Ernest. Chimie des polymères. Synthèse Réactions, Dégradation. (1996).
- **[28]** Maharbi Abdelkader, « Etude du comportement des films polymériques à base de polystyrène et des mélanges (PVC/PS) », Mémoire de Master en chimie, Université de Biskra, 2013/2014.
- **[39]** Bastien Pellengrin, « Analyse multi-échelle de la dégradation de

- membranes d'ultrafiltration en polyethersulfone / poly (N-vinyl pyrrolidone) en conditions d'usage », Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement, Université de Toulouse, 2013.
- **[30]** Yingying Dong, « Vieillessement des cordes d'assurance utilisées dans les équipements de protection contre les chutes de hauteur », Mémoire d'Ingénierat de la maitrise en génie mécanique, Université de Québec (Canada),2013.
  - **[31]** Methia Akli, Rezzoug Mohamed Amine, « Etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé à base de PEHD », Mémoire de Master en génie des procédés, Université de Bejaia ,2016/2017.
  - **[32]** Maou Samira, « Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC-PEHD et les phénomènes de dégradation », Mémoire de Magister en chimie des matériaux, Université de Ouargla, 2012.
  - **[33]** Zaidi Latifa, « Etude de la dégradation thermique de polymères soudables : Cas des réseaux de distribution de gaz naturel », Mémoire de Magister en génie mécanique, Université d'Annaba, 2011.
  - **[34]** Bouguedad Djaffar, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) », Thèse de Doctorat en Electrotechnique, Université de Tizi Ouzou, 2009/2010.
  - **[35]** Adjemout Omar, Hamama Mouloud « Influence de la température et du vieillissement thermique sur le comportement mécanique et microstructurale du Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) » Mémoire de Master en Génie Mécanique, Université de Tizi-Ouzou 2015/2016.
  - **[36]** Abdelghani Laachachi, « Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) : Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nano charges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés », Thèse de Doctorat en chimie, Université de Metz, 2005.
  - **[37]** YANNICK TILLIER. Identification par analyse inverse du comportement mécanique de polymères solides, application aux sollicitations multiaxiales et rapides. ENSMP (1998).
  - **[38]** J. Richeton. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers, (2006).
  - **[39]** M. NASRAOUI. Comportement mécanique du PMMA (Poly méthacrylate de Méthyle) sous sollicitations dynamiques : application à des structures minces impactées. (2010).