

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
Faculté du Génie de la Construction
Département de Génie Mécanique



Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master académique en Génie Mécanique
Spécialité : Sciences Des Matériaux

Thème

Effet de la température et de vieillissement thermique
sur le comportement mécanique et microstructural du
polycarbonate

Proposé et dirigé par Dr. FARHOUM R ABAH Présenté et réalisé par Mr : SALAH Kamel

Devant le jury :

Mr Hachour (président) UMMTO

Mme Mouhlebi (examinatrice) UMMTO

Mme Mendile (examinatrice) UMMTO

Septembre 2016

Remerciements

*Un grand merci à mon promoteur, **Dr Rabah FARHOUM**, qui m'a beaucoup appris, à travers ses expériences, le principe de fonctionnement du monde de la recherche.*

*Nos vifs remerciements vont aussi au Pr **AZEM Saïd**, Dr. **DAHLOUZ Salem**, Dr. **NECHICHE Mustapha** et Dr. **RADJALA Sonia** pour leur disponibilité, leur conseils et encouragements, leur aide précieuse notamment pour la réalisation des essais.*

Nous exprimons aussi toute notre gratitude 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.

Un grand merci également à ma famille et tous mes amis.

Nos remerciements vont aussi à toutes et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

*Par habitude, on oublie qu'ils sont précieux
Comme des diamants dans leur écrin bleu, ils brillent de mille feux
Ils resteront à jamais sertis dans mon cœur, mes parents*

A mon très cher père

A ma très chère mère

A mes frères, A mes sœurs

*******KAMEL*******

Liste des abréviations

ADN	Acide désoxyribonucléique
PE	Polyéthylène
PS	Polystyrène
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
PP	Polypropylène
PVC	Polychlorure de vinyle
PA	Polyamide
PB	Polybutadiène
SAN	Styrene Acrylo
PC	Polycarbonate
PMMA	Polyméthylmétacrylate

Listes des figures

- Figure 1:** Représentation schématique des différentes architectures macromoléculaires d'un polymère monodimensionnel: (a) Polymère linéaire, (b) polymère ramifié.
- Figure 2:** Représentation schématique d'une chaîne de macromolécules [5].
- Figure 3:** Volume spécifique lors du refroidissement de 4 polymères: le Polystyrène (PS), le Poly(méthylméthacrylate)(PMMA), le Bisphenol-A polycarbonate (PC), le Poly(2.6- diméthylphénylèneoxyde) (PPO)
- Figure 5:** Représentation schématique d'une sphérolite et des lamelles le constituant.
- Figure 6:** Image des sphérolites: (a) d'un Polyéthylène à haute densité observé au microscope électronique à transmission (MET) [13]- (b) d'un Polyamide 6 observé au microscope à balayage électronique (MEB).
- Figure 7:** Courbe de l'effort en du diamètre de l'éprouvette sur des polymères (Polyamide 6,6 (PA66), Polyamide 6 (PA6), Polychlorure de Vinyle (PVC), Polypropylène (PP), Polyéthylène à haute densité (PEHD), Polytétrafluoroéthylène (PTFE), Polyéthylène à basse densité (LDPE)) à température ambiante.
- Figure 8:** Composante de déformation dans un polymère à l'état vitreux, notamment dans un échantillon de polycarbonate sollicité en compression.
- Figure 9:** Représentation schématique du réarrangement moléculaire et mécanisme de déformation dans un polymère amorphe.
- Figure 10:** Courbe montrant la variation de la déformation inélastique lors d'un essai de compression: (a) pour le PC, le PMMA et le PS à température ambiante ($T = 20^{\circ}\text{C}$), (b) pour le PC à $T_1 = 20^{\circ}\text{C}$ (o) et $T_2 = 90^{\circ}\text{C}$
- Figure 11:** Influence des volumes vides sur le comportement macroscopique par compression du Polycarbonate: (a) mise en évidence de la dépendance au vieillissement du volume vide — (b) mise en évidence de la dépendance à la vitesse de refroidissement du volume vide.

Figure 12: Contrainte vraie en fonction de la déformation plastique montrant l'influence de l'état microstructural de l'échantillon. Trois états microstructuraux sont considérés, états obtenus après traitement thermique en utilisant trois vitesses de refroidissement différentes.

Figure 13 : Mécanisme de déformation des lamelles de cristallites: (a)- Etat non déformé, (b)- Cas de lamelles torsadées, (e)- Glissement interlamellaire et (d)- Séparation interlamellaire.

Figure 14 : Traction du PC à 10^{-4} s^{-1} et à différentes températures.

Figure 15 : Traction du PC à différentes vitesses de déformation et à température ambiante.

Figure 16: Essai de compression sur du PMMA à température ambiante initiale et à 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} s^{-1} .

Figure 17 : Courbes contraintes nominales.

Figure 18 : Essais de compression uniaxiale et de compression plane sur du PC à température ambiante et à 0.01 s.

Figure 19 : Comparaison des courbes de plasticité du PMMA réticulé à 100°C pour trois chemins de chargement.

Figure 20 : Compression uniaxiale du PS à 23°C et à 10^{-3} s^{-1} .

Figure 21 : Mécanisme de dégradation du polycarbonate en absence d'oxygène.

Figure 22 : Mécanisme de photo-oxydation du polycarbonate.

Figure 23 : Conformations trans-trans et ci-trans d'un groupement diphenyle carbonate .

Figure 24 : Réaction d'hydrolyse du polycarbonate.

Figure 25: Synthèse de polycarbonate de bisphénol A.

Figure 26 : Spectre infrarouge du polycarbonate à l'état vierge.

Figure 27: Représentation de l'obtention des éprouvettes de PC.

- Figure 28:** Géométrie des éprouvettes de compression.
- Figure29:** Etuve de type MEMMERT.
- Figure30:** Principe de la prédiction de la durée de vie par une méthode à facteur d'accélération.
- Figure 31:** Dispositif de l'essai de compression uniaxiale.
- Figure 32:** Dimensions de l'éprouvette.
- Figure 33:** Géométrie des éprouvettes de traction.
- Figure 34:** Cellule chauffante adapté pour la machine de traction.
- Figure 35 :** Etalonnage de la cellule chauffante.
- Figure 36:** Courbe d'étalonnage de la cellule chauffante.
- Figure 37:** Eprouvette pour la traction dans la cellule chauffante.
- Figure38:** Cellule chauffante adapté sur la machine de traction.
- Figure 39:** Déformation de l'éprouvette sous charge.
- Figure 40:** Schématisation de la zone de détermination du module de Young.
- Figure.41:** Comportement du PC en traction à température ambiante.
- Figure 42 :** Comportement du PC en traction à température de 70°C.
- Figure 43:** Comportement du PC en traction à température de 100°C.
- Figure 44:** Comportement du PC en traction pour différentes températures.
- Figure 45:** Evolution du Module de Young en fonction de la température.
- Figure 46:** Evolution de la limite élastique en fonction de la température.
- Figure 47:** Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température.
- Figure 48:** Evolution de l'allongement a la rupture en fonction de la température.

- Figure 49:** Courbe contrainte déformation vrai d'un échantillon non vieilli.
- Figure 50:** Courbe contrainte/ Déformation vraie d'un échantillon vieilli à 40° pendant 72 heures.
- Figure 51:** Courbe contrainte déformation vraie d'un échantillon vieilli à 80°C pendant 72 heures.
- Figure 52:** Courbe contrainte déformation d'un échantillon vieilli à 140°C pendant 72 heures.
- Figure 53:** Superposition des courbes vieillies à différentes températures pendant 72 heures.
- Figure 54 :** Superposition des courbes non vieillies et vieillies à différentes températures pendant 72 heures.
- Figure 55 :** Evolution du Module de Young en fonction de la température de vieillissement.
- Figure 56:** Evolution de la limite élastique en fonction de la température de vieillissement.
- Figure 57:** Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température de vieillissement.
- Figure 58:** Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la température de vieillissement.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1: Les matériaux polymères thermoplastique	
Introduction.....	3
1.1. Généralités sur les matériaux polymères.....	3
1.1.1 Classification selon leur origine.....	4
1.1.2. Classification selon leur mise en œuvre.....	4
1.2. Microstructure des polymères thermoplastiques.....	5
1.2.1. Structure de la macromolécule	5
1.2.2. Arrangement entre macromolécules.....	6
1.2.2.1. Polymères amorphes	6
1.2.2.2. Polymères semi-cristallins.....	7
1.3. Comportement mécanique et mécanismes de déformation des polymères thermoplastiques.....	8
1.3.1. Particularités des thermoplastiques amorphes	10
1.3.1.1. Déformation anélastique.....	11
1.3.1.2. Déformation plastique	12
1.3.2. Particularités des thermoplastiques semi-cristallin	13
1.3.3. Relation entre mécanisme de déformation microscopique et comportement mécanique macroscopique.....	14
1.4. Les paramètres influençant la déformation des polymères thermoplastique.....	16
1.5. Vieillissement d'un polymère.....	21
1.5.1. Dégradation d'un polymère	22
1.5.2. Vieillissement accéléré.....	22
1.5.3. Vieillissement du polycarbonate.....	22
1.5.3.1. Photochimique.....	22
1.5.3.2. Thermique.....	26

1.5.3.3. Hydraulique.....	...30
1.6. Essai de caractérisation mécanique macroscopique des polymères solide.....	31
1.7. Conclusion.....	..32
 Chapitre 2 : Matériau et techniques expérimentales	
Introduction.....	...33
2.1. Polymère étudié33
2.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	..33
2.2. Les éprouvettes de polycarbonate.....	35
2.2.1. Géométrie de l'éprouvette de compression.....	..36
2.3. Méthodes de vieillissement	37
2.3.1. Méthode a facteur d'accélération.....	38
2.4. Essai de compression.....	39
2.4.1 Dispositif d'essai.....	..39
2.5. Méthode de dépouillement des résultats.....41
2.6. Influence de la température sur le comportement mécanique de PC.....	..43
2.7. Essai de traction.....	...43
2.8. Matériau et préparation des éprouvettes.....	...43
2.9. Description de la cellule chauffante.....44
2.9.1. Etalonnage de la cellule chauffante.....	...45
2.10. Etape de l'essai.....	..46
2.11. Méthode de dépouillement des résultats.....	...47
 Chapitre 3: Résultats et interprétation	
3. Résultats expérimentaux	50
3.1. Etude de l'influence de la température sur le comportement mécanique de pc..	50
3.1.1. Essai de traction à température ambiante50
3.1.2. Essai de traction à température de 70°C.....50
3.1.3. Essai de traction à température de 100°C51

3.1.4. Superposition des courbes pour différentes température	52
3.2. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la température.....	52
3.2.1. Evolution du Module de Young en fonction de la température...	...52
3.2.2. Evolution de la limite élastique en fonction de la température...	...53
3.2.3. Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température.	53
3.2.4. Evolution de l'allongement a la rupture54
3.3. Effet de la température sur le comportement mécanique de PC55
3.4. Etude de l'influence du vieillissement sur le comportement mécanique du PC.....	56
3.4.1. Superposition des courbes vieilles à différentes températures.....	59
3.4.2. Superposition des courbes vieilles et non vieilles.....	60
3.5. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la température de vieillissement.....	60
3.5.1. Evolution du Module de Young en fonction de la température de Vieillissement.....	60
3.5.2. Evolution de la limite élastique en fonction de la température de vieillissement.....	61
3.5.3.. Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température de vieillissement.....	61
3.5.4. Evolution de l'allongement a la rupture en fonction de la température de vieillissement.....	62

Le choix d'un matériau à utiliser pour une application donnée est dicté par son aptitude à répondre, à travers ses propriétés, aux critères imposés. Par exemple, pour un câble électrique, le critère le plus important est la capacité du matériau à conduire le courant électrique. Ainsi, le choix est ici fixé par la conductivité électrique qui est une propriété physique. Pour une pièce d'un moteur de véhicule, c'est la capacité du matériau à résister à différentes sollicitations mécaniques et thermiques qui importe, donc ce sont les propriétés thermomécaniques qui sont prises en considération. Ainsi, la connaissance du matériau, la connaissance de sa structure à l'échelle microscopique, à l'échelle mésoscopique et à l'échelle macroscopique, son mécanisme de déformation et sa réponse suite à une excitation, sont des étapes préalables indispensables pour une utilisation des matériaux à bon escient.

L'élaboration de matériaux nouveaux est un domaine d'étude qui a pour objectif d'optimiser les performances des matériaux selon les applications prévues. Des techniques de caractérisation mécanique sont nécessaires pour quantifier les performances mécaniques des matériaux. La caractérisation mécanique des matériaux est une étape cruciale pour le dimensionnement d'une structure mécanique puisqu'il s'appuie sur les propriétés du matériau pour assurer la tenue en service, la sécurité, la qualité voire le confort. Les essais classiques de caractérisation, normalisés, les plus utilisés sont les essais de traction, de compression et de cisaillement. Ces essais sont effectués avec une forme d'éprouvette bien définie, choisie pour que le champ de déformation dans la zone utile de l'éprouvette soit homogène, Cette condition d'homogénéité du champ de déformation facilite le dépouillement analytique de ces essais en utilisant des hypothèses simplificatrices telles que la conservation du volume, l'hypothèse de contrainte plane ou de déformation plane. De nos jours, ces essais normalisés peuvent très bien être utilisés pour caractériser plusieurs gammes de matériaux, à différentes températures et différentes vitesses de sollicitation. Cependant, on ne dispose pas toujours du volume de matériau suffisant pour extraire des éprouvettes normalisées permettant de réaliser les essais classiques. On peut alors avoir recours à des tests de caractérisation locale par test de dureté qui présentent l'intérêt de ne nécessiter qu'un faible volume de matériau. L'essai de dureté est un

essai qui consiste à appliquer une charge sur un indenteur, ou pointe, en contact avec la surface du matériau à caractériser, La mesure de la taille de l’empreinte résiduelle conduit à une valeur de dureté. Contrairement aux essais classiques précédemment cités qui permettent de déterminer la loi de comportement donnant l’évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie.

Le premier chapitre de ce mémoire est focalisé sur une bibliographie des matériaux polymères thermoplastiques afin de les présenter et de les classer selon leur microstructures et leur mise en œuvre, ainsi que les paramètres influençant leur déformation tel que la température et le vieillissement thermique...etc.

Dans le deuxième chapitre nous présentant une étude expérimentale sur les éprouvettes de polycarbonate pour l’étude de l’effet de la température et de vieillissement thermique sur le comportement mécanique de polycarbonate.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenues et leur interprétation.

Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion et quelques perspectives issues de travail de recherche.

Dans un premier temps, nous présentons une synthèse bibliographique sur les matériaux polymères thermoplastique et notamment sur leur comportement mécanique, en particulier sur l'effet de plusieurs paramètres tels que la température, la vitesse, la pression hydrostatique et le traitement thermique (histoire thermique)...etc.

Cette synthèse permettra de faire un rappel sur les polymères, Sur les différentes classe de polymères, sur les mécanismes de déformations des polymères à différentes échelles d'observations, et sur les essais de caractérisations mécaniques habituellement utilisés pour caractériser ces matériaux.

1.1. Généralités sur les matériaux polymères

Le mot polymère vient de deux mots grecs. « polus » qui signifie plusieurs et « meros » qui signifie partie. On peut désigner par le terme polymère tous les matériaux constitués de plusieurs enchaînements de macromolécules obtenus par synthèse ou par transformation de matériaux naturels. Par définition un polymère est donc un ensemble de macromolécules [1]. Une macromolécule est une très longue chaîne constituée de plusieurs milliers d'unités de base appelées monomères. Les monomères sont essentiellement constitués d'atomes de carbone. Le nombre d'unités monomères qui forment une macromolécule est appelé Degré de Polymérisation [2, 3] et il est proportionnel à la masse molaire du matériau polymère. Les liaisons atomiques le long d'une chaîne sont assurées par des liaisons covalentes, qualifiées de liaisons fortes de sorte qu'elles sont supposées ne pas se rompre sous l'action d'une contrainte mécanique.

Les polymères peuvent présenter plusieurs types de propriétés mécaniques bien spécifiques selon l'architecture des macromolécules et leur cohésion. C'est une des raisons qui explique leur utilisation dans un vaste domaine d'application, notamment dans la construction où ils remplacent les matériaux traditionnels tels que l'acier, le bois, la pierre, les verres, les céramiques, etc. Ils sont aussi utilisés dans des applications technologiques spécifiques telles que l'industrie automobile, l'aéronautique.

Les matériaux polymères peuvent être classés suivant plusieurs critères :

1.1.1. Classification selon leur origine

Il existe des polymères naturels qui sont d'origine animale et végétale, tels que la famille des Polysaccharides (cellulose et amidon) ou l'ADN qui est un polymère de nucléotides les polymères artificiels qui sont obtenus par la modification des polymères naturels ; et les polymères synthétiques fabriqués par l'homme suivant un processus de polymérisation. C'est cette dernière qui sera la plus abordée dans ce chapitre.

1.1.2. Classification selon leur mise en œuvre

Les polymères sont classés ci-dessous en trois groupes distincts selon leur mise en œuvre

- (i) Les thermoplastiques tels que le polyéthylène à basse densité (PEBD), le Polychlorure de vinyle (PVC). le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA), appelé commercialement Plexiglass, le Polypropylène (PP) ou le Polycarbonate (PC) appelé aussi Makrolon, peuvent avoir une structure amorphe ou semi-cristalline. Ces matériaux se ramollissent à la température jusqu'à un état fondu et se rigidifient à nouveau au refroidissement. Ce sont des polymères recyclables. D'un point de vue moléculaire, ils sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées dont la cohésion est assurée par des liaisons de type Van-Der-Waals. Dans ce chapitre, ce sont les thermoplastiques qui seront abordés.
- (ii) Les thermodurcissables tels que les Phénoplastes (PF). les Aminoplastes (UF. MF) ou le polyuréthane (PUR), sont largement utilisés pour leur stabilité thermique et leurs bonnes propriétés élastiques. En revanche, ils ne peuvent être mis en œuvre qu'une seule fois par polymérisation, et ne peuvent plus être ramollis après durcissement. Ces polymères thermodurcissables sont obtenus par réaction chimique entre une résine, un durcisseur, un accélérateur et d'autres additifs. La résine de départ est composée de quelques unités de monomères, d'où une viscosité plus faible pour les thermodurcissables que pour les thermoplastiques.

(iii) Les élastomères sont des polymères amorphes qui sont réputés pour leur grande déformabilité réversible.

1.2. Microstructure des polymères thermoplastiques

Pour étudier la structure d'un polymère, il est nécessaire de définir deux échelles d'observation : la structure de la macromolécule individuelle et l'arrangement des macromolécules les unes par rapport aux autres. L'arrangement macromoléculaire peut se présenter comme une structure semi-cristalline ou totalement amorphe et par conséquent les propriétés mécaniques en dépendent.

1.2.1. Structure de la macromolécule

La structure macromoléculaire est constituée de plusieurs monomères identiques dont le squelette est souvent à base de carbone liés par des liaisons covalentes. Les macromolécules peuvent se présenter sous forme monodimensionnelle, c'est-à-dire l'assemblage des monomères se développe en une seule direction de l'espace (Figure 1-a) et peut éventuellement posséder des ramifications à faible longueur (Figure I -b). Dans cette dernière catégorie se trouve la majorité des polymères thermoplastiques : le Polyéthylène (PE), le Polypropylène (PP), le Polychlorure de Vinyle (PVC), les Polyamides (PA6, PA 6.6, PA 12), le Polycarbonate (PC), le Poly-méthacrylate de Méthyle (PMMA)...

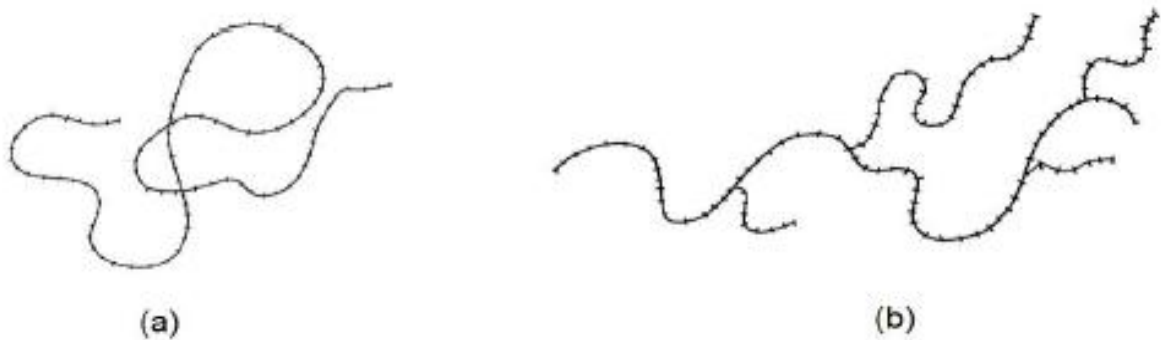


Figure 1: Représentation schématique des différentes architectures macromoléculaires d'un polymère monodimensionnel: (a) Polymère linéaire, (b) polymère ramifié [4]

A titre d'information, les macromolécules peuvent aussi se présenter sous formes lamellaires ou bidimensionnelles, «est-à-dire que les chaînes atomiques se développent dans deux directions de l'espace et sous forme réticulée ou tridimensionnelle. Dans cette dernière catégorie se trouve les thermodurcissables et les élastomères.

1.2.2. Arrangement entre macromolécules

Les liaisons entre les macromolécules sont de types Van-Der-Waals (Figure 2), leurs énergies de liaisons sont très inférieures à celles des liaisons covalentes et ainsi ce sont ces liaisons qui se rompent en premier lorsque le polymère est sollicité mécaniquement. Cependant, la molécule de Carbone peut subir une rotation sur le cône de valence e c'est ce qui engendre les conformations de la chaîne de la macromolécule et plus loin une contribution à la déformation des polymères.

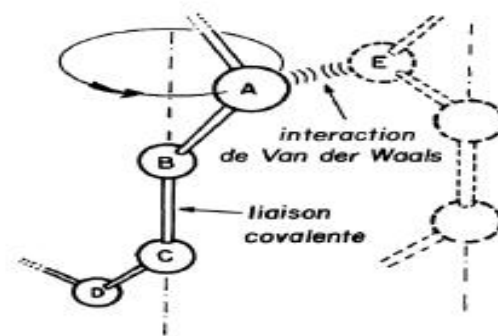


Figure 2: Représentation schématique d'une chaîne de macromolécules [5]

1.2.2.1. Polymères amorphes

L'arrangement spatial des chaînes de macromolécules peut être totalement désordonné. C'est le cas des polymères amorphes. Autrement dit, la distance entre les chaînes de macromolécules constituant la matière n'est pas constante. Les chaînes sont disposées et orientées de manière aléatoire pour avoir une configuration enchevêtrée en pelote statistique [6]

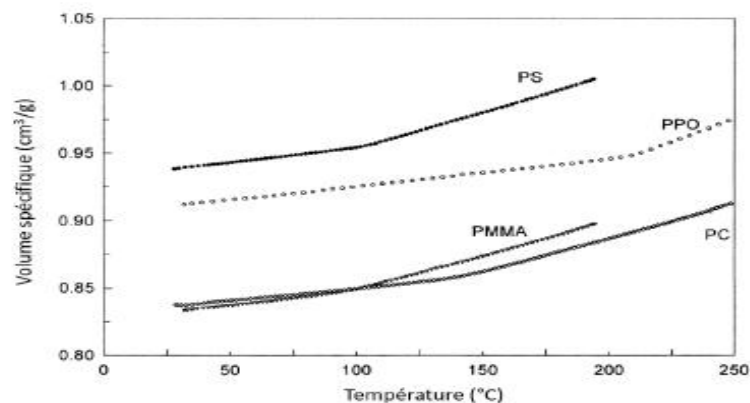


Figure 3: Volume spécifique lors du refroidissement de 4 polymères: le Polystyrène (PS), le Poly(méthylméthacrylate)(PMMA), le Bisphenol-A polycarbonate (PC), le Poly(2,6- diméthylphénolèneoxide) (PPO)[7]

Lors de son refroidissement le polymère tend à minimiser son énergie interne et la matière à tendance à se densifier. Cependant la densification n'est jamais parfaite, il reste des espaces libres distribués régulièrement dans la matière qui permettront le déplacement des atomes et par conséquent la déformation de la matière. Ce volume n'est autre que le volume libre. La proportion de ces volumes libres dépend de la cinétique de refroidissement du polymère (figure 3) et donc la microstructure des polymères amorphes en dépend aussi. Ce volume libre est la principale cause de l'existence d'un crochet de contrainte au niveau de la courbe contrainte-déformation.

1.2.2.2. Polymères semi-cristallins

Pour certains thermoplastiques, il peut y avoir une certaine régularité dans la disposition des atomes mais la cristallisation ne peut jamais être totale, d'où l'appellation polymère semi-cristallin. Lorsque les chaînes de macromolécules sont disposées les unes parallèles aux autres, alors la régularité de la structure moléculaire peut exister [8, 9].

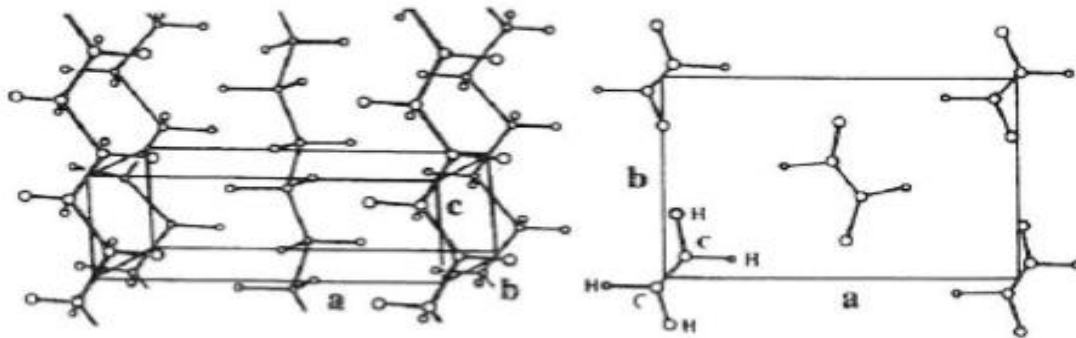


Figure 4: Schéma idéalisé de la structure cristalline orthorhombique du polyéthylène [10]

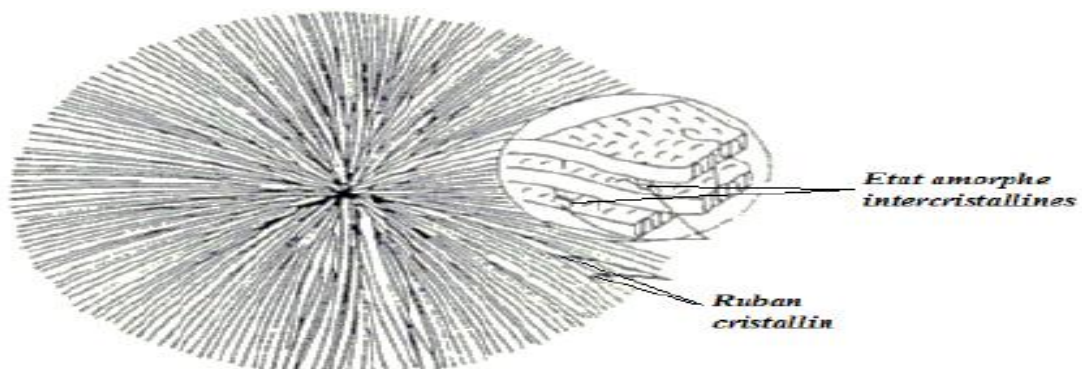


Figure 5: Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles le constituant [11]

L'assemblage de ces régularités forme alors une morphologie cristalline qui est essentiellement lamellaire. L'épaisseur des lamelles est souvent de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [12]. A une échelle un peu plus importante, ces lamelles cristallines et l'état amorphe dans les zones interlamellaires s'organisent en un arrangement polycristallin appelé sphérolites (Figure 5). La taille des sphérolites varie d'un micromètre à plusieurs dizaines de millimètres

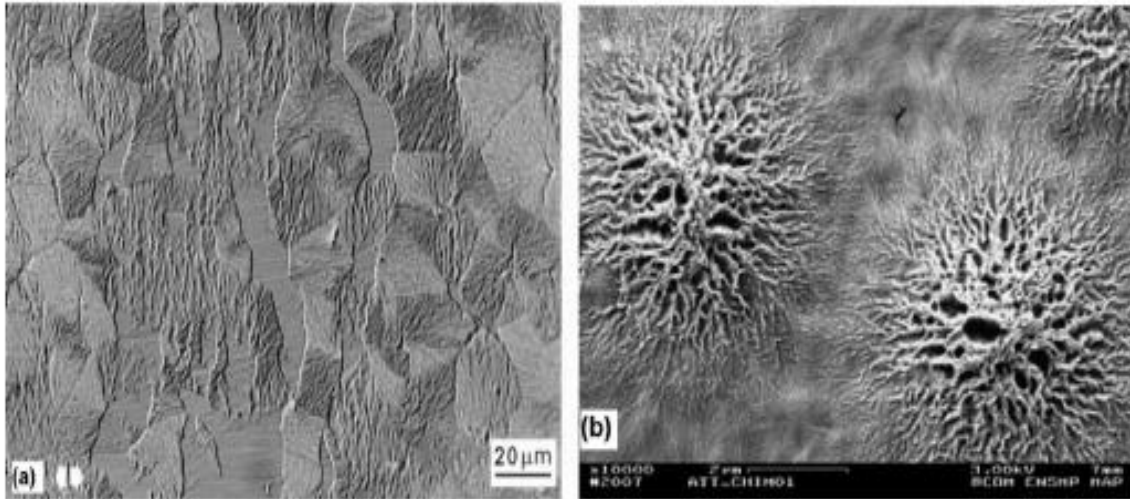


Figure 6: Image des sphérolites: (a) d'un Polyéthylène à haute densité observé au microscope électronique à transmission (MET) [13]- (b) d'un Polyamide 6 observé au microscope à balayage électronique (MEB,) [14]

1.3. Comportement mécanique et mécanismes de déformation des polymères thermoplastiques

Pour étudier le comportement mécanique d'un matériau, il est nécessaire de définir un domaine d'état dans lequel son comportement varie peu dans un certain domaine de température et dans les conditions d'usage. Sous le terme « état » se trouve la totalité de propriétés macroscopiques associées au matériau. Pour les matériaux polymères, on peut distinguer les états fondamentaux suivants, selon la température :

- (i) Etat vitreux ou état solide
- (ii) Etat caoutchoutique
- (iii) Etat fondu ou liquide

Entre ces domaines, il y a des zones de transitions qui sont la zone de transition vitreuse et la zone de fusion. La description du comportement des matériaux

polymères diffère selon le domaine d'état choisi. Dans le cadre de ce travail c'est l'état vitreux qui sera considéré.

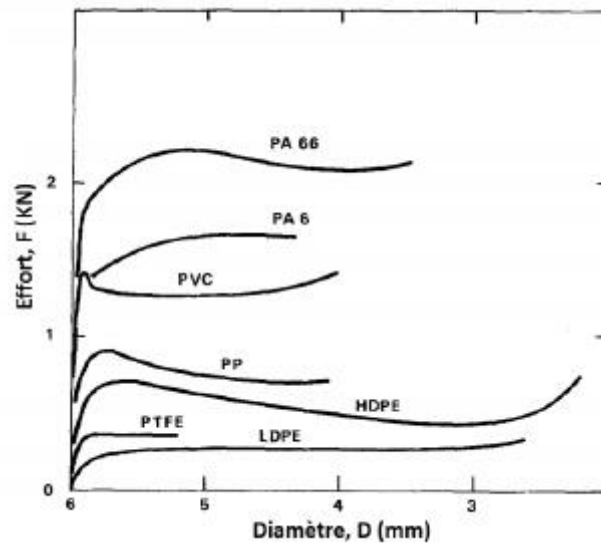


Figure 7: Courbe de l'effort en du diamètre de l'éprouvette sur des polymères (Polyamide 6,6 (PA66), Polyamide 6 (PA6), Polychlorure de Vinyle (PVC), Polypropylène (PP), Polyéthylène à haute densité (PEHD), Polytétrafluoroéthylène (PTFE), Polyéthylène à basse densité (LDPE)) à température ambiante [15].

L'état vitreux est obtenu après refroidissement des polymères. Dans cet état, les chaînes de macromolécules adoptent une certaine configuration comme nous l'avons évoqué dans la partie précédente et puisque la mobilité de chaque macromolécule lui est propre, le mécanisme de déformation de l'ensemble dépendra alors fortement de la structure du polymère, amorphe ou semi-cristallin. Toutefois, la réponse macroscopique des polymères thermoplastiques à l'état vitreux, vis-à-vis d'une sollicitation mécanique, est tout à fait semblable pour les cas amorphes et semi-cristallins: déformation viscoélastique suivie d'un durcissement structurale (Figure 7).

Pour des faibles niveaux de déformation, le polymère adopte un comportement viscoélastique qui est la somme d'une composante élastique instantanée liée à la distorsion des liaisons de Van-der-Walls et d'une composante retardée due à la relaxation de certaines conformations à haute énergie sous l'effet de réarrangements diffusionnels [5, 16, 17]. Pour des contraintes élevées, les liaisons ne tiennent plus et la déformation devient irréversible (figure 8).

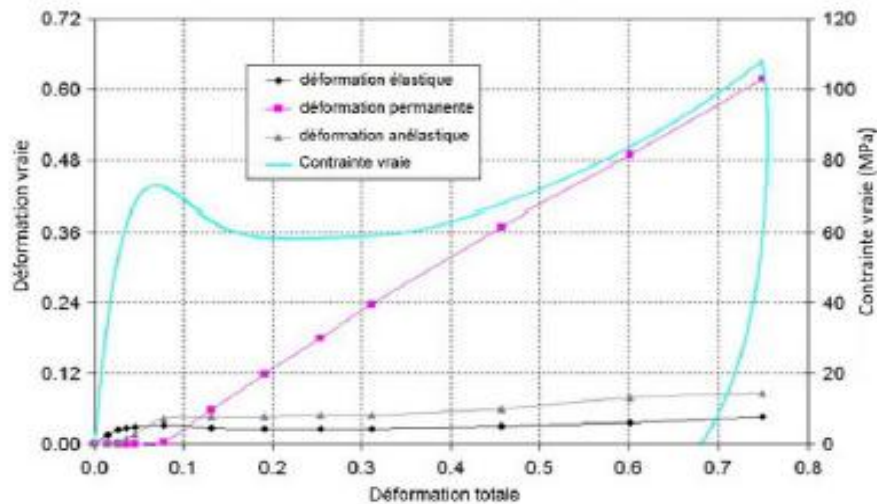


Figure 8: Composante de déformation dans un polymère à l'état vitreux, notamment dans un échantillon de polycarbonate sollicité en compression [18]

La plasticité se produit par cisaillement [19-22], un petit segment de macromolécule entouré par ses proches voisins subit un basculement qui accomode localement le cisaillement macroscopique [51]. Ainsi, c'est dans la partie anélastique que se trouve la différence entre mécanisme de déformation des polymères amorphes et semi-cristallins.

1.3.1. Particularités des thermoplastiques amorphes

Si le mécanisme de déformation élastique semble être commun pour les polymères amorphes et les polymères semi-cristallins, celui des déformations anélastiques et plastiques sont complètement différents à cause de la grande différence au niveau de leurs microstructures.

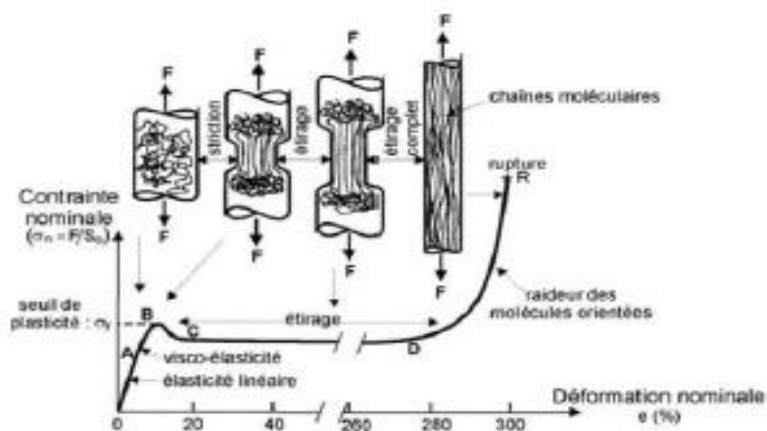


Figure 9: Représentation schématique du réarrangement moléculaire et mécanisme de déformation dans un polymère amorphe [23]

Quinson et **Al** [21] ont mis en évidence l'existence d'une déformation anélastique et plastique au cours d'un essai de compression à température ambiante sur trois polymères : le Polycarbonate (PC), du Polyméthylméthacrylate (PMMA) et du Polystyrène (PS).

1.3.1.1 Déformation anélastique

La composante anélastique est recouvrable au bout d'un certain temps. Des études ont aussi montré que cette déformation est aussi liée à l'énergie de déformation du matériau [24-27].

Elle dépend du type de polymère (Figure 9-a) et de la température (Figure 9-b).

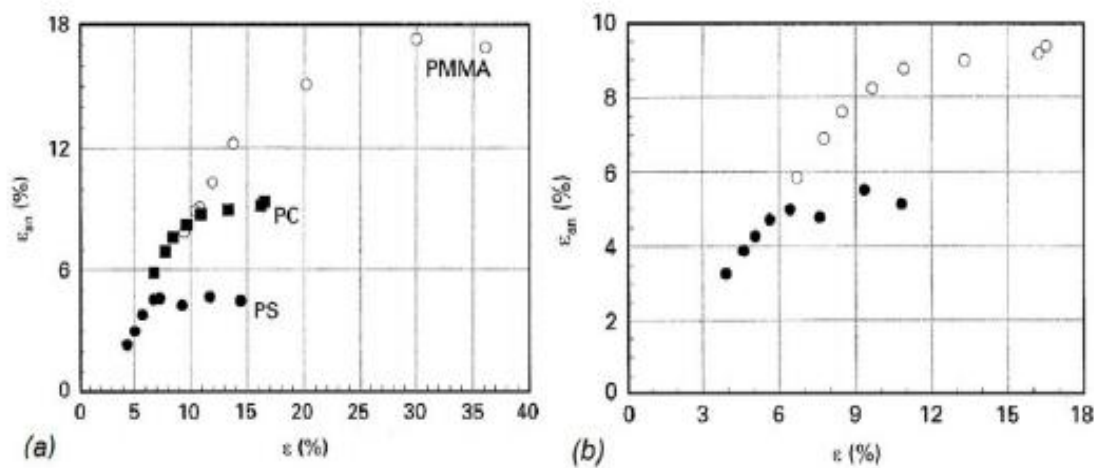


Figure 10: Courbe montrant la variation de la déformation inélastique lors d'un essai de compression: (a) pour le PC, le PMMA et le PS à température ambiante ($T = 20^\circ\text{C}$), (b) pour le PC à $T_1 = 20^\circ\text{C}$ (o) et $T_2 = 91^\circ\text{C}$ (•)[21]

Cette composante anélastique est associée à une forte mobilité des chaînes macromoléculaires, phénomène qui a été montré par G'sell et al. [20]. Comme la mobilité des chaînes dépend du volume libre dans la matière, la composante anélastique dépendra alors aussi de la densification du polymère [28]. Selon Struik [291], l'adoucissement au niveau de la courbe contrainte déformation vraie (voir la Figure 8 pour le Polycarbonate) est la signature macroscopique de l'existence de ces volumes libres dans le matériau. La Figure 10 illustre cette dépendance. Plus le matériau vieillit, plus il tend vers un état figé et plus le crochet est prononcé (Figure 10-a)

La forme de ce crochet dépend aussi de la vitesse de refroidissement du polymère (Figure 10-b).

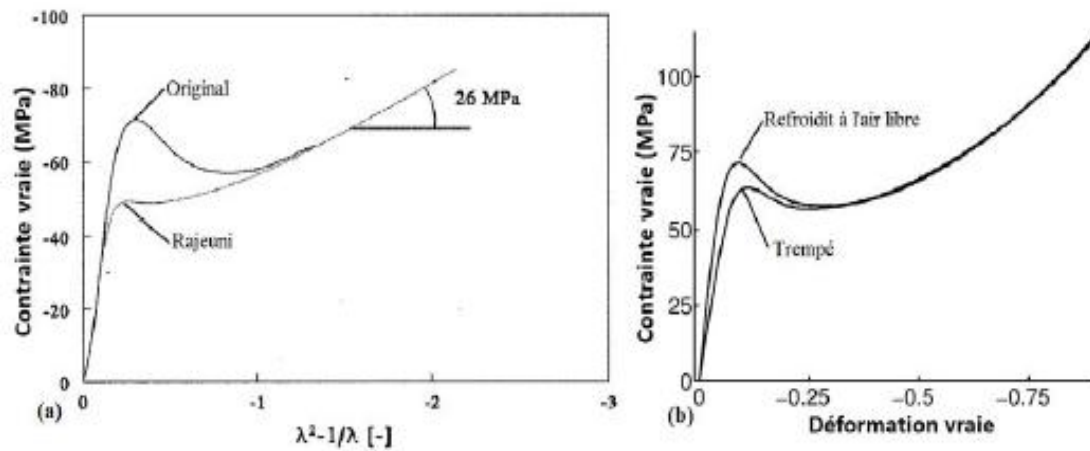


Figure 11: Influence des volumes vides sur le comportement macroscopique par compression du Polycarbonate: (a) mise en évidence de la dépendance au vieillissement du volume vide [30] — (b) mise en évidence de la dépendance à la vitesse de refroidissement du volume vide [31].

1.3.1.2. Déformation plastique

De nombreux scénarios ont été avancés pour interpréter le mécanisme de déformation plastique des polymères amorphes à l'état solide [27, 32-38]. Cette composante est toujours présente quelle que soit la température de l'essai ($T_{essai} < T_g$ OU $T_{essai} > T_g$), cependant elle disparaît après un traitement thermique à une température au-dessus de T_g [24, 261]. La déformation plastique est due à la réorientation des chaînes de macromolécules et non à la variation de volume [39].

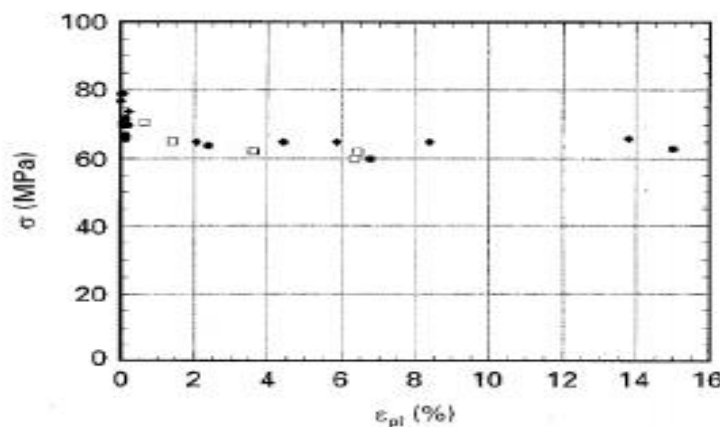


Figure 12: Contrainte vraie en fonction de la déformation plastique montrant l'influence de l'état microstructural de l'échantillon. Trois états microstructuraux sont considérés, états obtenus après traitement thermique en utilisant trois vitesses de refroidissement différentes [21].

Il a été montré par Quinson et al. [21] que la déformation plastique est indépendante de l'état microstructural du matériau contrairement à la déformation anélastique (Figure 12). Selon Arruda et al. [40], cette composante est due à l'orientation des chaînes de macromolécules et elle est différente selon la direction de sollicitation.

1.3.2. Particularités des thermoplastiques semi-cristallins

Pour mieux appréhender le mécanisme de déformation des polymères semi-cristallins, des études ont été effectuées à l'échelle du sphérolite. En 1965, Hay et al. [41] ont étudié la déformation en traction simple uniaxiale des sphérolites du polyéthylène à basse densité en microscopie optique à lumière polarisée. Ils ont conclu qu'au cours de la déformation, on assiste à une forte localisation de la déformation dans la zone équatoriale (zone perpendiculaire à l'axe de traction) et dans les diagonales du sphérolite, par contre dans la zone polaire (zone suivant l'axe de traction) les déformations sont presque absentes. Ils ont alors mis en évidence l'influence de l'orientation des lamelles sur l'activation des mécanismes locaux. Plus tard, Weynant [42] a effectué une étude similaire sur le poly (1-butène).

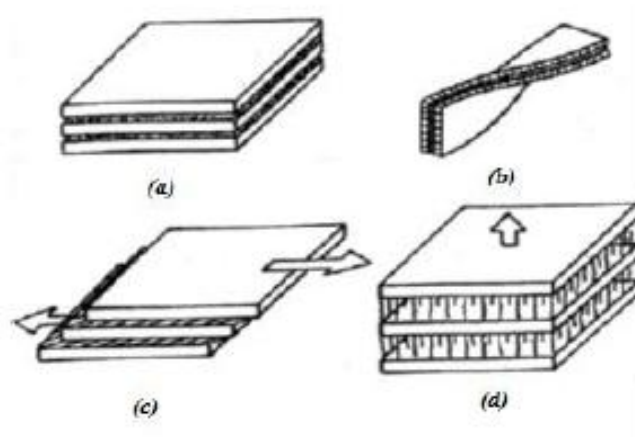


Figure 13 : Mécanisme de déformation des lamelles de cristallites: (a)- Etat non déformé, (b)- Cas de lamelles torsadées, (c)- Glissement interlamellaire et (d)- Séparation interlamellaire [43]

Il a constaté que la localisation s'amorce au niveau du coeur du sphérolite pour s'étendre aux zones équatoriales puis aux zones diagonales. Il a interprété ses observations par l'explication suivante :

Dans les zones équatoriales une forte localisation de la déformation dans les zones équatoriales par séparation interlamellaire et la flexion des lamelles, sous l'action des molécules liantes étirées, qui provoque un glissement cristallin

- Dans les zones diagonales : la déformation s'amorce depuis les zones équatoriales suivi d'un glissement interlamellaire
- Dans les zones polaires une fragmentation des lamelles pour accommoder la déformation.

1.3.3. Relation entre mécanisme de déformation microscopique et comportement mécanique macroscopique

Tout ce qui a été évoqué dans les sous-paragraphes précédents concerne les mécanismes microscopiques qui engendrent la déformation. L'assemblage de tous ces mécanismes montre la complexité du comportement des polymères vitreux à l'échelle macroscopique et la compréhension du lien entre phénomène microstructural et comportement macroscopique est une étape cruciale pour donner un sens physique à la modélisation du comportement du matériau. A défaut d'équipement sophistiqué pour une analyse microstructurale rigoureuse, le comportement mécanique macroscopique des polymères se lit à travers la courbe de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie. Les différents points particuliers de la courbe, tels que l'adoucissement et le durcissement sont des signatures macroscopiques des mécanismes de déformation au niveau de la microstructure.

Pour les polymères amorphes, il a été montré [44-46] que l'adoucissement de contrainte est fortement lié à la quantité de volume libre dans la matière et le durcissement structural dépend fortement de la direction de la sollicitation.

Pour ce qui est des polymères semi-cristallins, le mécanisme de déformation à l'échelle microstructurale est beaucoup plus compliqué et par conséquent il en est de même pour établir un lien entre évènement microstructural et réponse macroscopique du matériau. Néanmoins, quelques travaux [47, 48] ont proposé un scénario reliant déformation macroscopique et déformation microstructurale. Ces travaux ont permis de conclure que la transformation microstructurale est contrôlée par la déformation. Avant environ 2.5 % de déformation, le matériau se comporte comme un matériau pseudo-Hookien. Le processus de déformation est alors réversible et exothermique.

Aux alentours de ce taux de déformation débutent les glissements inter lamellaires associés à la déformation de la partie amorphe qui se déforme plus rapidement que la partie cristalline. Au-delà de 2.5%, la déformation résiduelle apparait et le processus devient fortement exothermique. C'est à partir de 60% de déformation qu'on assiste à une destruction partielle de la structure cristalline qui correspond au durcissement visible sur la courbe de la contrainte en fonction de la déformation.[48]8

1.4. Les paramètres influençant la déformation des polymères thermoplastiques

La réponse en déformation d'un polymère amorphe dépend fortement des conditions de sollicitations mais également de l'environnement et de son histoire thermomécanique.

La température est un paramètre très important conditionnant la réponse des polymères amorphes. La figure 14 illustre cette influence sur la réponse du PC. La réponse élastique varie en fonction de la température. En effet, à l'état vitreux (lorsque $T < T_g$), le module d'Young est de l'ordre de 10^3 MPa et varie peu. A partir de 150°C (c'est-à-dire au-dessus de T_g). Ce module chute fortement jusqu'à quelques MPa. La plasticité dépend aussi de cette température. La valeur de la limite élastique σ_y ainsi que la déformation associée ε_y , diminuent lorsque la température augmente. Sur la figure 14, la contrainte d'écoulement chute de 50 MPa lorsque la température augmente de 25°C à 135°C . L'adoucissement qui suit cette première plastification est également perturbé par la température puisqu'il disparaît après passage par la température de transition vitreuse. Le durcissement du matériau diminue également lorsque la température augmente.

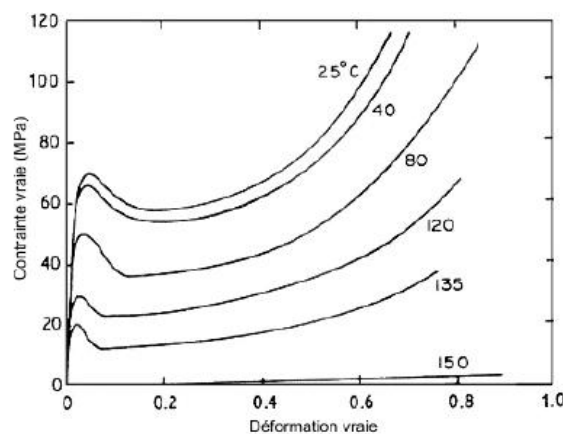


Figure 14 : Traction du PC à 10^{-4} s^{-1} et à différentes températures [49]

La vitesse de déformation est un paramètre qui joue également un rôle prépondérant dans la déformation des polymères. La figure 15 présente la déformation en traction du PC à température ambiante et à différentes vitesses de déformation. On peut constater que la réponse élastique ainsi que l'écrouissage ne dépendent pas de la vitesse de déformation. Seule la contrainte d'écoulement subit des variations : σ_y augmente à mesure que la vitesse de déformation croît. La déformation ε_y associée à cet écoulement plastique subit également une influence de la vitesse de déformation. Sur la figure 15, elle varie de 0.04 à 0.06 lorsque l'on passe de $5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-3} s^{-1} .

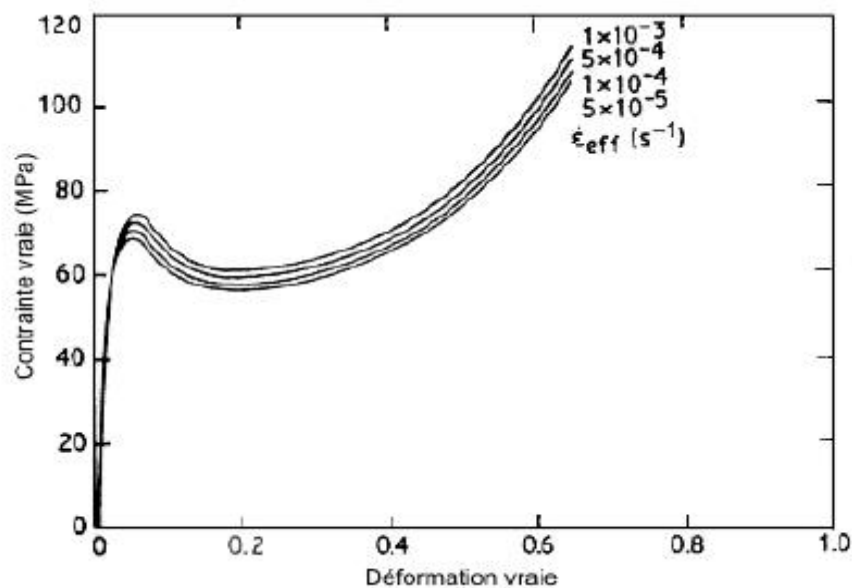


Figure 15 : Traction du PC à différentes vitesses de déformation et à température ambiante [49]

Dans certains cas, il est possible d'observer une influence de la vitesse de déformation et de la température sur le durcissement du matériau, son amplitude diminue due à l'auto-échauffement du matériau. Les essais effectués par Arruda et al. [50] (figure 16) indiquent qu'à des vitesses plus importantes (0.1 s^{-1}), l'adoucissement du PMMA est très important. Ils ont montré que ce fort adoucissement est la conséquence d'un échauffement de la matière qui, pour des vitesses importantes, n'a pas le temps d'être évacué et provoque une augmentation substantielle de la température de l'éprouvette (figure 16).

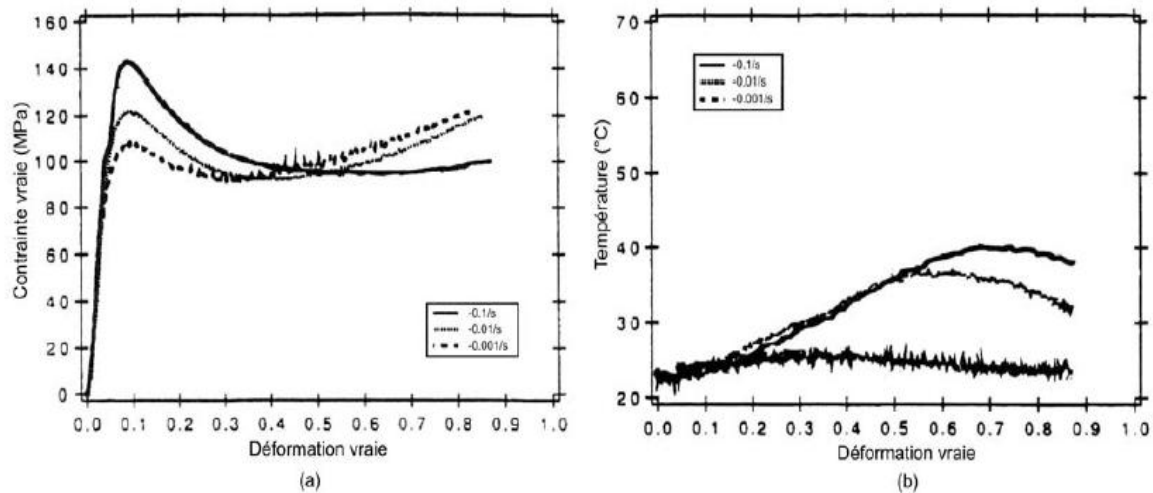


Figure 16: Essai de compression sur du PMMA à température ambiante initiale et à 10^1 , 10^2 et 10^3 s $^{-1}$ [50]:

(a) évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie, (b) évolution de la température du matériau en fonction de la déformation vraie

La pression hydrostatique est également un paramètre qui influence la limite élastique σ_y ainsi que sa déformation associée ε_y . Les essais sur du PC de Spitzig et al. [51] dont les courbes contrainte nominale - déformation nominale sont illustrées en figure 17 montrent l'influence de la pression hydrostatique en compression et traction uniaxiales. En traction, la pression hydrostatique augmente la limite élastique et sa valeur de déformation associée mais diminue l'amplitude de la chute de la contrainte nominale. En compression, l'allure de la courbe change avec également une augmentation de la limite élastique et une diminution, voire une disparition, de la décroissance de la contrainte nominale.

La déformation des polymères amorphes diffère aussi suivant le type de chargement que l'on effectue. Sur la figure 18 sont représentées les courbes contrainte vraie - déformation vraie d'essais de compressions uniaxiale et plane sur du PC à 0.01 s $^{-1}$ et à température ambiante [52]. En compression plane, la contrainte d'écoulement σ_y et le durcissement du matériau sont plus élevés qu'en compression uniaxiale.

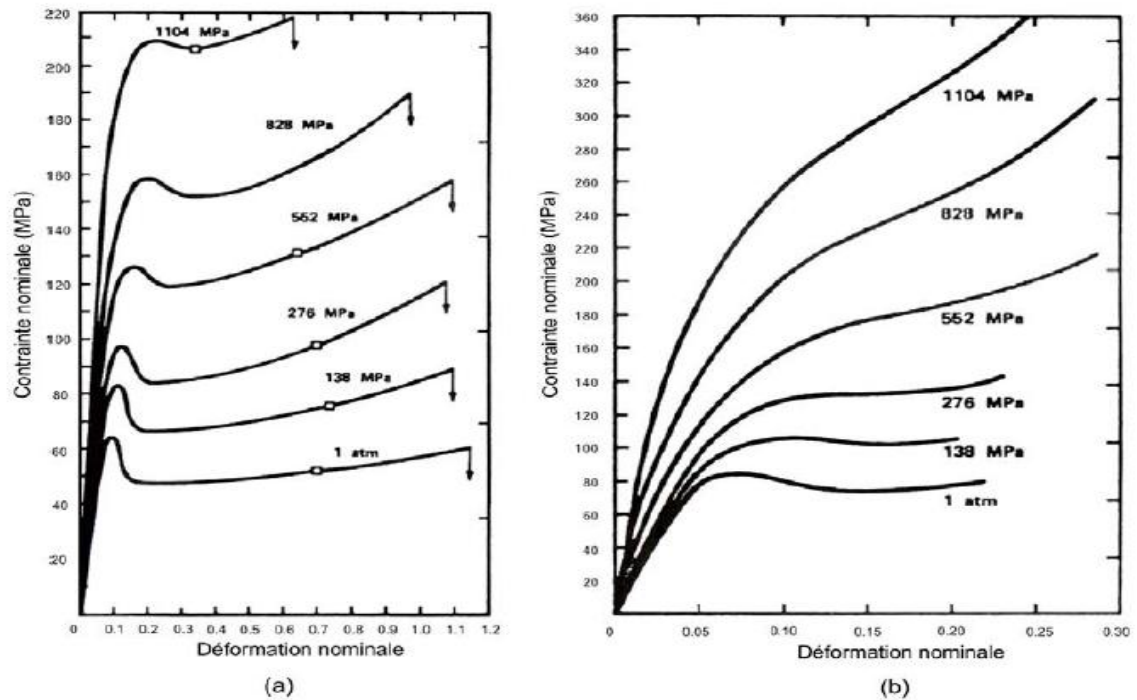


Figure 17 : Courbes contraintes nominales - déformations nominales d'essais (a) de compression et (b) de traction uniaxiales sur du PC à 25°C et à vitesse de déformation nominale de $\pm 7.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Effet de la pression hydrostatique [51]

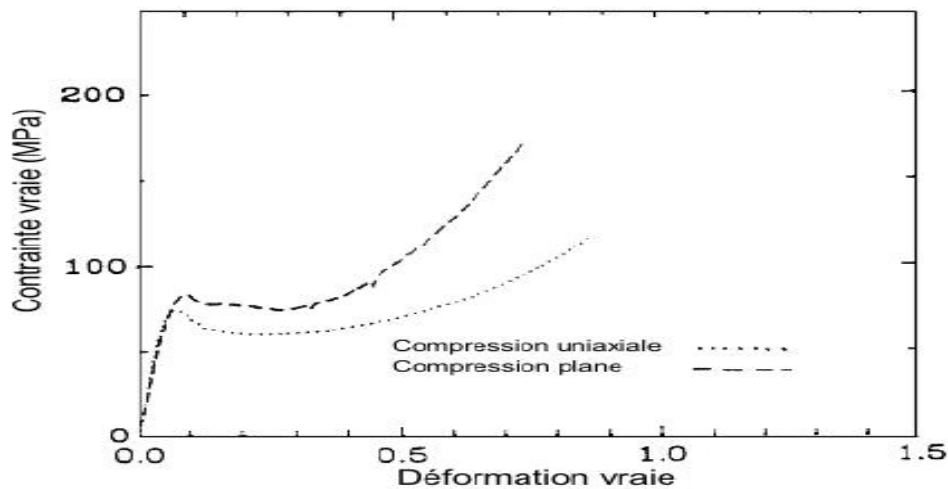


Figure 18 : Essais de compression uniaxiale et de compression plane sur du PC à température ambiante et à 0.01 s (Arruda et Boyce [53])

Lors d'essais de compression uniaxiale, traction uniaxiale et cisaillement simple sur du PMMA réticulé à l'état vitreux (figure 19) et à faible vitesse de déformation ($5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$), l'influence du chemin de déformation sur la contrainte d'écoulement et sur le durcissement est très nette. L'augmentation de la contrainte d'écoulement se fait dans le sens traction - cisaillement - compression alors que celle du durcissement se fait dans l'ordre compression - cisaillement - traction. Le chemin de déformation influence non seulement l'écoulement plastique mais également l'écrouissage du matériau.

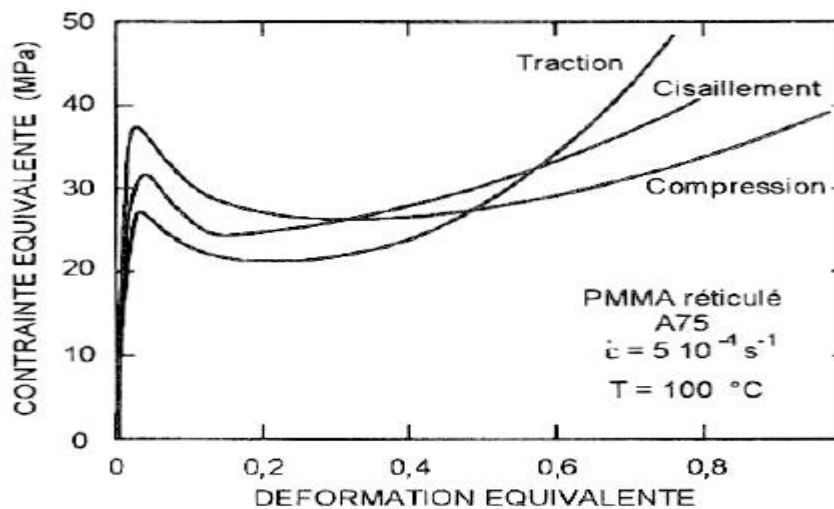


Figure 19. Comparaison des courbes de plasticité du PMMA réticulé à 100°C pour trois chemins de chargement [55]

Un phénomène qui a également été constaté est l'effet du traitement thermique sur la réponse en déformation des polymères amorphes. Plus généralement, on parle d'histoire thermomécanique du matériau. En effet, Hasan et Boyce [54] ont effectué des essais de compression uniaxiale sur du PS atactique (amorphe) à 23°C et à 10^{-3}s^{-1} . Les deux éprouvettes sont chauffées au-dessus de T_g , la première est ensuite refroidie lentement et la seconde subit une trempe. Les résultats de ces essais sont représentés sur la figure 20. La contrainte d'écoulement et l'adoucissement dépendent de l'histoire du matériau dans le cas du PS ayant subi une trempe, la contrainte d'écoulement et l'adoucissement sont plus faibles. Par contre, la réponse aux grandes déformations est ensuite identique dans les deux cas. Plus généralement, le matériau subit des vieillissements de différents types (physique, thermique, climatique) qui influent sur le

comportement à long terme des polymères et notamment sur leurs propriétés mécaniques.

D'autre part, pour changer les propriétés mécaniques d'un matériau, il est également possible d'appliquer des chargements cycliques sur ce matériau. L'écoulement plastique en sera modifié, comme on peut le constater sur la figure 21. Le premier cycle est composé d'une déformation du PC en cisaillement jusqu'à de grandes déformations (chemin ABCD) puis le chargement est inversé pour faire disparaître toute déformation dans le matériau (chemin DEFG). L'allure du second chargement (chemin GHI sur la figure 21) est totalement différente : la contrainte d'écoulement a chuté de moitié et l'adoucissement a disparu.

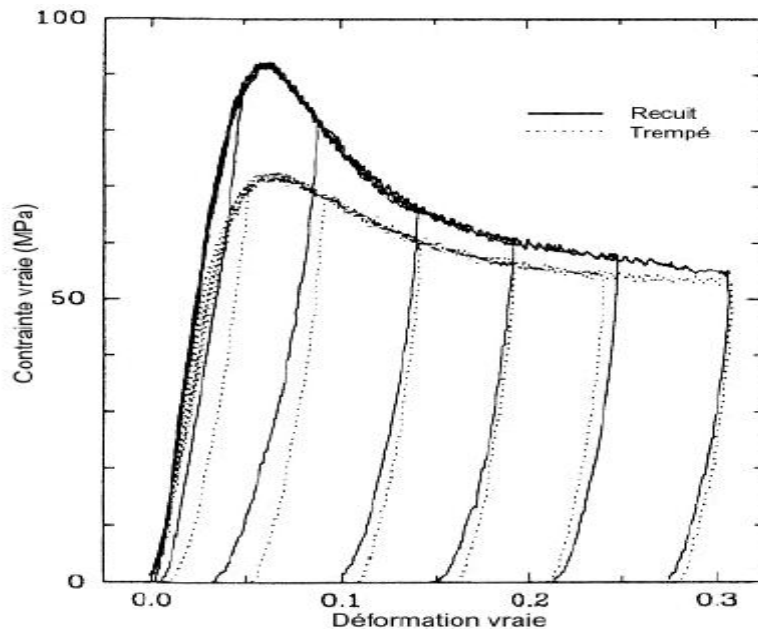


Figure 20 : Compression uniaxiale du PS à 23°C et à 10^{-3} s^{-1} [54]

1.5. Vieillessement d'un polymère

Plusieurs facteurs peuvent provoquer la dégradation d'un polymère. Toutefois, peu importe le déclencheur de cette dégradation, le premier phénomène mis en jeu est la rupture de liaison. Pour qu'il y ait rupture, il faut un apport d'énergie, Cette énergie peut être d'origine variée : thermique, mécanique, lumineuse, chimique... etc. [56]

1.5.1. Dégradation d'un polymère

La dépolymérisation d'un polymère débute par une phase d'amorçage. La scission primaire est habituellement d'origine photochimique ou thermique. Elle peut se produire à une extrémité comme elle peut se produire dans un endroit quelconque de la chaîne. La scission initiale se produit au niveau d'une zone d'affaiblissement du polymère, comme par exemple l'existence de liaisons faibles aux extrémités.

La dépolymérisation se poursuit par l'étape dite de dépropagation. On caractérise l'importance de cette étape par la longueur cinétique de chaîne en dépropagation. Ce facteur renseigne sur le nombre de monomères produits par la chaîne en cours de dépolymérisation. Enfin, l'étape de dépolymérisation s'achève par la terminaison. [56]

1.5.2. Vieillessement accéléré

Pour observer le comportement des matériaux à moyen ou long terme, un vieillissement accéléré est souvent utilisé. Ces méthodes classiquement employées permettent aussi de prédire la durée de vie d'un matériau. Pour ce faire, de hautes températures sont souvent utilisées, et les données recueillies sont extrapolées pour prédire le comportement des matériaux à des températures classiques d'utilisation[56].

1.5.3. Vieillessement du polycarbonate

L'application de contraintes environnementales (photochimique, thermique ou encore hydrolytique) sur un polymère, tel que le polycarbonate, se traduit par une perte de ses propriétés fonctionnelles.[56]

1.5.3.1. Photochimique

Le photovieillessement du polycarbonate à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 295\text{nm}$) a été étudié de façon approfondie durant les dernières décennies par de nombreux auteurs. Deux voies de dégradation ont été identifiées. La première fait intervenir un mécanisme de photochimie directe impliquant des réactions de réarrangement dites de « Photo-Fries ». Ces réactions conduisent principalement à la formation de dihydroxybenzophénone et de phénylsalicylate. La seconde met en jeu un

mécanisme d'oxydation radicalaire faisant intervenir des réactions de coupure des chaînes macromoléculaires et conduisant à la formation de produits d'oxydation.

- Irradiation à $\lambda > 295$ nm en absence d'oxygène

Le photovieillissement du polycarbonate à $\lambda > 295$ nm en absence d'oxygène se manifeste par un important jaunissement faisant intervenir des réarrangements de photo-Fries. Ces réarrangements ont été mis en évidence par Bellus et al. lors de l'irradiation à $\lambda > 254$ nm de solutions de polycarbonate (dans du chloroforme). Des travaux de recherche ont ensuite été menés afin d'identifier le mécanisme impliqué dans ce réarrangement. Le mécanisme de photo-Fries du PC (Figure 21) débute par une absorption directe de photons d'énergie suffisante par les chromophores carbonates.

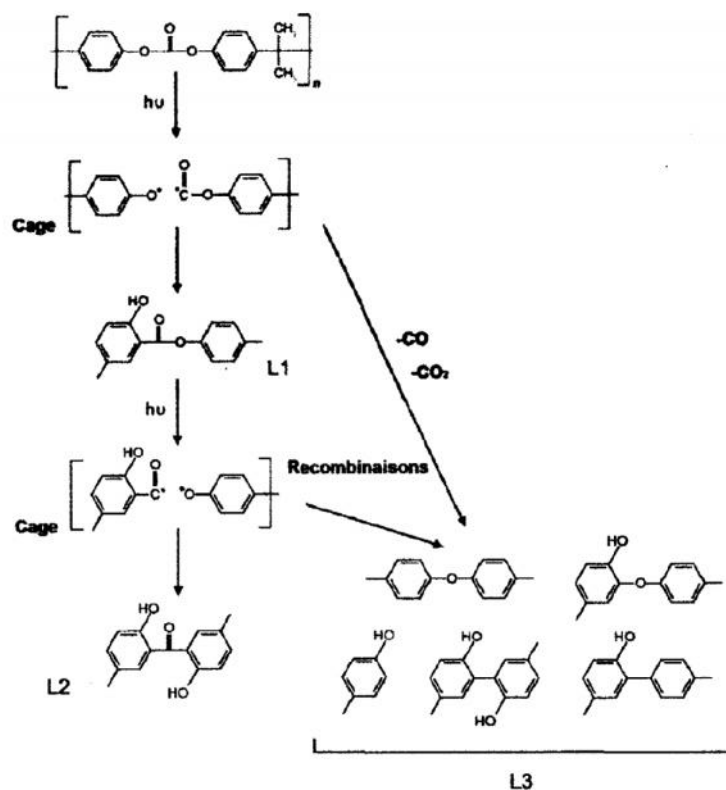


Figure 21 : Mécanisme de dégradation du polycarbonate en absence d'oxygène

Cette absorption induit une coupure d'une liaison $-(\text{CO})-\text{O}-$. Les deux radicaux formés se réarrangent ensuite lors d'une réaction en cage pour former une unité

phénylesalicylate (notée L1). L'absorption d'un autre photon conduit à la coupure de la deuxième liaison $-(CO)-O-$ du groupement carbonate initial, ce qui entraîne la formation de dihydroxybenzophénone (notée L2). Néanmoins, les radicaux formés durant ce processus peuvent également se «décarbonyler» ou se «décarboxyler» avant de se recombinaison. Ces réactions, qui conduisent à l'obtention d'un mélange de composés noté L3, sont en «compétition» avec les réactions donnant L1 et L2

Les composés L1 et L2 se caractérisent par une bande d'absorption à 320 nm et 355 nm respectivement. Les composés L3 présentent une large absorption autour de 300 nm avec un maximum situé à 284 nm.

Dans le cas du polycarbonate, les réactions de photo-Fries ont toujours lieu en présence d'oxygène (à $\lambda > 295$ nm) Néanmoins, nous pouvons considérer que, dans ces conditions, les réactions prédominantes ne sont plus les réactions de photo-Fries mais des réactions de photo-oxydation, Factor et al. et Rivaton ont proposé un mécanisme de photo-oxydation débutant par l'arrachage d'un atome d'hydrogène du groupement isopropyle (Figure 22).

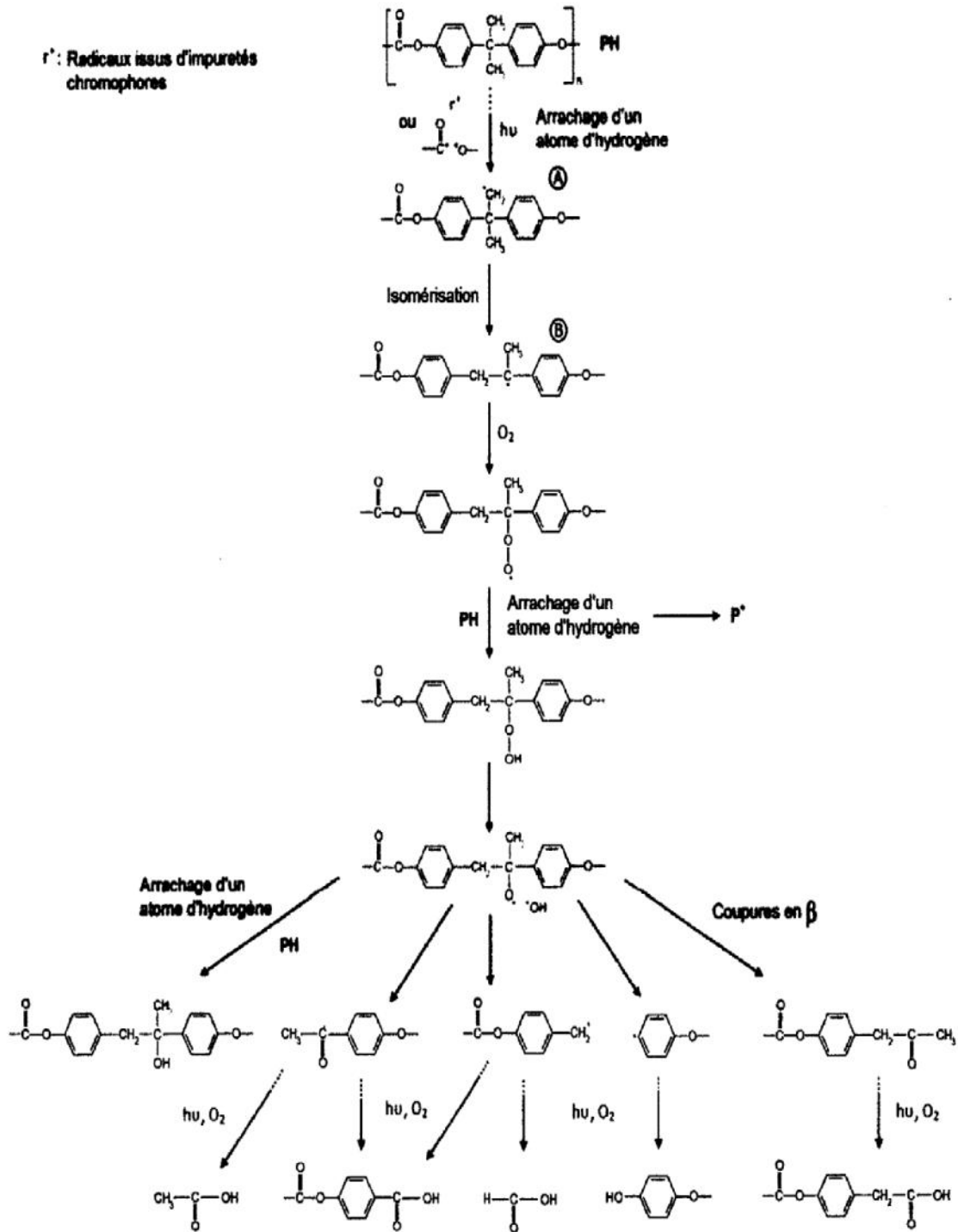


Figure 22. Mécanisme de photo-oxydation du polycarbonate

Puisque le polycarbonate absorbe les longueurs d'onde supérieures à 295 nm (polymère aromatique), il est en général admis que la réaction d'amorçage met en jeu la coupure homolytique de la liaison carbonate. Néanmoins, ce point est encore actuellement assez controversé. Le macroradical primaire s'isomérisé ensuite pour donner un radical tertiaire plus stable. La réaction de ce radical avec l'oxygène entraîne la formation d'un macroradical peroxy. Un hydroperoxyde est ensuite obtenu par l'arrachage d'un proton. Les hydroperoxydes sont des composés instables et peuvent se décomposer en radicaux alkoxy. Des coupures en position β de ces radicaux alkoxy conduisent à la formation de différents produits d'oxydation tels que des cétones, des acides carboxyliques ou encore des alcools.

D'autre part, un mécanisme d'oxydation des cycles aromatiques a également été proposé. Ces réactions conduisent, après ouverture des cycles aromatiques, à la formation d'anhydrides cycliques.

Des réactions de réticulation du polycarbonate en conditions de photo-oxydation ont également été mentionnées par certains auteurs. Adam et al. ont mis en évidence ce type de réactions lors d'irradiations à courtes longueurs d'onde ($\lambda < 250$ nm). Factor et al. remarqua la formation de fractions insolubles de polymère lors d'irradiations à $\lambda > 286$ nm. Une augmentation de la température de transition vitreuse de surface et des propriétés mécaniques a également été observée par Claudé et al. lors d'irradiations à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 295$ nm). Néanmoins, lorsque notre étude a débuté, aucun mécanisme de réticulation n'avait été proposé. [56]

1.5.3.2. Thermique

L'application d'une contrainte thermique sur un polymère peut conduire à un vieillissement thermo-oxydant à une thermo-décomposition ou à un vieillissement dit « physique ». D'une façon générale, le vieillissement thermo-oxydant des polymères suit un mécanisme radicalaire en chaînes similaire à celui de la photo-oxydation, c'est l'amorçage qui diffère (qui est thermique au lieu d'être photochimique). Sous l'effet de la température, des radicaux sont formés à partir de la décomposition thermique de structures thermolabiles. La formation puis la décomposition d'hydroperoxydes entraînent des coupures de chaînes et la formation de différents produits d'oxydation.

La thermodécomposition correspond à l'ensemble des réactions de dégradation (oxydation) intervenant à des températures élevées (de l'ordre de plusieurs centaines de degrés). Le vieillissement physique fait référence aux changements de propriétés des polymères survenant à température constante et sans l'application de contrainte extérieure. Ce vieillissement, dont la force motrice provient de l'état hors d'équilibre du polymère, peut impliquer différents phénomènes tels que des réarrangements macromoléculaires ou encore des changements de cristallinité. Il convient, en particulier, de faire la distinction entre le vieillissement dit de «relaxations structurales isotropes» et le vieillissement lié à des relaxations d'orientation.

Le premier type de vieillissement correspond à une réorganisation du système vers les conformations les plus stables (énergétiquement favorables). Le second type de vieillissement provient d'une relaxation des contraintes résiduelles liées au passé thermique du polymère. En effet, les procédés de mise en forme des polymères (tels que l'injection) induisent des contraintes internes provenant de l'orientation des macromolécules. Ces deux types de vieillissements sont gouvernés par la mobilité moléculaire aux températures supérieures à la transition secondaire du polymère.

Dans le cas du polycarbonate, des réactions de thermo-oxydation, entraînant la formation de cétones aliphatiques et aromatiques, ont été mises en évidence par Rivaton et al. lors d'un vieillissement à 170 °C en présence d'oxygène. Cependant, cette partie de l'étude bibliographique sera limitée au vieillissement thermique du polycarbonate à des températures inférieures à sa transition vitreuse ($T < T_g - 145$ °C) et supérieures à sa transition secondaire 3 ($T_B \approx -120$ °C). Dans ces conditions, le thermovieillissement du polycarbonate se traduit par un vieillissement physique à température ambiante, le polycarbonate subit, au cours du temps, des modifications de ses propriétés mécaniques et physico-chimiques conduisant à une perte de ductilité du polymère. Cette fragilisation du polycarbonate se traduit, en particulier, par une augmentation de la dureté et du module élastique. En mettant en œuvre des techniques analytiques telles que la dilatométrie, différents auteurs ont attribué ces évolutions à une « densification » du polycarbonate au cours du temps. Cette densification ne s'accompagne pas de modification de la transition vitreuse (ni en position, ni en

amplitude) et les spectres infrarouge (IR) ne présentent pas non plus d'évolutions significatives. Aucun changement de cristallinité n'a été détecté. C'est pourquoi, aucune théorie ne permet actuellement d'expliquer ces changements de propriétés du polymère à température ambiante.

Le vieillissement du polycarbonate à des températures de 120-125 °C (donc proches de sa transition vitreuse) a également fait l'objet de nombreuses études. Les études par spectrométrie infrarouge n'ont fait état d'aucune oxydation du polymère. Par contre, ce vieillissement conduit à une augmentation de la dureté et du module élastique, comme dans le cas du vieillissement à température ambiante. Une légère augmentation de la température de transition vitreuse a également été rapportée. Ces changements de propriétés mécaniques et physico-chimiques ont également été attribués à une densification du matériau qui correspond à une diminution des volumes libres. Il est important de noter que la répartition des volumes libres dans le polymère est inhomogène avant vieillissement. Autrement dit, il existe une distribution de tailles de volumes libres entre la surface du matériau et les couches plus profondes.

Cette hétérogénéité de taille de volumes libres expliquerait pourquoi des variations différentes des propriétés mécaniques entre la surface et l'intérieur du polymère ont été rapportées dans la littérature.

Différentes investigations ont été menées afin de comprendre l'origine de cette densification. Le polycarbonate peut se présenter sous la forme de deux isomères: cis-trans et trans-trans. La conformation trans-trans possède des bandes d'absorption IR caractéristiques à 1767 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} et 1252 cm^{-1} . La conformation cis-trans est caractérisée par des absorptions à 1785 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} et 1223 cm^{-1} (vibration C-O-C antisymétrique), ces deux conformations sont représentées en Figure 24.

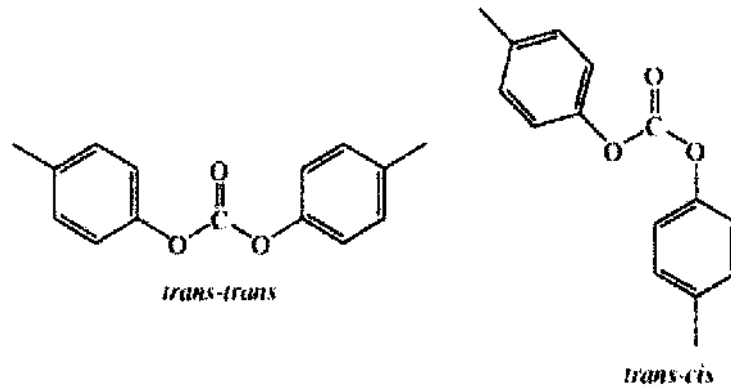


Figure 23. Conformations trans-trans et ci-trans d'un groupement diphenyle carbonate

Des études spectroscopiques conduites à 125 °C ont montré une augmentation de la population trans-trans, la conformation trans-trans est énergétiquement favorable et permet d'atteindre une compacité plus importante des chaînes de polymère, Cette augmentation de compacité, qui est cohérente avec la diminution des volumes libres, favorise également la création d'interactions électrostatiques entre les chaînes de polymère (Van der Waals...). Ces interactions conduisent à une diminution de l'énergie interne du polymère et donc à un changement d'enthalpie Cette modification est cohérente avec l'augmentation de l'amplitude de la transition vitreuse observée par de nombreux auteurs lors du vieillissement thermique du polycarbonate.

D'autre part, le vieillissement thermique du polycarbonate se traduit aussi par un élargissement de la distribution des masses molaires. Certains auteurs ont postulé que cette modification pouvait être liée à des réactions de post-polymérisation d'oligomères résiduels, à des coupures de chaînes ou encore à des phénomènes de réticulation. Toutes ces réactions pourraient affecter la distribution des volumes libres ainsi que l'énergie interne du polymère.

Enfin, il a été proposé que d'autres phénomènes tels que la libération de gaz à température élevée (typiquement 120 °C) pourrait modifier la compacité des chaînes du polycarbonate.[56]

1.5.3.3. Hydrolytique

L'hydrolyse de la fonction carbonate conduit à la formation de groupements phénoliques, qui se caractérisent par une absorption infrarouge à 3490cm^{-1} (mécanisme (1) de la Figure 25). Ces réactions d'hydrolyse impliquent des coupures de chaînes.

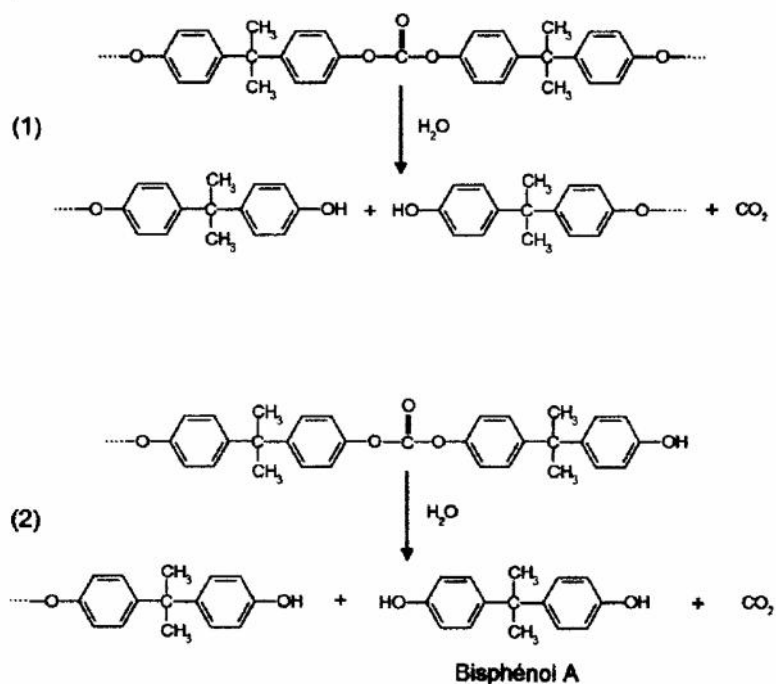


Figure 24 : Réaction d'hydrolyse du polycarbonate

L'hydrolyse d'une fonction carbonate de bout de chaîne conduit à la formation de bisphénol A (réaction (2) de la Figure 24). Depuis quelques années, cette molécule fait l'objet d'une attention soutenue en raison de son impact potentiel sur la santé. Des études récentes visaient à déterminer la quantité de bisphénol A émise par certains récipients en polycarbonate, et en particulier par les biberons.

L'hydrolyse du polycarbonate peut avoir lieu en milieu neutre, mais cette réaction est catalysée en milieux acides ou basiques. D'un point de vue cinétique, certains auteurs ont montré une « auto-accélération » de l'hydrolyse du polycarbonate. Pryde et al ont postulé que la coupure des liaisons carbonates de bout de chaînes serait favorisée par rapport aux autres fonctions carbonates. Ainsi, l'auto-accélération de la

réaction pourrait être expliquée par l'augmentation du nombre de fonctions de bout de chaînes provenant de l'hydrolyse. La réaction d'hydrolyse des fonctions carbonates entraîne des coupures de chaînes. Le vieillissement hydrolytique se traduit donc par une diminution de la masse molaire du polymère, qui conduit à une perte du caractère ductile du polycarbonate. Des modifications importantes des propriétés mécaniques ont été observées (réduction de l'élongation à la rupture...) ainsi que l'apparition de fissures.

En conclusion, le photo vieillissement du polycarbonate $\lambda > 295$ nm en présence d'oxygène conduit d'une part, à des réarrangements de photo-Fries provoqués par l'absorption directe de la lumière par les fonctions carbonates et d'autre part, à des réactions d'oxydation radicalaires en chaînes (photochimie indirecte). Le vieillissement thermique du PC à $T < T_g$ entraîne, quant à lui, un vieillissement physique se traduisant par une densification du polymère (diminution des volumes libres). Enfin, l'hydrolyse de la fonction carbonate est responsable de coupures de chaînes et de la formation de groupements phénoliques.[56]

1.6. Essai de caractérisation mécanique macroscopique des polymères solide

La simulation numérique, très utile actuellement pour le calcul de structure n'est qu'un « canot dans un tsunami » sans les essais de caractérisation mécanique qui permettent de déterminer les paramètres de la loi de comportement. Les essais mécaniques classiques sont souvent basés sur des principes similaires qui consistent à appliquer une sollicitation dans une direction (traction, compression, cisaillement), cependant ils se différencient par leur mode de chargement.

En première ligne il y a les chargements monotones. Les essais monotones permettent de déterminer le comportement du matériau à différents taux de déformation pouvant aller en grande déformation, dans différentes conditions de température et gammes de vitesses de déformation. Seule la détermination du module d'élasticité et du coefficient de Poisson des polymères par traction est normalisée. Elle est régie par la norme internationale ISO 527-1 et ASTM D 638 et consiste à trouver le coefficient directeur de la partie initiale de la courbe contrainte-déformation nominale.

Pour les calculs de structures plus rigoureux (dimensionnement avec la prise en compte de la déformation plastique dans les zones où il y a une concentration de contrainte), il revient alors à l'utilisateur de choisir l'essai de caractérisation convenable et de déterminer raisonnablement les paramètres rhéologiques du modèle de comportement choisi. L'essai de fluage aussi peut être classé dans cette catégorie. Outre les essais monotones, il existe d'autres types d'essais utilisés pour identifier les propriétés élastiques et viscoélastiques des polymères solides. [57]

1.7. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de voir les différentes classes de matériaux plastiques et de spécifier la classe des matériaux utilisés au cours de ce travail. Nous avons vu que les mécanismes de déformation des polymères thermoplastiques sont totalement différents selon la microstructure, amorphe ou semi-cristalline. En point commun, les polymères thermoplastiques sont constitués de macromolécules unidimensionnelles.

Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons de types de Van Der Waals. La déformation à l'échelle macroscopique est la résultante de la mobilité de ces chaînes de macromolécules qui est assurée par l'existence de vides dans la matière. Il a été vu que pour des faibles taux de déformation ce sont les liaisons de Van Der Waals qui se tordent et qui sont responsables de la déformation élastique du polymère. A plus forte déformation, la mobilité des molécules dans la phase amorphe est différente de la phase semi-cristalline (amorphe + cristalline). La signature macroscopique de ces mécanismes de déformation microstructurale est donc différente pour les deux types de thermoplastique. Malgré cette différence, l'allure générale de la courbe contrainte-déformation semble être similaire. Il a aussi été évoqué que le comportement de ces polymères thermoplastiques dépend de l'état rhéologique de la matière, pour notre cas nous avons choisi d'étudier les polymères thermoplastiques à l'état solide, et nous avons vu plusieurs paramètres qui influent sur leurs comportements.

Introduction :

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à présenter, dans un premier temps, le polymère étudié, nous allons ensuite présenter la méthode de préparation des éprouvettes et les conditions du vieillissement thermique auxquelles les échantillons sont soumis et nous allons finir par présenter les différentes techniques de caractérisation mécanique utilisée.

Ce chapitre est présenté en deux parties, la première partie comporte l'étude de l'effet de vieillissement thermique sur le comportement mécanique du polycarbonate et la deuxième partie porte sur l'effet de la température sur le comportement mécanique du même matériau.

2.1. Polymère étudié :

Le polycarbonate de bisphénol A (PC), le PC est principalement obtenu industriellement par polycondensation de bisphénol A et phosgène [58] comme indique en figure 25 ;

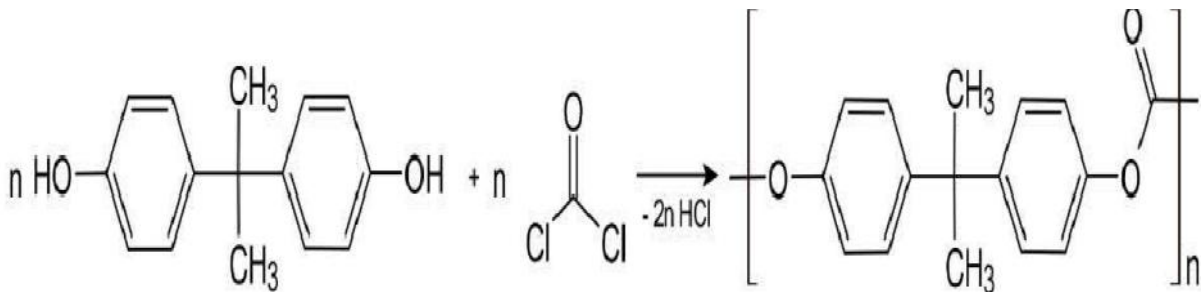


Figure 25: Synthèse de polycarbonate de bisphénol A

Cette réaction conduit à la formation d'un polymère amorphe, dont la température de transition vitreuse est d'environ 145°C [58]. Le PC présente d'excellentes propriétés de transparence [58,60], et son indice de réfraction à 703 nm est de $1,582$ [60]. Le polycarbonate est également un thermoplastique ductile doté de bonnes propriétés mécaniques (résistance à l'impact, élongation à la rupture...) [59].

Ce polymère est utilisé dans de nombreux secteurs d'activité tels que l'automobile, la construction ou encore l'électronique.

2.1.1. Caractéristiques physiques et mécaniques du PC :

Tableau 2.1: Caractéristiques de PC

E	μ		C_p	λ_{th}	
2300	864	0.37	1200	0.19 – 0.22	1200
MPa	MPa	-	J /K/ kg	W/m/K	Kg/m ³

E , μ et ν correspondent respectivement aux modules élastiques en traction, cisaillement et au coefficient de Poisson. La chaleur spécifique et la conductivité thermique sont notées C_p et λ_{th} . ρ représente la densité volumique du PC.

2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)

La figure 4 représente le spectre IRTF du matériau vierge qui met en évidence les bandes caractéristiques du PC au voisinage de 1200cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} et 3590 cm^{-1} , attribuées respectivement aux liaisons C-O, CH₃, C=C, CH, et au groupe hydroxyle

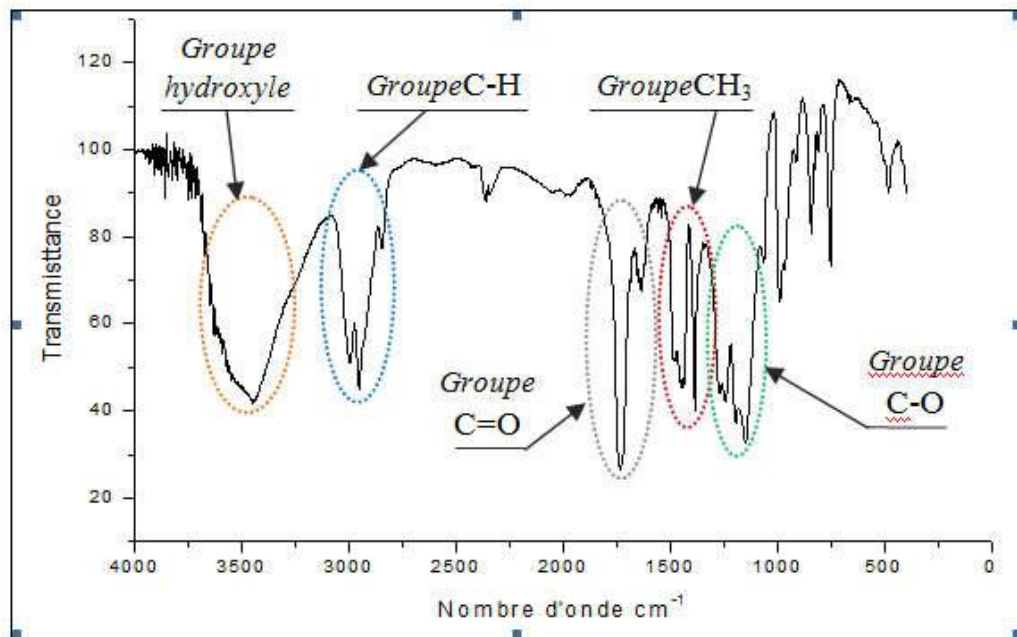


Figure26 : Spectre infrarouge du polycarbonate à l'état vierge

2.3. Les éprouvettes de polycarbonate

Le matériau étudié dans ce travail est le polycarbonate de Bisphénol A. Il se place dans la catégorie des thermoplastiques, dont la définition a été donnée dans le paragraphe précédent.

Tous nos essais de compression uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes cubiques d'arête 4.5 mm. Ces éprouvettes sont prélevées par découpage laser dans une plaque de polycarbonate de $2\text{m}\times 1\text{m}\times 4.5\text{mm}$ comme le montre la figure 27. Cette plaque, provenant de la société GE Plastics, est fabriquée par laminage à chaud. Ses caractéristiques physiques et mécaniques sont résumées dans le tableau 2.1.

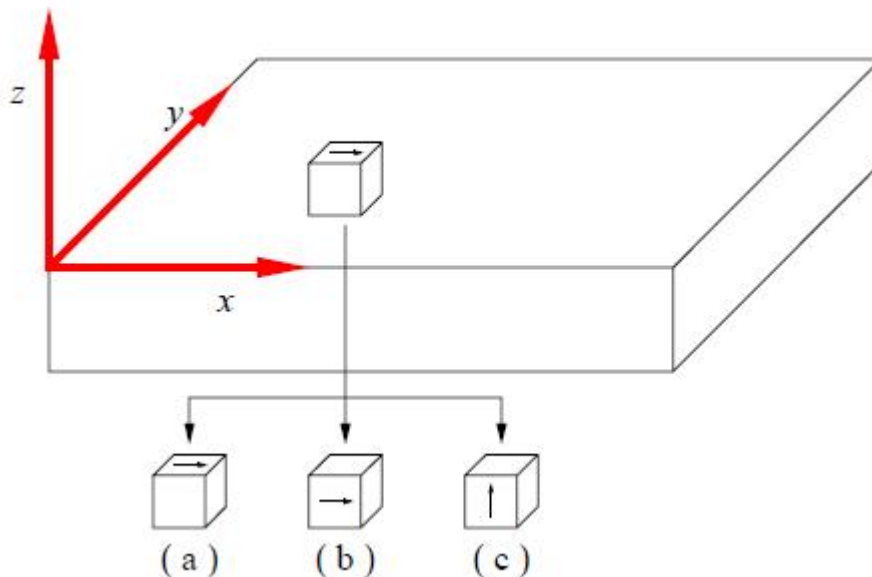


Figure 27: Représentation de l'obtention des éprouvettes de PC

Les axes x , y et z représentent respectivement les directions de laminage, transversal et normal. Les éprouvettes sont prélevées dans un seul sens (dans la direction du laminage).

2.3.1. Géométrie de l'éprouvette de compression

Les éprouvettes doivent avoir la forme d'un prisme droit, d'un cylindre ou d'un tube. Leurs dimensions doivent être telles que leur déformation reste inférieure à la

déformation critique de flambage. On a choisit d'utiliser des éprouvettes prismatiques dont la géométrie répond aux spécifications de la norme NF EN ISO 604.

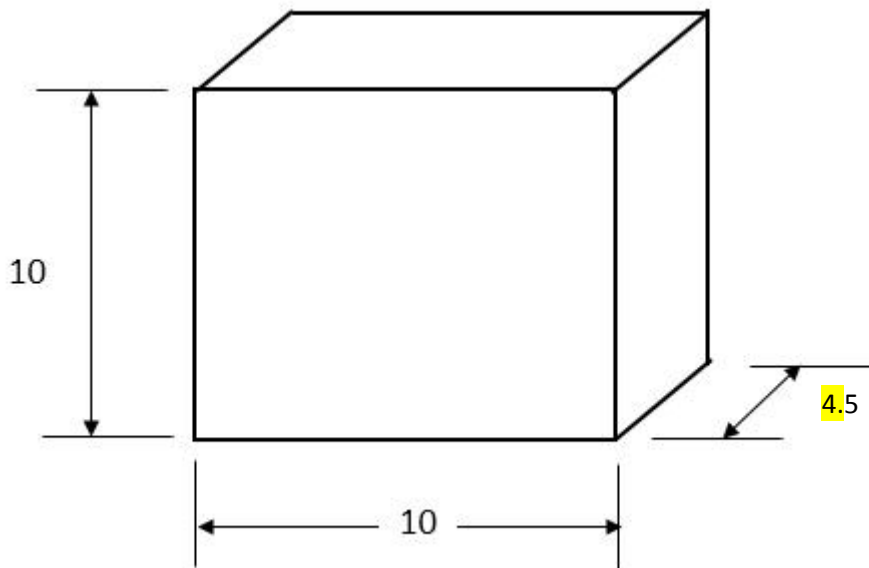


Figure 28: Géométrie des éprouvettes de compression [61]

2.4. Méthode de vieillissement accéléré

Pour réaliser un vieillissement thermique, nous avons utilisé une étuve de type MEMMERT, l'étuve est une enceinte chauffants fonctionnant dans la majorité des cas, sous atmosphère contrôlée et permettant d'effectuer des traitements thermiques à température régulée. La température maximum de notre étuve est de l'ordre de 250 °C.

Les étuves sont généralement équipées de chauffages électriques. Elles sont pourvues d'un système de ventilation afin de rendre la température la plus homogène possible.

Dans notre cas, nous avons déposé les échantillons dans l'étuve avec une distance d'au moins 4 cm les uns par rapport aux autres et par rapport aux parois du four. Les températures du programme de vieillissement de 40,80,140°C ont été sélectionnées en tenant compte de la température de transition vitreuse de notre matériau ($T_g=150^\circ\text{C}$).

Les caractéristiques du traitement sont les suivantes :

1. La vitesse de chauffage est de l'ordre de $2^\circ/\text{min}$

2. Le maintien des différents échantillons pendant la durées de (72h) pour des différentes températures (40°C, 80°C et 140°C°).
3. Un refroidissement à l'air



Figure29: Etuve de type MEMMERT

2.4.1. Méthode à facteur d'accélération

Cette approche est résumée par la figure 30 à x heures de vieillissement accéléré correspondent $F_a \cdot x$ heures de vieillissement naturel, F_a étant le facteur d'accélération .

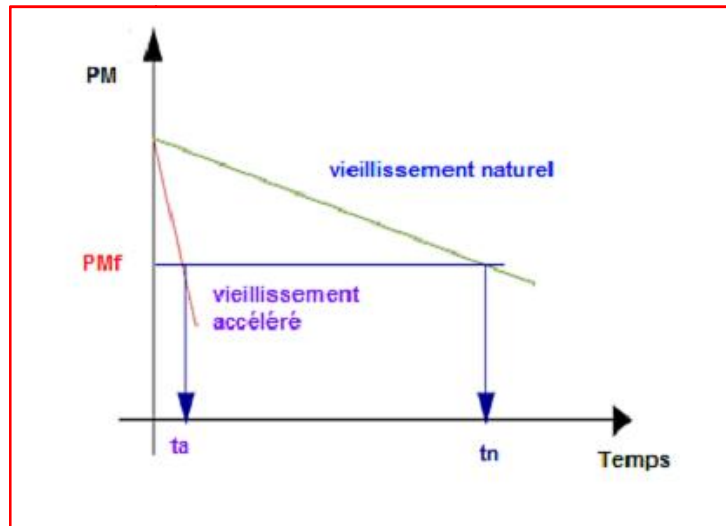


Figure30: Principe de la prédiction de la durée de vie par une méthode à facteur d'accélération

L'hypothèse principale de cette approche est la suivante; si les conditions de vieillissement accéléré sont convenablement choisies, alors les courbes cinétiques de vieillissement accéléré et naturel sont homothétiques, et on peut définir un facteur d'accélération F_a caractéristique des conditions de vieillissement accéléré choisies, telles que les durées de vie en vieillissement naturel (T_n) et accéléré (T_a), liées par une relation de proportionnalité.

$$T_n = F_a \cdot T_a$$

Avantage d'utiliser le vieillissement accéléré :

- Prévoir le comportement à long terme.
- Délai de réalisation relativement courte.
- Déterminer les mécanismes responsables de la dégradation.
- Estimer les cinétiques d'évolution de comportement en utilisant les modèles adaptés.

2.5. Essai de compression

Des dispositifs inverseurs où des plateaux peuvent être montés sur les machines de traction pour solliciter une éprouvette en compression, afin de déterminer des

caractéristiques telles que module de compression, contraintes et déformations relatives aux points singuliers (seuils d'écoulement, rupture) ou conventionnels, ces derniers étant définis de la même manière qu'en traction [61].

2.5.1. Dispositif d'essai

Les essais de compression ont été effectués sur une machine de traction / compression de type **Ibertest** modèle UIB-100/W dont la capacité maximale de charge est de 100 kN. C'est cette capacité maximale de la machine qui a imposé les dimensions des éprouvettes de compression.

Elle permet d'effectuer des essais dans une gamme de vitesses de déplacement comprises entre 0.001 et 500 mm/min. Elle est reliée à un ordinateur autorisant le lancement des essais et l'acquisition des données par le logiciel d'interface de la machine appelé (TestXpert..). Ce logiciel permet le pilotage d'essais à la vitesse de déformation imposée ou à vitesse de charge imposée ainsi que la programmation de cycles complexes.

C'est le mode de pilotage en vitesse de déformation nominale imposée qui a été utilisé pour nos essais pendant la phase de chargement.

La décharge a été pilotée en vitesse de force imposée. L'éprouvette est placée au centre du plateau inférieur de compression.

Ce plateau reste fixe pendant l'essai. Le déplacement du plateau supérieur est contrôlé par le logiciel (TestXpert ...). C'est dans ce logiciel que l'on a défini au préalable les différentes étapes des essais et que l'on récupère aussi le déplacement de la traverse et l'effort associé avec une fréquence d'acquisition préprogrammée.

Les essais de compression sont réalisés dans les conditions suivantes : (vitesse=2 mm/mn, Température ambiante)



Figure 31: Dispositif de l'essai de compression uniaxiale.

2.6. Méthodes de dépouillement des résultats

A partir de ces acquisitions, il nous est possible de tracer dans un premier temps la courbe force - déplacement. Ensuite, nous cherchons à obtenir l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie. Pour ce faire, l'hypothèse de conservation de volume est utilisée. La contrainte vraie est égale au rapport F / S_c où F (en N) est l'effort mesuré par la cellule de charge et S_c (en mm^2) est la section courante perpendiculaire à l'axe de compression (figure 32). L'hypothèse de la conservation du volume V pendant l'essai nous indique que :

$$V = S_c \cdot l = S_0 \cdot l_0 \quad (2.1)$$

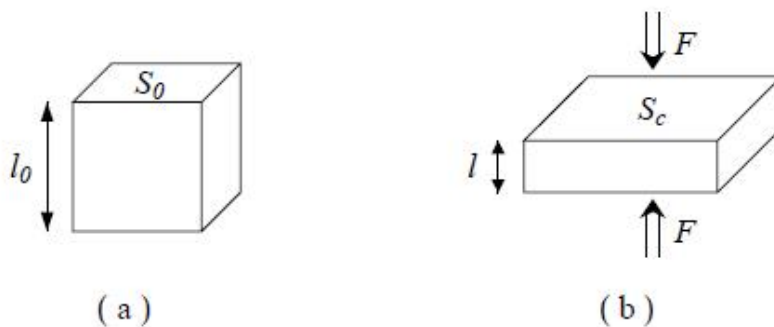


Figure 32: Dimensions de l'éprouvette.

(a) avant un essai, (b) soumise à un essai de compression uniaxiale avec l et l_0 respectivement les longueurs courante et initiale de l'éprouvette et S_0 sa section initiale représentées à la figure 32. D'où la valeur de la section courante S_c est :

$$S_c = \frac{S_0 \cdot l_0}{l} \quad (2.2)$$

La longueur courante l est obtenue par $l = l_0 - u$, u désignant le déplacement enregistré lors de l'essai. Ceci permet de calculer la contrainte vraie :

$$\sigma = \frac{F \cdot l}{l_0 \cdot S_0} = \frac{F \cdot l}{V_0} \quad (2.3)$$

Avec V_0 le volume initial du cube.

La déformation vraie est la déformation logarithmique définie de la manière suivante:

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{l}{l_0} \right) \quad (2.4)$$

Les relations permettant de passer des grandeurs vraies aux grandeurs nominales s'écrivent telle que, l'hypothèse d'une déformation sans variation de volume :

$$\sigma_v = \sigma_n (1 + \varepsilon_n)$$

$$\varepsilon_v = \ln (1 + \varepsilon_n)$$

2.7. Influence de la température sur le comportement mécanique de PC

Dans cette partie nous allons étudier l'effet de la température sur le comportement mécanique de notre matériau par des essais de traction à différentes températures, présenter le dispositif mis en place pour chauffer nos éprouvettes ainsi que la méthode de dépouillement des résultats

2.8. Essai de traction :

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est certainement l'essai le plus fondamental. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que la limite élastique, la résistance à la rupture, l'allongement après rupture et le coefficient de striction. 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 des 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.[61]

2.9. Matériau et Préparation des éprouvettes

L'essai de traction est exécuté sur des éprouvettes prismatiques prolongées de part et d'autre par des têtes d'attache de forme appropriée pour la fixation.

Le même matériau est utilisé pour le découpage des éprouvettes de traction et de compression.

La géométrie des éprouvettes spécifiée dans la norme **NF EN ISO 527**, est illustrée en Fig 33, ces dernières ont été réalisées par découpeuse Laser, à partir de feuille de PC. [61]

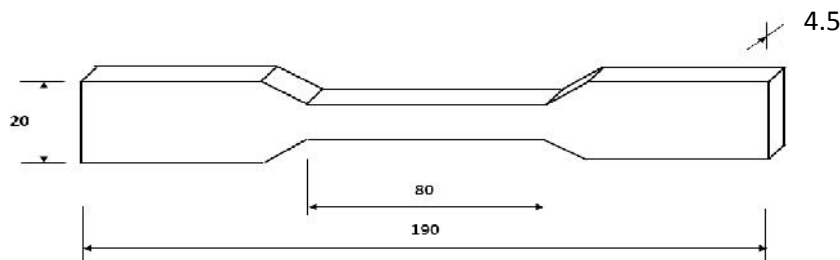


Figure 33: Géométrie des éprouvettes de traction [61]

Pour chauffer notre éprouvette nous avons mis un dispositif de chauffage adéquat (figure 34) où la température est repérée, à son contact, par un thermocouple, la sonde de température NiCrNi Livrée avec câble de raccordement et connecteur mâle. Plage de mesure: $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.10. Description de la cellule chauffante

Conçue et mise au point par le laboratoire de mécanique de l'université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, la cellule chauffante est composée d'une résistance chauffante qui produit de la chaleur, de brique réfractaire et fibres d'alumine qui assure une diffusion homogène de la chaleur le long de la partie utile des éprouvettes de traction, un corps métallique, un thermocouple intégré et relié à un capteur et un régulateur de température, d'un transformateur, écran d'affichage et boutons de réglage.

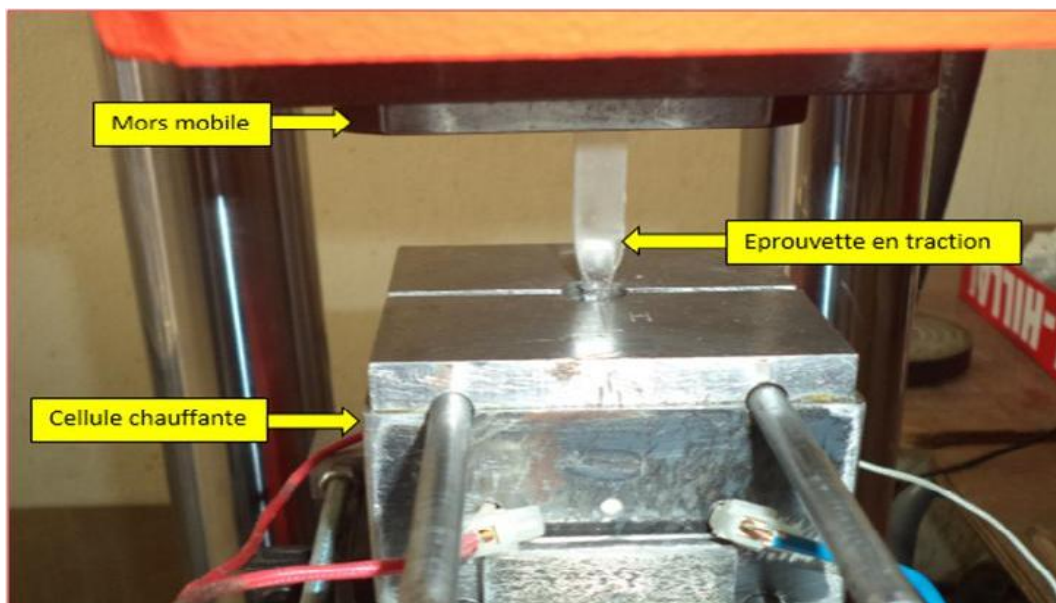


Figure 34: Cellule chauffante adaptée pour la machine de traction

2.10.1. Etalonnage de la cellule chauffante

Toutes les sources de température présentent des instabilités et des gradients. Ceux-ci se traduisent par des erreurs d'étalonnage et des incertitudes. Pour minimiser ces effets, la cellule a dû être étalonnée plusieurs fois, selon le montage illustré sur la figure ci-dessous.

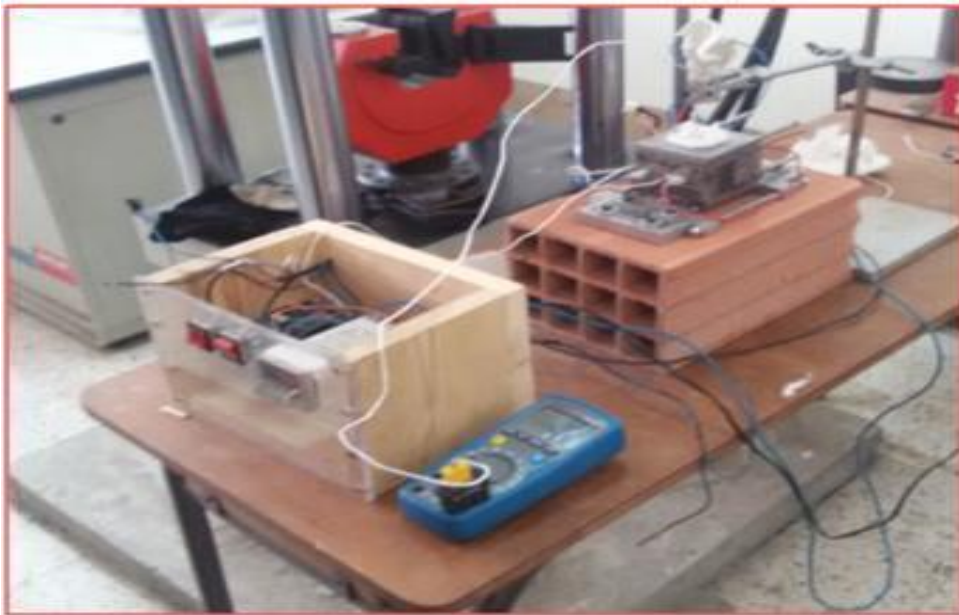


Figure 35 : Etalonnage de la cellule chauffante.

Nous avons pour cela utilisé un multimètre muni d'un thermocouple que nous avons positionné au cœur de la cellule, dans le but de reproduire les conditions d'essai final. La manipulation s'est faite sur une plage allant de la température 60 à 200°C, à travers des paliers de température de 5°C.

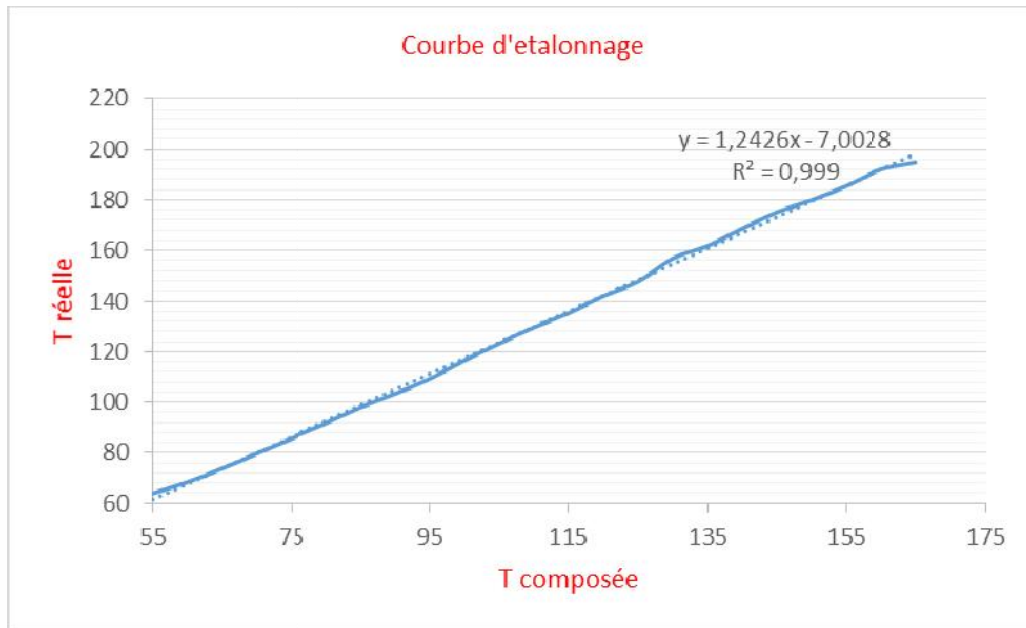


Figure 36: Courbe d'étalonnage de la cellule chauffante.

2.11. Etapes de l'essai

La méthode de traction à différentes températures nécessite les étapes suivantes:

- Introduire les données relatives de l'éprouvette à tester dont : la surface S_0 longueur initiale L_0 , sa forme (prismatique dans notre étude).
- Placer l'éprouvette dans la cellule chauffante.

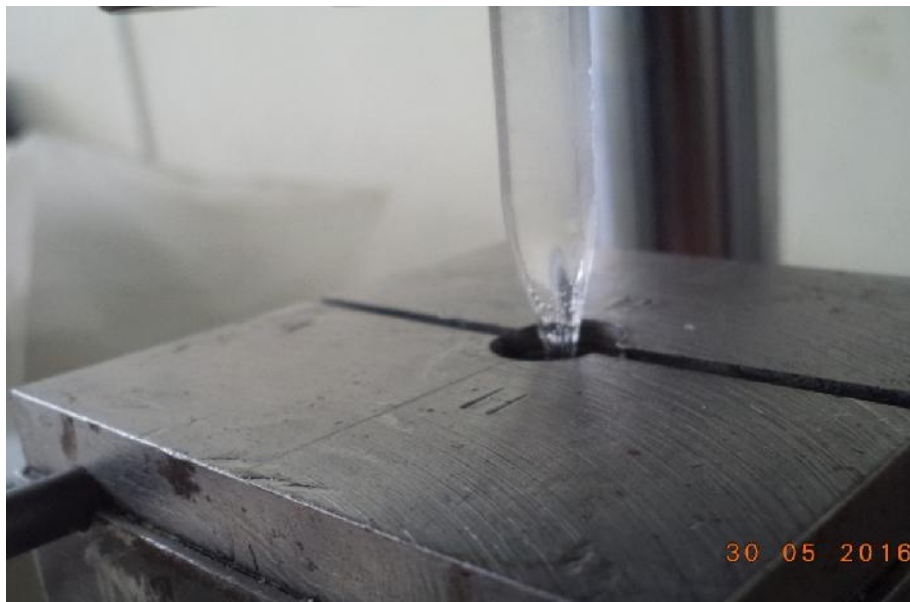


Figure 37: Epreuve pour la traction dans la cellule chauffante.

- Placer la cellule chauffante entre les mors de la machine de traction.

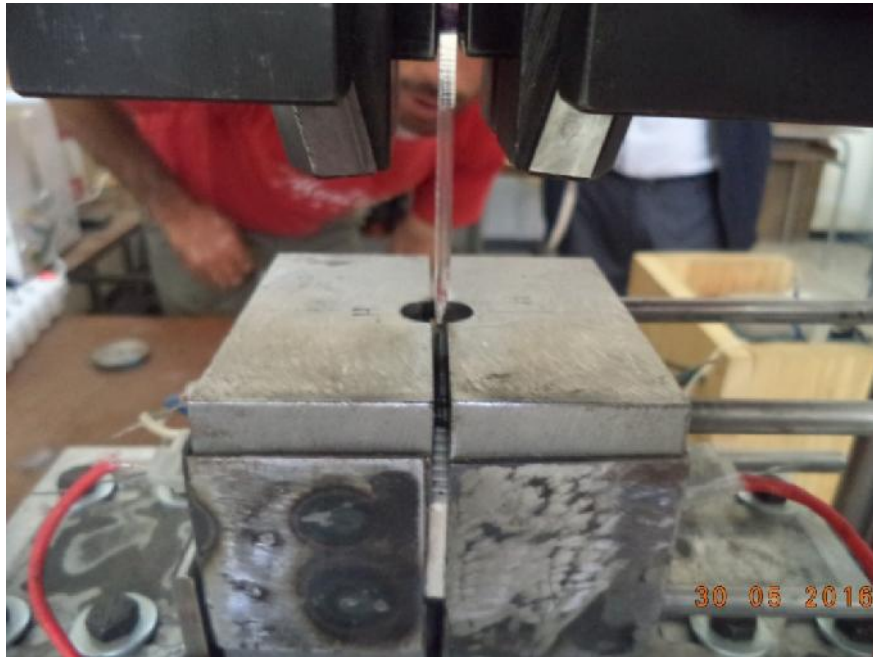


Figure38: Cellule chauffante adapté sur la machine de traction.

- Introduire les conditions de l'expérience (température pour laquelle nous allons tester notre matériau, la vitesse de déformation).
- Démarrage de la machine de traction et la courbe s'affiche progressivement

2.12. Méthode de dépouillement des résultats

Les courbes (force F –allongement L) fournies par la machine peuvent être transformées en courbes (contraintes –allongements relatifs) en se rapportant à la section initiale S_0 et à la longueur de référence L_0 de l'éprouvette avant essai. Par la suite ces dernières peuvent se transformer en courbes (contraintes –allongements) vraies, c'est-à-dire en se rapportant à la section instantanée $S(t)$.

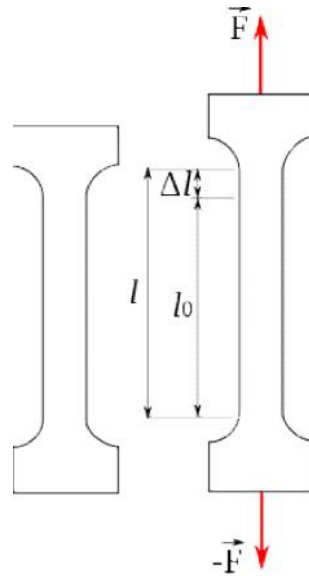


Figure 39: Déformation de l'éprouvette sous charge.

La contrainte associée à la force F est définie par :

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

Avec S la section de l'éprouvette. Cette grandeur est à distinguer de la contrainte nominale (ou conventionnelle) liée à la structure. La contrainte nominale est le rapport entre la force et la surface initiale de l'échantillon S_0 :

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0}$$

La déformation ε_v dite déformation vraie, est égale au cumul des déformations élémentaires soit :

$$\varepsilon_v = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0}$$

Cette grandeur ε_v est à distinguer de la déformation nominale ε_n liée à la structure.

La déformation nominale (ou allongement relatif) est le rapport entre l'allongement Δl et la longueur initiale l_0 :

$$\varepsilon_n = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}$$

l_0 Désigne la longueur initiale de l'éprouvette (il s'agit de la longueur entre congés raccordant le corps de l'éprouvette à ses têtes). On peut aussi bien considérer une longueur de base repérée initialement sur le corps de cette éprouvette. l_0 Est également appelée longueur utile de l'éprouvette, longueur mesurée par l'extensomètre.

Les relations permettant de passer des grandeurs vraies aux grandeurs nominales s'écrivent telle que, l'hypothèse d'une déformation sans variation de volume :

$$\sigma_v = \sigma_n (1 + \varepsilon_n)$$

$$\varepsilon_v = \ln (1 + \varepsilon_n)$$

- **Détermination du module d'Young**

Le module est déterminé d'après la norme **ISO 527-593** se référant au paragraphe **4.6** de la norme **ISO 527-1-94** ; celui-ci doit être déterminé pour une déformation de l'éprouvette comprise entre **1 = 0,0005** et **2 = 0,0025**, comme le montre la courbe de traction présentée sur la figure.

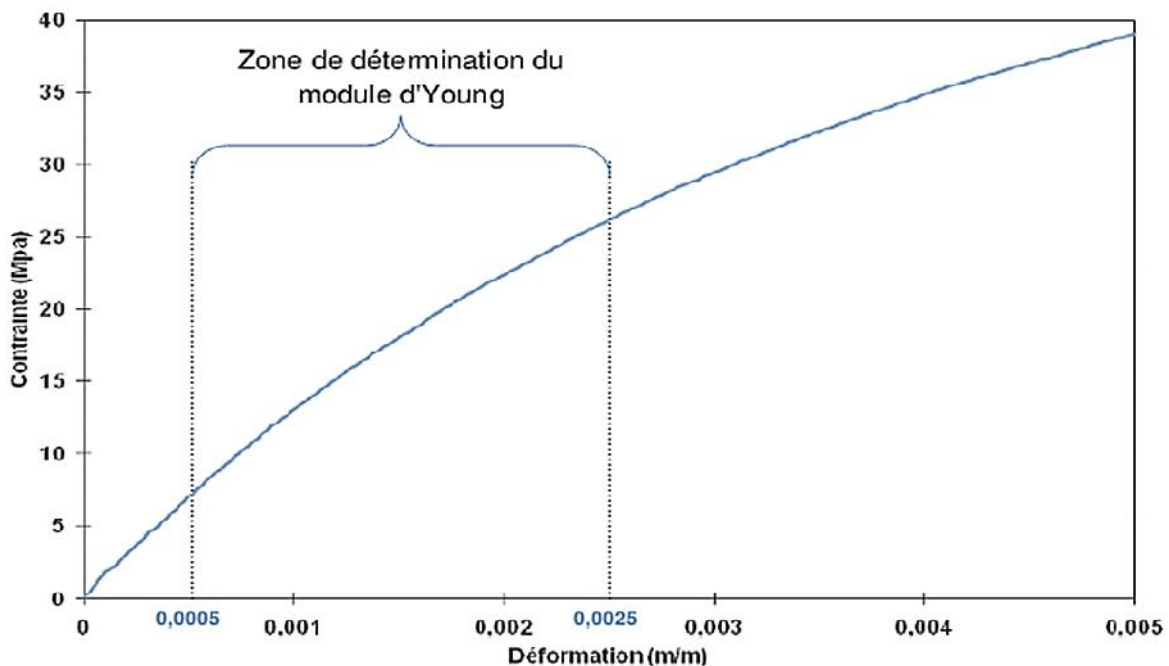


Figure 40: Schématisation de la zone de détermination du module de Young

3. Résultats expérimentaux :

3.1. Etude de l'influence de la température sur le comportement mécanique du PC :

3.1.1. Essai de traction à température ambiante :

A la température ambiante, le PC présente un comportement fragile, composé d'un comportement quasi linéaire jusqu'à la rupture, ce qui confirme la fragilité du PC en traction à cette température.



Figure.41: Comportement du PC en traction à température ambiante

3.1.2. Essai de traction à température de 70°C :

Le PC conserve son comportement fragile, la rupture à eu lieu de manière différente, c'est-à-dire après apparition de striction et on le constate sur le graphe avec l'allure de la courbe qui décroît jusqu'à la valeur nulle de la contrainte.

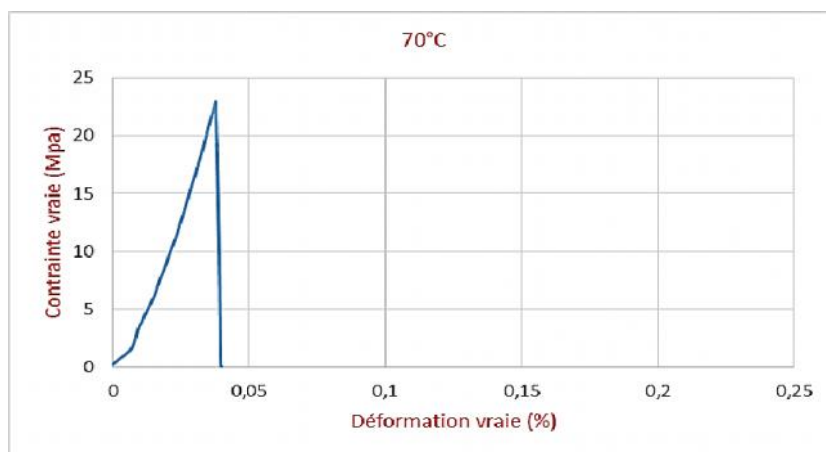


Figure 42 : Comportement du PC en traction à température de 70°C

3.1.3. Essai de traction à température de 100°C :

A 100°C La limite d'élasticité et la limite de rupture ont remarquablement baissées, environs un tiers. L'allongement à la rupture a pratiquement doublé, un palier d'écoulement plastique est apparu et le phénomène durcissement- adoucissement a eu lieu plusieurs fois.

Cette répétition du phénomène s'explique comme suit :

Le durcissement est régit par le réarrangement par alignement des chaines moléculaires d'origine amorphe, dans le sens de la sollicitation, ce qui constitue des forces de rappels.

L'adoucissement est régit par une mobilité moléculaire assez importante vue qu'on s'approche de la température de transition vitreuse.

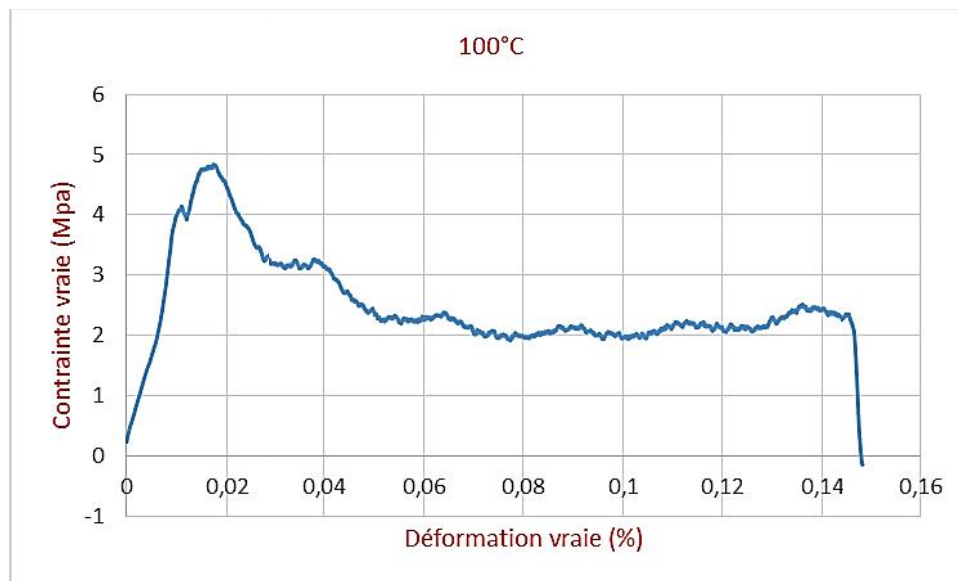


Figure 43: Comportement du PC en traction à température de 100 °C

3.1.4. Superposition des courbes pour différentes température :



Figure 44: Comportement du PC en traction pour différentes températures.

3.2. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la température

3.2.1. Evolution du Module de Young en fonction de la température

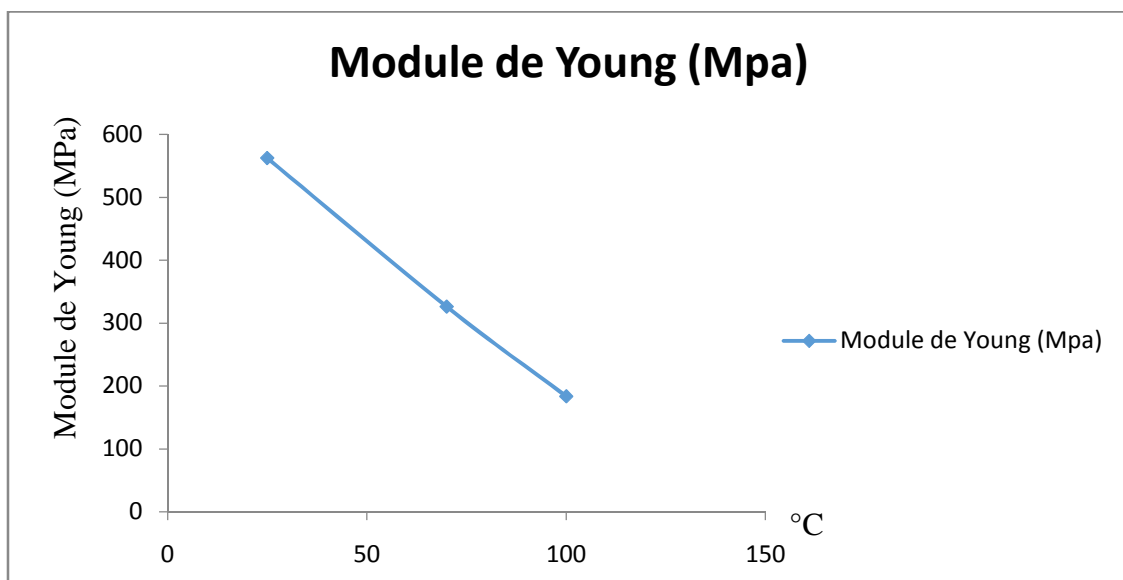


Figure 45: Evolution du Module de Young en fonction de la température.

3.2.2. Evolution de la limite élastique en fonction de la température

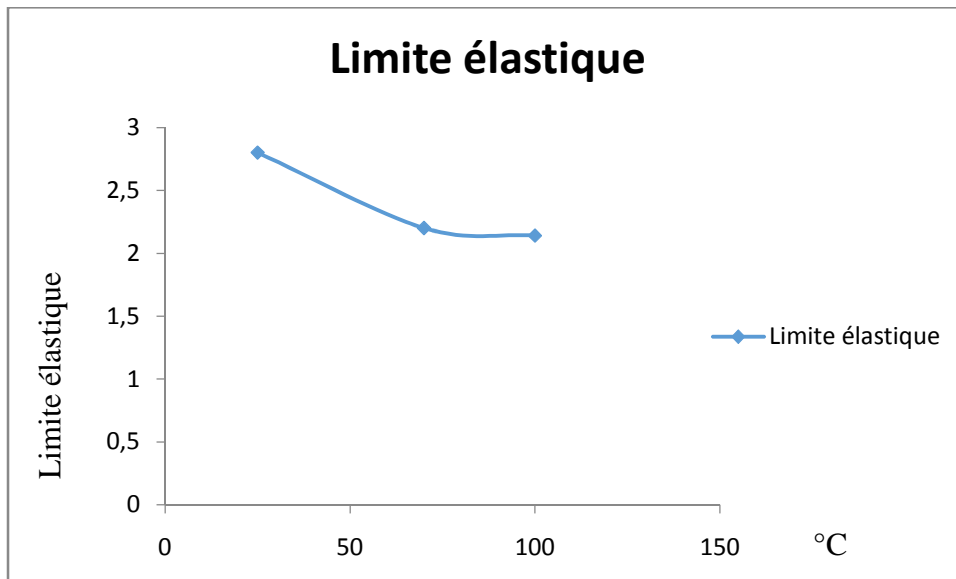


Figure 46: Evolution de la limite élastique en fonction de la température

3.2.3. Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température

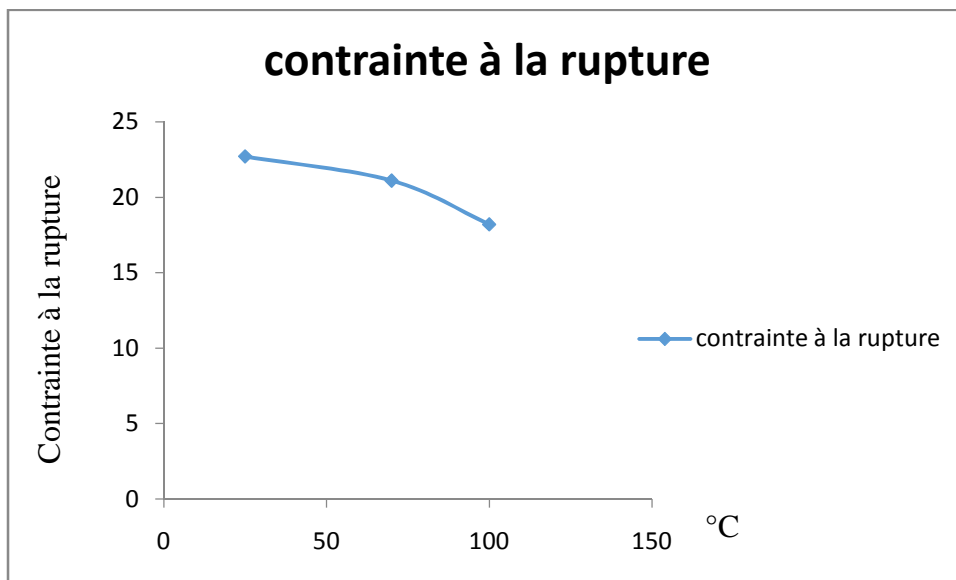


Figure 47: Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température

3.2.4. Evolution de l'allongement a la rupture

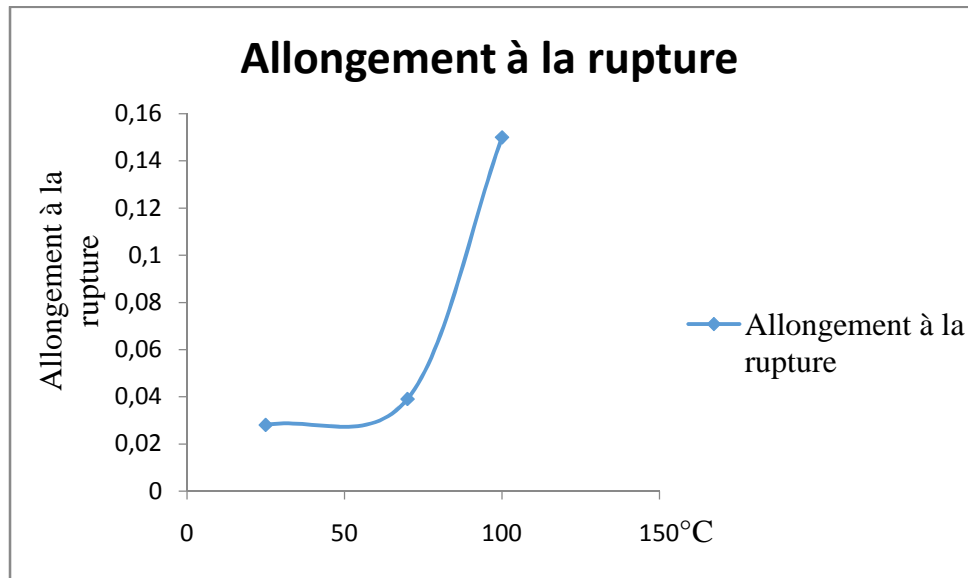


Figure 48: Evolution de l'allongement a la rupture en fonction de la température

Sur Les graphes ci-contre, nous pouvons distinguer l'influence de la température sur les caractéristiques intrinsèques du PC :

- La température à une influence directe sur la limite d'élasticité du PC, cette dernière diminue avec l'élévation de température.
- La température à une influence directe sur la contrainte limite de rupture du Pc, elle diminue également avec l'élévation de la température.
- Le module de Young décroît aussi avec l'élévation de la température.
- L'allongement à la rupture augmente aussi au fur et à mesure que la température augmente.

NB : la diminution des caractéristiques mécaniques du PC se concrétise au voisinage de la borne inférieur de sa température de transition vitreuse, et son comportement y passe de fragile à un comportement ductile.

3.3. Effet de la température sur le comportement mécanique du PC

Les matériaux d'une façon générale ont un phénomène d'absorption d'énergie lors de la traction. La capacité d'absorption d'énergie d'un corps est définie comme l'énergie à fournir pour provoquer sa rupture. Cette énergie peut être déterminée par intégration à partir de l'aire sous la courbe contrainte allongement correspondante jusqu'au point de rupture. Rapportée à la section nommée ou au volume de l'éprouvette étudié. Elle est souvent définie comme la ténacité du matériau.

Une aire large sous la courbe contrainte-déformation est équivalente à une capacité d'absorption mécanique élevée, contrairement pour une aire étroite, la capacité d'absorption mécanique est faible.

Le comportement spécifique des polymères est lié au fait que les macromolécules ne réagissent pas toujours instantanément à l'application d'une sollicitation. Les différentes chaînes moléculaires consécutives tentent de répartir les contraintes imposées se réarrangeant physiquement jusqu'à atteindre une position d'équilibre. Si la sollicitation appliquée est trop rapide par rapport à la capacité de réarrangement des molécules, les matériaux polymères ont un comportement rigide et fragile, ceci est lié à l'incapacité des macromolécules à se réarranger dans un intervalle de temps adéquat. Dans le cas contraire, si la sollicitation est lente ; les mêmes matériaux présentent un comportement ductile est souple, en raison du temps suffisant permettant aux chaînes moléculaires d'atteindre une position d'équilibre correspondant aux contraintes subies.

Ainsi, les polymères présentent un comportement fragile pour une basse température et un comportement ductile s'ils sont soumis à une température élevée. Une élévation de la température rompt la chaîne du polymère et augmente les mouvements des vibrations d'atomes ; ceci facilite les processus de réarrangement moléculaire pour avoir une position d'équilibre lors de traction.

Alors pour une même application, les matériaux polymères peuvent donc se comporter de façon fragile ou ductile et ce, selon les conditions des températures.

Pour notre étude, le PC a été soumis à la traction, sous l'influence des températures 25°C, 70°C et 100°C à vitesse de déformation constante.

Le matériau a montré un comportement de choc sous l'effet de la température la plus faible $T_{min} = 25^{\circ}C$. Les valeurs de module d'Young E , résistance de la traction R_m et résistance à la limite élastique R_e ont été les plus élevées par rapport à celles des autres éprouvettes qui ont été soumises à la traction sous l'influence des températures plus élevées.

3.4. Etude de l'influence du vieillissement sur le comportement mécanique du PC :

Des essais de compression ont été réalisés à une vitesse de déformation de 2mm/min et à une température ambiante, et pour cela on a utilisé trois éprouvettes pour chaque cas de vieillissement.

Pour mieux concrétiser l'effet du vieillissement accéléré sur notre matériau d'étude, nous avons effectué des superpositions en température variable et en temps de vieillissement fixe pour les différentes courbes de contraintes vraies en fonction de la déformation vraies.

Le comportement mécanique de matériau (PC) est représenté sur la figure ci-dessous, sous la forme des valeurs de contrainte vrai en fonction de la déformation vraie lors d'un essai de compression simple.

La courbe présente l'allure classique du comportement d'un polymère amorphe, un comportement élastique aux très faible taux de déformation qui devienne rapidement viscoélastique jusqu'au maximum de contrainte situé a un tau de déformation vrai de 5%, le Pic de contrainte est suivi d'un adoucissement puis d'une valeur plateau de la contrainte.

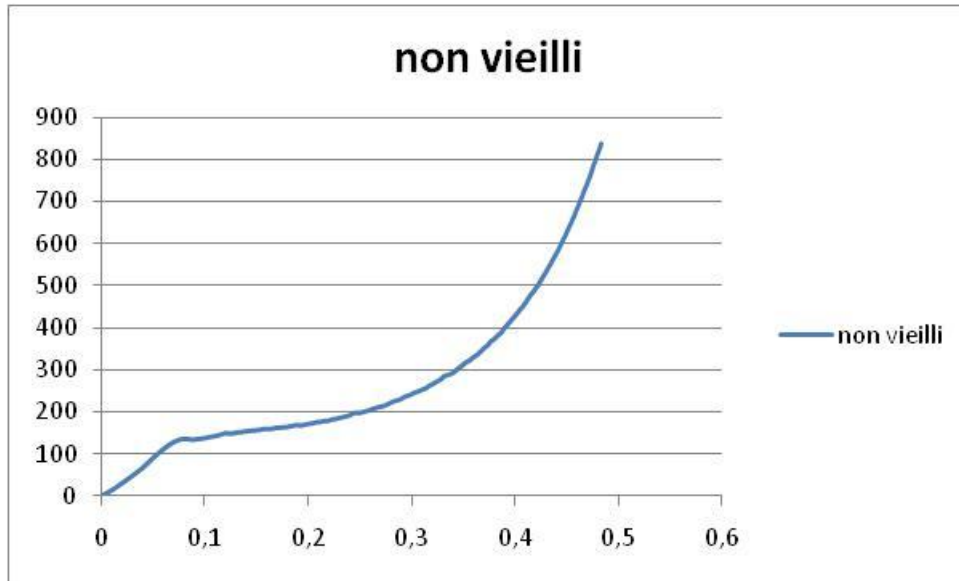


Figure 49: Courbe contrainte déformation vraie d'un échantillon non vieilli.

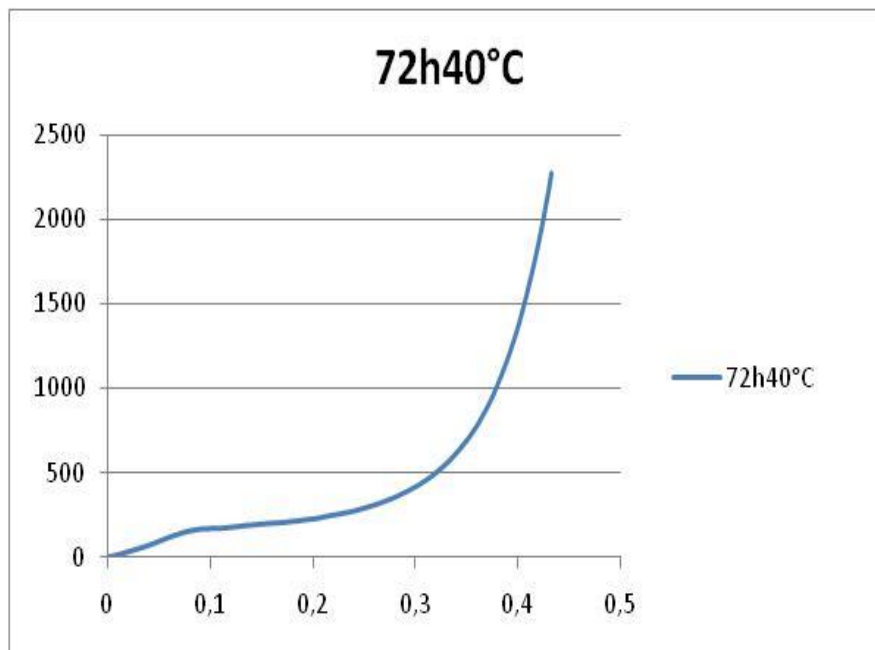


Figure50: Courbe contrainte/ Déformation vraie d'un échantillon vieilli à 40°C pendant72 heures.

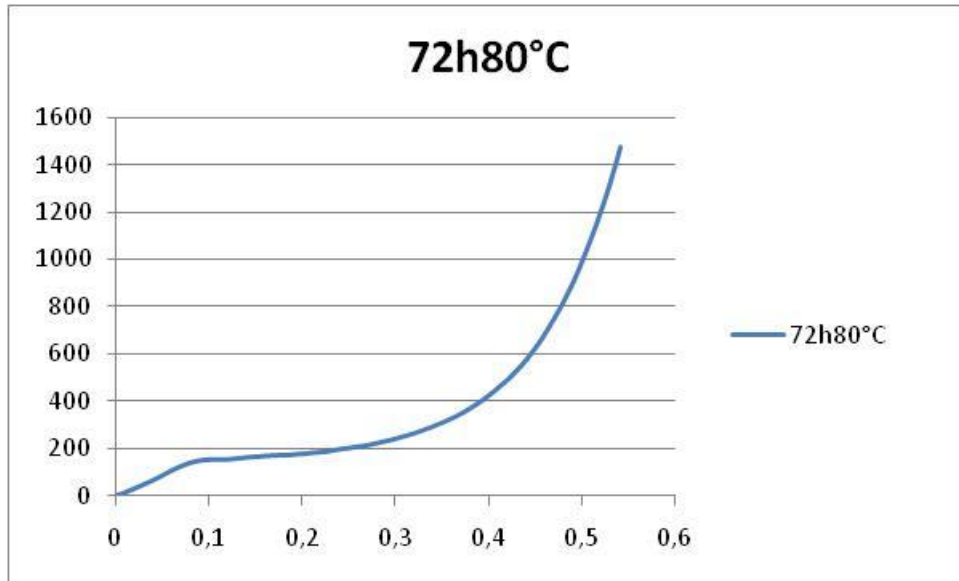


Figure 51: Courbe contrainte déformation vraie d'un échantillon vieilli à 80°C pendant 72 heures.

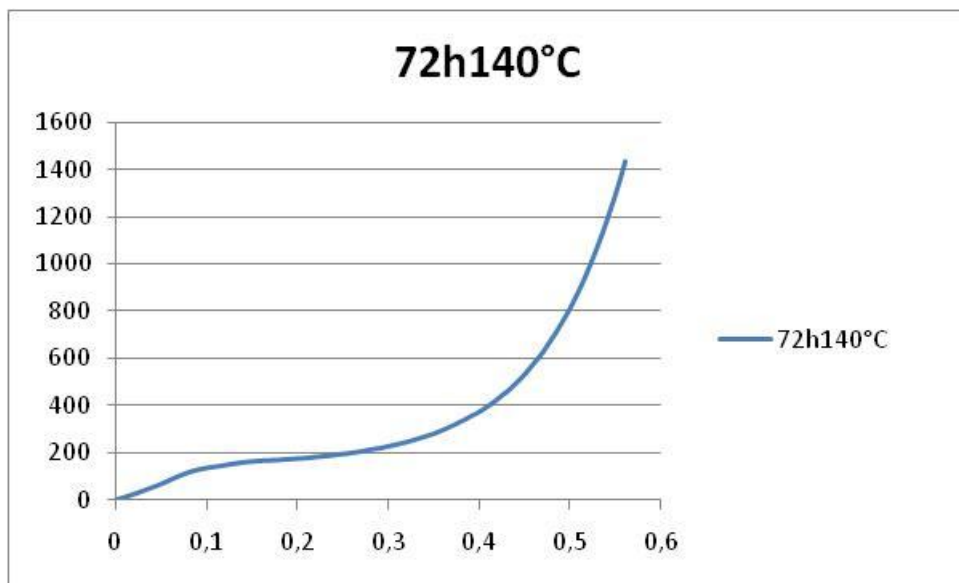


Figure 52: Courbe contrainte déformation d'un échantillon vieilli à 140°C pendant 72 Heures

3.4.1. Superposition des courbes vieilles à différentes températures

Nous avons constaté une évolution des caractéristiques intrinsèques du polycarbonate après vieillissement (une augmentation significative de la limite élastique et du module d'élasticité et aussi la limite à la rupture), cette évolution des propriétés mécaniques ont été attribuées à des réarrangements moléculaires provoquant une densification du polycarbonate comme mentionnée précédemment. Ces modifications des propriétés mécaniques conduisent à une perte de ductilité du polycarbonate, cette fragilisation du polycarbonate se traduit en particulier par la cristallisation partielle de la phase amorphe.

Cette partie d'étude est limitée au vieillissement thermiques à des températures inférieure à sa transition vitreuse ($T < T_g = 145 \text{ °C}$) et supérieure à sa transition secondaire ($T = -120 \text{ °C}$ [111]). Dans ces conditions, le thermovieillissement du polycarbonate se traduit par un vieillissement physique.

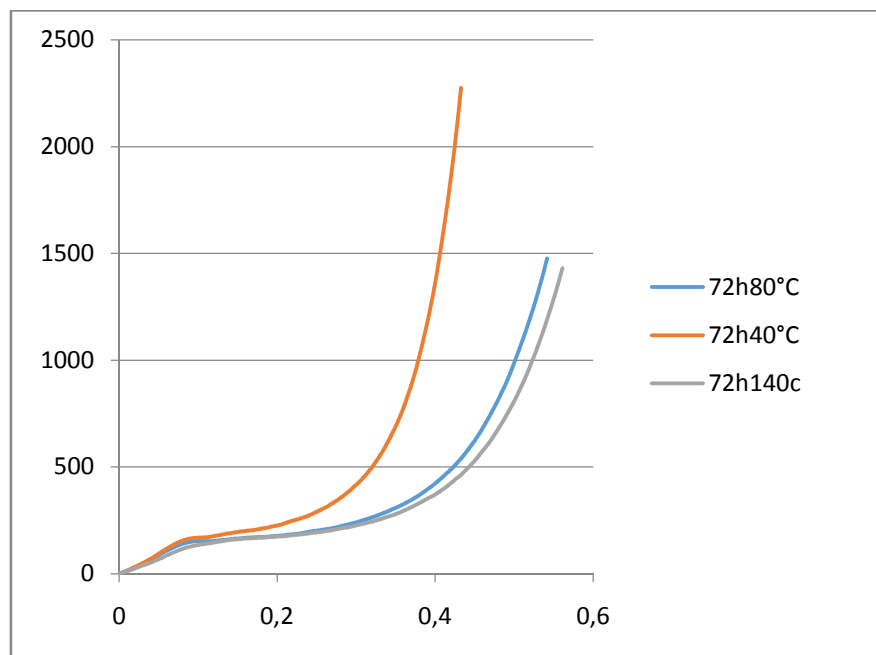


Figure 53: Superposition des courbes vieilles à différentes températures pendant 72 heures

3.4.2. Superposition des courbes vieilles et non vieilles

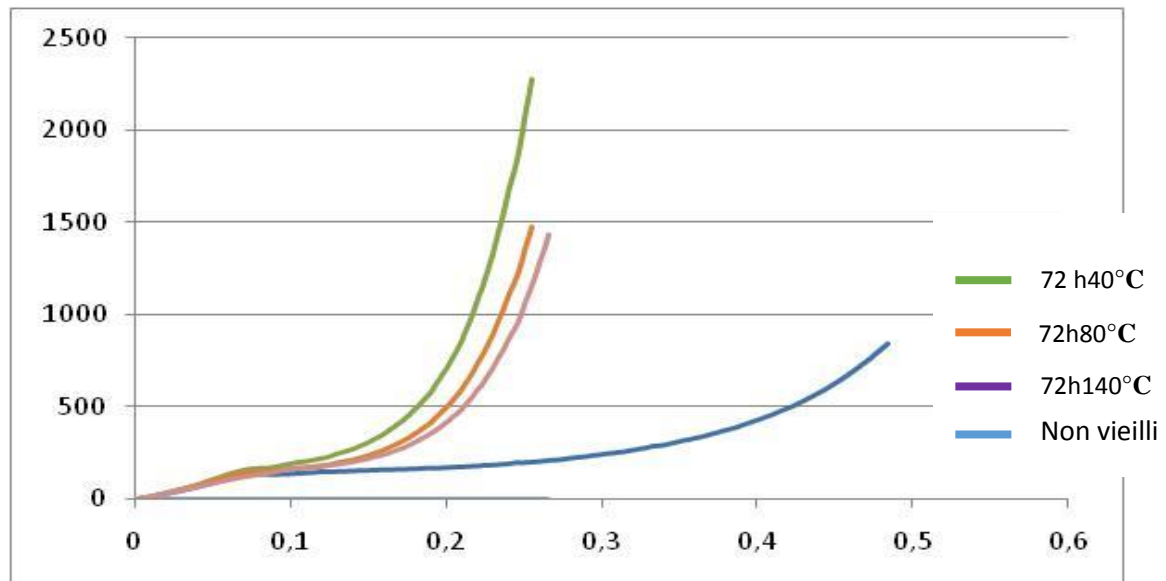


Figure 54 : Superposition des courbes non vieilles et vieilles à différentes températures pendant 72 heures.

3.5. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la température de vieillissement

3.5.1. Evolution du Module de Young en fonction de la température de vieillissement

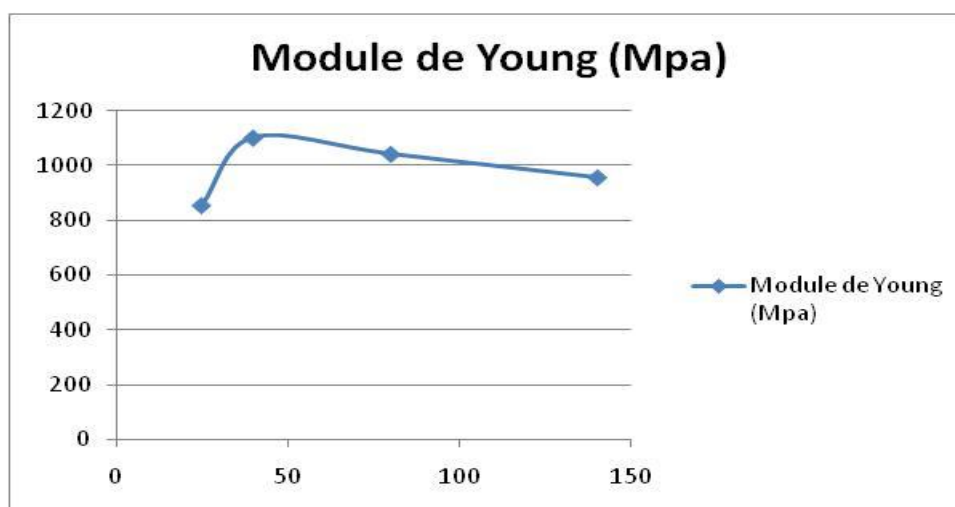


Figure 55 : Evolution du Module de Young en fonction de la température de vieillissement

3.5.2. Evolution de la limite élastique en fonction de la température de vieillissement

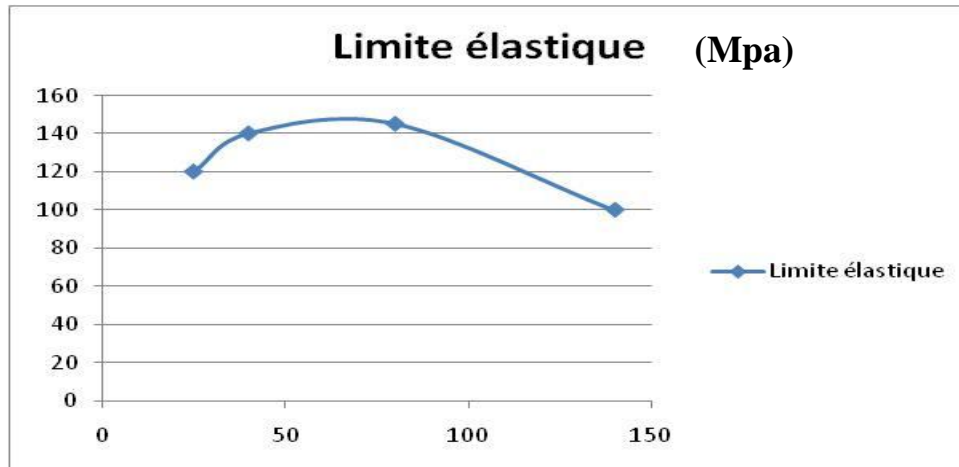


Figure 56: Evolution de la limite élastique en fonction de la température de vieillissement

3.5.3.. Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température de vieillissement

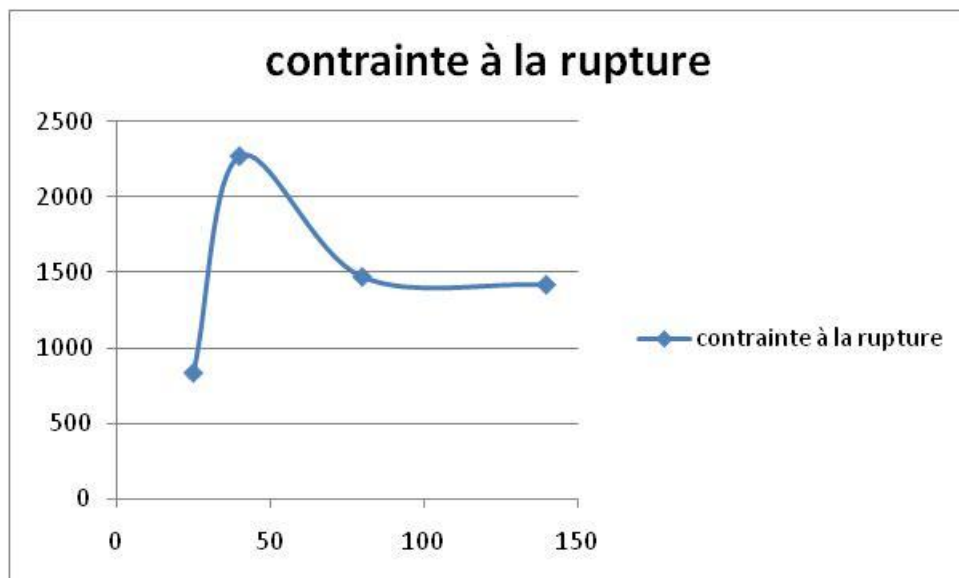
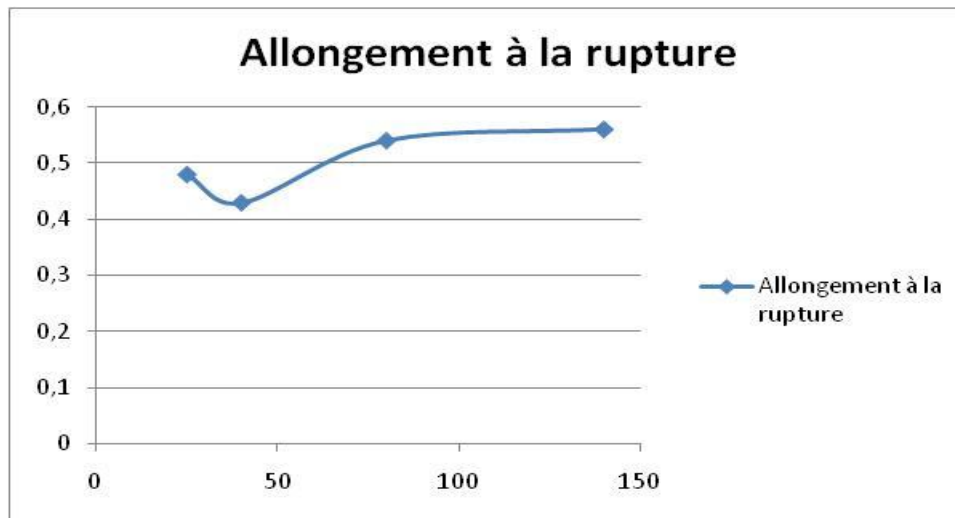


Figure 57: Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température de vieillissement

3.5.4. Evolution de l'allongement a la rupture en fonction de la température de vieillissement



Evolution de l'allongement a la rupture en fonction de la température de vieillissement

Conclusion générale et perspectives

Ce travail est basé sur des essais expérimentaux, il a permis de connaître le logiciel de pilotage des machines, faire des essais et compléter nos connaissances théoriques sur le PC.

Nous avons étudié le comportement mécanique du polycarbonate, et ceci par des essais mécaniques de traction et compression uniaxiale sur des éprouvettes normalisées.

Deux paramètres sont considérés: la température et le vieillissement thermique. L'étude de l'effet de chaque paramètre est basée sur l'évolution de la géométrie globale des courbes de contrainte déformation vraie.

Le PC à l'origine dur et fragile présente un comportement dur et résistant à la température ambiante, puis passe à dur et tenace au voisinage de 70°C, puis il passe d'un caractère fragile à un caractère ductile à l'approche de la Tg sous application d'une contrainte thermique.

Le module de Young, la limite d'élasticité, la contrainte au seuil d'écoulement et la contrainte de rupture diminuent au fur et à mesure que la température augmente, ceci dit ; le comportement du PC dépend fortement de la température. D'après **G'sell [49]**, cette chute des caractéristiques s'explique par la propagation de l'instabilité.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons caractérisés le PC par une série d'essais de compression, effectuée sur des éprouvettes à l'état vierge et vieillis, sous différentes températures à une période fixe. Ceci dans le but de prédire la durée de vie d'un matériau et mieux comprendre les mécanismes responsables de sa dégradation.

Le polycarbonate subi au cours du temps, des modifications de ces propriétés mécaniques et physico-chimique conduisant à une perte de ductilité, cette fragilisation se traduit en particulier par une augmentation du module élastique, l'augmentation de ce dernier est cohérent avec les résultats obtenus par Solooukhine et al [61] dans des conditions similaires de vieillissement, ces évolutions mécaniques ont été attribuées à des réarrangements moléculaires provoquant une densification du polycarbonate qui correspond à une diminution des volumes libres dans le matériau comme mentionné précédemment.

La résistance du PC au vieillissement thermique est très bonne comparativement à d'autres thermoplastiques, ajoutée à son excellente résistance aux UV et aux rayures, il pourra largement être utilisé dans des applications qui nécessitent d'avantage de transparence, et pourra donc remplacer le verre ou le PMMA.

Ce travail pourrait être complété par d'autres analyses physico-chimiques qui vont permettre de suivre l'évolution de la microstructure au cours de vieillissement.

Bibliographie

- [1] J. Mark, al., Physical Properties of Polymers: Cambridge University Press, 200
- [2] F.M. Gottfried, W. Ehrenstein, Matériaux polymères: structures, propriétés et applications, 2000.
- [3] D. Hoagland, "The physics of polymers: Concepts for understanding their structures and behavior, by Gert R. Strobl, Springer-Verlag, New York, 1996. ISBN 3-540-60768 -4," Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, vol. 35, pp. 1337-1338, 1997.
- [4] Y. G. Michel Fontanille, Chimie et physico-chimie des polymères , 2014.
- [5] C. G'sell, "Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides,"Revue de Physique Appliquée, vol. 23, pp. 1085 - 1101, 1988.
- [6] J. Perez, Physique et mécanique des polymères amorphes, Lavoisier ed.
- [7] K. Hagiwara, T. Ougizawa, T. Inoue, K. Hirata, and Y. Kobayashi, "Studies on the free volume and the volume expansion behavior of amorphous polymers," Radiation Physics and Chemistry, vol. 58, pp. 525-530, 6/1/ 2000.
- [8] I. H. Hall, Structure of crystalline polymers , Elsevier Applied Science ed., 1984.
- [9] J. Rault, Les polymères solides - Amorphes, élastomères, semi-cristallins, 2002.
- [10] J.-M. H. A-F. Gourgues-Lorenzon, Matériaux pour l'ingénieur.
- [11] L. Lin and A. Argon, "Structure and plastic deformation of polyethylene," Journal of Materials Science, vol. 29, pp. 294-323, 1994.
- [12] A. Blaise, "Caractérisation microstructurale d'un PEHD semi-cristallin déformé, par tomographie X et diffusion de lumière polarisée," Doctorat, Université Henri Poincaré - Nancy I
- [13] M. F. Butler and A. M. Donald, "Deformation of spherulitic polyethylene thin films," Journal of Materials Science, vol. 32, pp. 3675-3685, 1997/07/01 1997.
- [14] C. Regrain, L. Laiarinandrasana, S. Toillon, and K. Saï, "Multi-mechanism models for semi-crystalline polymer: Constitutive relations and finite element implementation," International Journal of Plasticity, vol. 25, pp. 1253-1279, 7// 2009.
- [15] C. G'Sell and J. J. Jonas, "Yield and transient effects during the plastic deformation of solid polymers," Journal of Materials Science, vol. 16, pp. 1956-1974, 1981/07/01 1981.
- [16] X. Guan and R. Pitchumani, "A micromechanical model for the elastic properties of semicrystalline thermoplastic polymers," Polymer Engineering and Science, vol. 44, p. 433, 2004.
- [17] L. Holliday nd J. White, "The stiffness of polymers in relation to their structure," Pure and Applied Chemistry, vol. 26, pp. 545-582, 1971.

- [18] C. Dreistadt, A.-S. Bonnet, P. Chevrier, and P. Lipinski, "Experimental study of the polycarbonate behaviour during complex loadings and comparison with the Boyce, Parks and Argon model predictions," *Materials & Design*, vol. 30, pp. 3126-3140, 9// 2009.
- [19] P. B. Bowden and R. J. Young, "Deformation mechanisms in crystalline polymers," *Journal of Materials Science*, vol. 9, pp. 2034-2051, 1974/12/01 1974. [20] C. G'sell, H. El Bari, J. Perez, J. Cavaille, and G. Johari, "Effect of plastic deformation on the microstructure and properties of amorphous polycarbonate," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 110, pp. 223-229, 1989.
- [21] R. Quinson, J. Perez, M. Rink, and A. Pavan, "Components of non-elastic deformation in amorphous glassy polymers," *Journal of materials science*, vol. 31, pp. 4387-4394, 1996.
- [22] R. Young, P. Bowden, J. Ritchie, and J. Rider, "Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene," *Journal of Materials Science*, vol. 8, pp. 23-36, 1973.
- [23] C. Dreistadt, "Analyse expérimentale et modélisation micromécanique du comportement du polycarbonate soumis aux chargements complexes," Metz, 2007
E. Oleinik, S. Rudnev, and O. Salamatina, "Evolution in concepts concerning the mechanism of plasticity in solid polymers after the 1950s," *Polymer Science Series A*, vol. 49, pp. 1302-1327, 2007.
- [25] E. Oleinik, S. Rudnev, O. Salamatina, S. Shenogin, M. Kotelyanskii, T. Paramzina, et al. "Energy storage in cold non-elastic deformation of glassy polymers," *e-Polymers*, vol. 6, pp. 366-387, 2006.
- [26] E. F. Oleinik, O. B. Salamatina, S. N. Rudnev, and S. V. Shenogin, "Plastic deformation and performance of engineering polymer materials," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 6, pp. 1-9, 1995.
- [27] E. Oleynik, "Plastic deformation and mobility in glassy polymers," in *Relaxation in Polymers*, ed: Springer, 1989, pp. 140-150.
- [28] L. David and S. Etienne, "Molecular mobility in para-substituted polyaryls. 1. Sub-Tg relaxation phenomena in poly(aryl-ether-ether-ketone)," *Macromolecules*, vol. 25, pp. 4302-4308, 1992/08/01 1992.
- [29] L. C. E. Struik, "Physical aging in amorphous polymers and other materials," TU Delft, Delft University of Technology, 1977. . Tervoort and L. Govaert, "Strain-hardening behavior of polycarbonate in the glassy state," *Journal of Rheology (1978-present)*, vol. 44, pp. 1263-1277, 2000.
- [31] H. G. H. van Melick, L. E. Govaert, and H. E. H. Meijer, "Localisation phenomena in glassy polymers: influence of thermal and mechanical history," *Polymer*, vol. 44, pp. 3579-3591, 6// 2003.
- [32] L. Anand and M. E. Gurtin, "A theory of amorphous solids undergoing large deformations, with application to polymeric glasses," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 40, pp. 1465-1487, 2003.

- [48] R. Hiss, S. Hobeika, C. Lynn, and G. Strobl, "Network Stretching, Slip Processes, and Fragmentation of Crystallites during Uniaxial Drawing of Polyethylene and Related Copolymers. A Comparative Study," *Macromolecules*, vol. 32, pp. 4390-4403, *Macromolecules Science*, 27, 5031-5039.
- [50] ARR 95. Arruda E. M., Boyce M. C., Jayachandran R. (1995), Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers, *Mechanics of Materials*, 19, 193-212.
- [51] SPI 79. Spitzig W. A., Richmond O. (1979), Effect of hydrostatic pressure on the behaviour of polyethylene and polycarbonate in tension and compression, *Polymer Engineering and Science*, 19, 1129-1138.
- [52] ARR 93b. Arruda E. M., Boyce M. C. (1993), Evolution of Plastic Anisotropy in Amorphous Polymers during Finite Straining, *International Journal of Plasticity*, 9, 697-720.
- [53] HAS 93. Hasan O. A., Boyce M.C. (1993), Energy storage during inelastic deformation of glassy polymers, *Polymer*, 34, 5085-5092.
- [54] SOU 92. Souahi A (1992), Etude du comportement des polymères amorphes au voisinage de la température de transition vitreuse - Application au PMMA, Thèse de Doctorat, INPL, Nancy.
- [55] S. Collin, These doctorat ; étude du vieillissement des disques optiques numériques : recherche de corrélations entre évolution des constituants et perte de l'information". École doctorale des sciences fondamentales n°76, 2013.
- [56] J.S. Dupuy, "Identification des propriétés mécaniques de matériaux composites par analyse vibratoire," Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2008.
- [57] A. Brydson, *Plastics Materials Seventh Edition*, Butterworth-Heinemann, 1999, ISBN 0-7506-4132-0.
- [58] C. Delpech, F. M. B. Coutinho and M. E. S. Habibe, *Polymer Testing* 2002, 21, 155-161.
- [59] N. Kasarova, N. G. Sultanova, C. D. Ivanov and I. D. Nikolov, *Optical Materials* 2007, 29, 1481-1490.
- [60] p. Krawczak, « Essais mécaniques des plastiques », Caractéristiques instantanées, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, réf : AM 3 510 – 1.

- [61] V. A. Soloukhin, J. C. M. Brokken-Zijp, O. L. J. van Asselen and G. de With, *Macromolecules* 2003, 36, 7585-7597 .