

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud MAMMERI Tizi Ouzou
Faculté du Génie de la Construction
Département de Génie Mécanique



MEMOIRE
de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique en Génie Mécanique

Option Construction Mécanique

THEME

**Influence de la température et du vieillissement thermique sur le
comportement mécanique et microstructurale du Polyméthacrylate de
méthyle (PMMA)**

Proposé et dirigé par :
Mr FERHOUM Rabah

Réalisé par :
Mr. ADJEMOUT Omar
Mr.HAMAMA Mouloud

Promotion 2015/2016

Remerciements

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

*Nos vifs remerciements vont aussi à Monsieur **AZEM Saïd** pour sa disponibilité, ses conseils et encouragements, son 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.

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

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

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*

******* Omar *******

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon très cher père

A ma très chère mère

A mon frère, A mes sœurs

******* Mouloud *******

Sommaire

Chapitre I : Synthèse et comportement mécanique des polymères.

Introduction.	1
1. Synthèse et caractéristiques des polymères.	1
1.1. Polymérisations en chaîne.	2
1.1.1. Polymérisation radicalaire.	3
1.1.1.1. Amorçage.	3
1.1.1.2. Propagation.	3
1.1.1.3. Terminaison.	4
1.1.2. Polymérisation ionique	4
1.1.3. Polymérisation par coordination	5
1.2. La polymérisation par étape (Polycondensation)	5
1.2.1. Les techniques de la polymérisation par étape (Polycondensation).	6
1.2.1.1. La polycondensation en masse	6
1.2.1.2. La polycondensation en suspension et à l'état solide	6
1.2.1.3. La polycondensation en solution	6
1.2.1.4. La polymérisation interfaciale	7
2. Classification des polymères	7
2.1. Selon leur nature chimique	7
2.2. Selon l'origine	8
2.3. Selon leur domaine d'application	8
2.4. Selon leur structure des chaînes : (architecture)	9
2.5. Selon leur comportement thermique	11
3. Comportement des polymères	13
3.1. Les paramètres influents	14
3.1.1. L'architecture du polymère	14
3.1.2. La formulation du polymère	14
3.1.3. La mise en œuvre	15
3.1.4. Les conditions d'utilisation	15
3.2. Les propriétés mécaniques des polymères	16
3.2.1. La limite élastique	16
3.2.2. La viscoélasticité	16
3.2.3. La plasticité des polymères	17
3.2.4. Mécanisme de déformation plastique	17
3.3. Propriétés thermiques des polymères.	18
3.3.1. Transition de phase d'un polymère	18
3.3.2. Transition vitreuse	18
4. Conclusion.	19

Chapitre II : Vieillissement des polymères

Introduction	20
1. Vieillissement des polymères	20
1.1. Vieillissement physique	20
1.1.1. Vieillissement sans transfert de masse	21
1.1.1.1. Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie	21
1.1.1.2. Vieillissement par Relaxation d'orientation	21
1.1.1.3. Vieillissement par Postcristallisation	22
1.1.1.4. Vieillissement par chocs thermiques	22
1.1.2. Vieillissement par absorption de solvant	23
1.2. Vieillissement chimique	24
1.2.1. Vieillissement thermochimique	24
1.2.2. Vieillissement photochimique	25
1.2.3. Vieillissement radiochimique	25
1.2.4. Vieillissement chimique en milieu réactif	26
1.2.5. Vieillissement biochimique	26
1.2.6. Vieillissement chimique sous contrainte mécanique	26
1.3. Autre modes de dégradation chimiques	27
1.3.1. Réactions de coupure statistique du squelette macromoléculaire	27
1.3.2. Réactions de dépolymérisation	27
1.3.3. Réactions de réticulation.	28
1.3.4. Les réactions conservant le squelette macromoléculaire	28
2. Dégradation thermique des polymères	29
2.1. Classification des réactions de dégradation	29
2.2. Récapitulation	30
3. Conclusion	30

Chapitre III : Matériau d'étude, évolution et comportement

Introduction	31
1. Matériau d'étude	31
Aperçu historique	31
1.1. Description générale	31
1.2. Elaboration et propriétés	32
1.2.1. Préparation du monomère	32
1.2.2. Préparation du polymère	34
1.3. Propriété du PMMA	34
1.3.1. Propriétés physico chimique	34
1.3.2. Propriétés mécaniques	34
1.3.3. Propriétés thermiques	35
1.3.4. Propriétés diélectriques	35
1.3.5. Autres Propriétés	36

2. Comportement du PMMA et paramètres influents	36
2.1. Effets de la vitesse de déformation	36
2.2. Effet de la température.	38
3. Dégradation thermique du PMMA.	
3.1. Dégradation thermique du PMMA sous gaz inerte	39
3.2. Dégradation thermique du PMMA sous air	39

Chapitre IV

Technique Expérimentales, Résultats et Discussions

Introduction42

1. Détermination du comportement mécanique instantané	42
1.1.Essai de traction	42
1.2.Essai de compression	42
1.3.Essai de flexion	43
1.4.Réalisation des éprouvettes	43
1.4.1. Eprouvette de traction	43
1.4.2. Eprouvette de compression	43
1.4.3. Eprouvette de flexion	44
1.5.Expression des résultats	44
2. Dispositifs expérimentaux	47
2.1. Etude de l'influence de la température	47
2.1.1. Cellule chauffante	47
2.1.2. Etalonnage de la cellule chauffante	47
2.2. Dispositif de vieillissement thermique	49
2.3. Vieillissement thermique accéléré	49
3. Résultats expérimentaux	51
3.1. Etude de l'influence de la température sur le comportement du PMMA	51
3.1.1. Essai de traction à température ambiante	51
3.1.2. Essai de traction à température de 60°C	51
3.1.3. Essai de traction à température de 85°C	52
3.1.4. Essai de traction à température de 110°C	53
3.1.5. Essai de traction à température de 120°C	53
3.1.6. Superposition des courbes pour différentes température	54
3.1.7. Variation du Module de Young en fonction de la température	54
3.1.8. Variation de la limite élastique en fonction de la température	55
3.1.9. Variation de la contrainte de rupture en fonction de la température	55
3.2. Etude de l'influence du vieillissement sur le comportement du PMMA	57
3.2.1. Vieillissement sous une température de 40°C pour différents temps	57
3.2.2. Vieillissement sous une température de 80°C pour différents temps	58
3.2.3. Vieillissement sous une température de 140°C pour différents temps	58

3.2.4. Vieillissement pendant 3 jours pour différentes températures	59
3.2.5. Vieillissement pendant 6 jours pour différentes températures	59
3.2.6. Vieillissement pendant 9 jours pour différentes températures	60
3.2.7. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 40°C	60
3.2.8. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 80°C	61
3.2.9. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 140°C	61
3.2.10. Evolution du module de Young après 3 jours de vieillissement	62
3.2.11. Evolution du module de Young après 6 jours de vieillissement	62
3.2.12. Evolution du module de Young après 9 jours de vieillissement	63
3.2.13. Evolution de la limite élastique à 40°C pour différents temps de vieillissement	63
3.2.14. Evolution de la limite élastique à 80°C pour différents temps de vieillissement	64
3.2.15. Evolution de la limite élastique à 140°C pour différents temps de vieillissement	64
3.2.16. Evolution de la contrainte de rupture à 40°C pour différents temps de vieillissement	65
3.2.17. Evolution de la contrainte de rupture à 80°C pour différents temps de vieillissement	65
3.2.18. Evolution de la contrainte de rupture à 140°C pour différents temps de vieillissement	66
3.2.19. Récapitulation	67
4. Conclusion	68

Liste des figures

Chapitre I :

Fig.I.1 : Monomère et polymère

Fig.I.2 : La terminaison par recombinaison du poly (chlorure de vinyle).

Fig.I.3 : La terminaison par dismutation du Polyméthacrylate de méthyle.

Fig.I.4 : Classification des polymères

Fig.I.5 : (a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. alterné, d. séquencé)

Fig.I.6 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

Fig.I.7 : Polymère faiblement réticulé.

Fig.I.8 : Polymère fortement réticulé.

Fig.I.9 : Comportement des polymères

Fig.I.10 : Bandes de cisaillement et craquelures.

Fig.I.11. Schématisation de la transition vitreuse d'un polymère

Chapitre II :

Fig.II.1 : Variation avec la température du volume V ou de l'enthalpie H d'un polymère amorphe quelconque.

Fig.II.2 : Schématisation d'une relaxation d'orientation

Fig.II.3 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère

Fig.II.4 : Schématisation d'une relaxation d'orientation induite par pénétration d'un solvant.

Fig.II.5 : Formation d'un « submicrodéfaut » à la suite d'une coupure de chaîne induite par une contrainte mécanique

Fig.II.6 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires.

Fig.II.7 : Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique

Fig.II.8 : Représentation schématique des réticulations, polymère linéaire et tridimensionnel

Chapitre III :

Fig.III.1 : Schématisation de l'élaboration du monomère méthacrylate de méthyle.

Fig.III.2 : Réaction de polymérisation du PMMA

Fig.III.3 : Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations à $T = 25^{\circ}\text{C}$,

Fig.III.4 : Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations à $T = -40^{\circ}\text{C}$

Fig.III.5 : Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour différentes températures

Chapitre IV :

Fig.IV.1 : Géométrie des éprouvettes de traction

Fig.IV.2 : Géométrie des éprouvettes de compression

Fig.IV.3 : Déformation de l'éprouvette sous charge

Fig.IV.4. Schématisation de la zone de détermination du module de Young.

Fig.IV.5.Dispositif de traction avec cellule chauffante
Fig.IV.6 : Dispositif d'étalonnage de la cellule chauffante.
Fig.IV.7 : Courbe d'étalonnage de la cellule chauffante.
Fig.IV.8 : Etuve utilisée pour le vieillissement.
Fig.IV.9 : Principe de la prédiction de la durée de vie par une méthode à facteur d'accélération
Fig. IV.10 : Comportement du PMMA en traction à température ambiante
Fig. IV.11 : Comportement du PMMA en traction à température de 60°C
Fig. IV.12 : Comportement du PMMA en traction à température de 85°C
Fig. IV.13 : Comportement du PMMA en traction à température de 110°C
Fig. IV.14 : Comportement du PMMA en traction à température de 120°C
Fig. IV.15 : Comportement du PMMA en traction pour différentes températures.
Fig. IV.16 : Variation du module de Young en fonction de la température
Fig. IV.17 : Variation de la limite élastique en fonction de la température
Fig. IV.18 : Variation de la contrainte limite de rupture en fonction de la température
Fig. IV.19. Superposition des courbes pour différents temps de vieillissement à 40°C
Fig. IV.20. Superposition des courbes pour différents temps de vieillissement à 80°C
Fig. IV.21. Superposition des courbes pour différents temps de vieillissement à 140°C
Fig. IV.22. Superposition pour différentes température après 3 jours de vieillissement
Fig. IV.23. Superposition pour différentes température après 6 jours de vieillissement
Fig. IV.24. Superposition pour différentes température après 9 jours de vieillissement
Fig. IV.25. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 40°C
Fig. IV.26. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 80°C
Fig. IV.27. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 140°C

Fig. IV.28. Evolution du module de Young après 3 jours de vieillissement pour différentes températures de vieillissement
Fig. IV.29. Evolution du module de Young après 6 jours de vieillissement pour différentes températures de vieillissement
Fig. IV.30. Evolution du module de Young après 9 jours de vieillissement pour différentes températures de vieillissement
Fig. IV.31. Evolution de la limite élastique à 40°C.
Fig. IV.32. Evolution de la limite élastique à 80°C.
Fig. IV.33. Evolution de la limite élastique à 140°C
Fig. IV.34. Evolution de la contrainte de rupture sous 40°C
Fig. IV.35. Evolution de la contrainte de rupture sous 80°C
Fig. IV.36. Evolution de la contrainte de rupture sous 140°C

Introduction Générale

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

Du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques spécifiques et de leur commodité de mise en œuvre, l'application des matériaux polymériques industriels a considérablement augmenté, et ce grâce à leur facilité de mise en œuvre, à leur faible coût de production et leur faible densité.

Le PMMA ou également appelé verre acrylique est un polymère thermoplastique connu pour sa capacité de transmission lumineuse, ses qualités pour l'industrie alimentaire et sa résistance aux chocs.

Malgré l'ancienneté du produit, la demande continue à croître régulièrement, car elle est relancée tous les deux ou trois ans par de nouvelles applications. Restée relativement stagnante, depuis le début des années 1990, elle a connu une forte croissance, de près de 4 %, depuis la fin des années 90. La croissance prévue pour les dix prochaines années est de 3 à 5 % par an (moyenne mondiale), cette croissance devant être plus rapide en Asie d'après les spécialistes.

L'objectif de ce travail est d'améliorer la connaissance du comportement mécanique du PMMA, et cela comporte plusieurs étapes

Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les polymères en général et les thermoplastiques en particulier, de leurs propriétés thermomécaniques notamment la transition vitreuse et des propriétés physicochimiques.

Le deuxième chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les différents types de vieillissement, et l'influence que peut avoir ces derniers sur les différentes propriétés des polymères.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation du matériau objet d'étude ou la PMMA, son évolution à travers le temps, ses différentes propriétés et ses réponses aux diverses sollicitations, en s'appuyant sur une partie des études qui ont été menée jusqu'ici.

Le quatrième chapitre est consacré aux différents protocoles expérimentaux utilisés au cours de ce travail afin de caractériser notre matériau, à la présentation des résultats des différents essais effectués, et aux diverses discussions qui en découlent.

Enfin on terminera par une conclusion générale qui fera le bilan de tout ce travail.

Problématique :

Pour de nombreuses applications industrielles une connaissance précise du comportement mécanique des polymères solides s'avère essentielle.

Le PMMA est un matériau noble possédant de nombreuses qualités; cependant, il présente certains inconvénients, notamment sa sensibilité à la température, dite de transition vitreuse qui ne dépasse pas les 150 °.

- Il est assez fragile et brûle facilement, il exige également une trempe (recuisson) pour relâcher les tensions internes du polymère.
- Il a une assez faible résistance à l'abrasion. Si nécessaire, on lui préfère alors le copolymère SAN (styrène acrylonitrile), surtout pour les pièces colorées (feux arrière de voiture) où la transparence est moins importante.

Plusieurs études expérimentales ont été effectuées sur le PMMA pour caractériser son comportement mécanique en fonction de la température.

Le but de ce travail d'abord est de présenter les résultats expérimentaux qui illustrent l'effet de la température sur la réponse mécanique du PMMA pour plusieurs gamme de températures .

Introduction

Les polymères en tant que matériau sont connus depuis longtemps. Cependant, c'est avec le développement des polymères de synthèse que la science des matériaux macromoléculaires a pris son essor. En effet, il devenait possible d'obtenir des matériaux à faible coût, faciles à élaborer présentant de plus une faible densité et une bonne inertie chimique associée à une forte résistivité électrique. En outre, une formulation appropriée permet d'élaborer des matériaux possédant des propriétés spécifiques

Le mot « polymère » vient du grec «poly» signifiant plusieurs et «meros» parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes où les unités de répétition sont toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différente (copolymère). La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons interchaînes sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières. . [1]

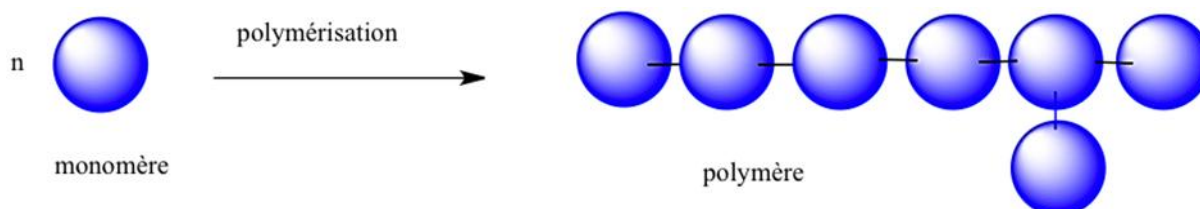


Fig.I.1 Monomère et polymère

1. Synthèse et caractéristiques des polymères :

Bien qu'il existe de nombreuses variantes des réactions de synthèse des polymères, on peut les ramener à deux grandes catégories :

- les réactions de polymérisation en chaîne
- les réactions de polycondensation

1.1. Polymérisations en chaîne :

La caractéristique commune des réactions de polymérisation en chaîne, qui les distingue des polycondensations, est la formation de centres actifs (intermédiaires réactionnels) ne préexistant pas dans le monomère. Ces centres actifs ont une réactivité très différente de celle des monomères. Ils fixent en général de nombreuses molécules de monomère, et la croissance du polymère s'effectue essentiellement par ces additions successives. [2]

La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la réaction d'amorçage proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagation. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction d'arrêt ou de terminaison. La chaîne cinétique peut aussi être coupée par quelques réactions de transfert, où l'extrémité active se transfère de la chaîne macromoléculaire en croissance à une autre molécule, dite agent de transfert, qui devient à son tour active. [3].

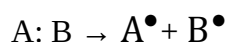
Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des motifs successifs, on peut classer toute polymérisation en chaîne dans l'un des sous-groupes suivants :

- polymérisation radicalaire ;
- polymérisation anionique ;
- polymérisation cationique ;
- polymérisation par coordination (amorcée par des complexes des métaux de transition).

Dans le premier cas, le centre actif est un radical libre. Dans les trois derniers cas, l'extrémité active de la macromolécule peut être associée à un contre-ion ou bien à un complexe de coordination. C'est le dernier type de polymérisation qui, à présent, est le plus important sur le plan industriel. [4].

1.1.1. Polymérisation radicalaire

Le centre actif est constitué par un groupement moléculaire porteur d'un électron non apparié, espèce de grande réactivité que l'on obtient généralement par rupture homolytique d'une liaison covalente au sein des molécules d'amorceur et de monomère :



Ces radicaux libres donnent lieu à diverses réactions que nous retrouverons au cours des différentes étapes de la polymérisation en chaîne : addition, élimination, combinaison, transfert. [1]. [4].

1.1.1.1. Amorçage

Cette étape comprend deux réactions successives.

La première est la génération de radicaux dits primaires à l'aide d'un amorceur radicalaire. Plusieurs procédés de production de radicaux primaires sont utilisables. On distingue les amorceurs thermiques, photochimiques et les amorceurs redox.



La deuxième réaction est l'addition du radical primaire sur une première unité monomère pour former le premier « maillon » de la chaîne polymère en croissance. C'est d'une manière générale la première réaction qui constitue l'étape lente et gouverne donc la vitesse globale du processus d'amorçage. [1].



1.1.1.2. Propagation

La propagation est la principale étape de la polymérisation radicalaire. C'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par additions successives d'unités monomères sur le « macro-radical » en croissance. Le nombre d'occurrence de la réaction de propagation gouverne le degré de polymérisation en nombre de la chaîne formée et donc la masse molaire du polymère formé. [4].

1.1.1.3. Terminaison

Les réactions de terminaison mettent en jeu deux macro-radicaux en croissance. Dans le premier cas, la réaction de recombinaison, deux macro-radicaux reforment une liaison covalente.

Dans le deuxième cas, la réaction de dismutation, les deux macro-radicaux donnent lieu à une réaction de transfert d'hydrogène, suivie d'une recombinaison. [4].

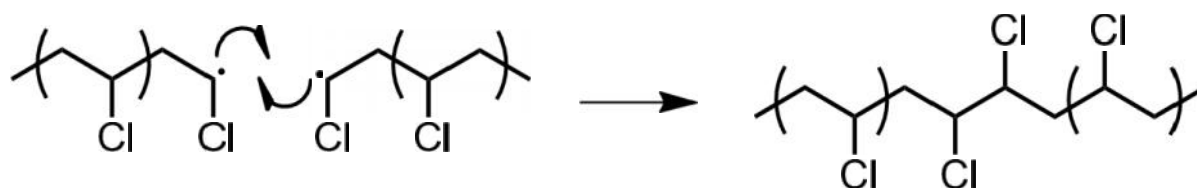


Fig.I.2 La terminaison par recombinaison du poly (chlorure de vinyle).

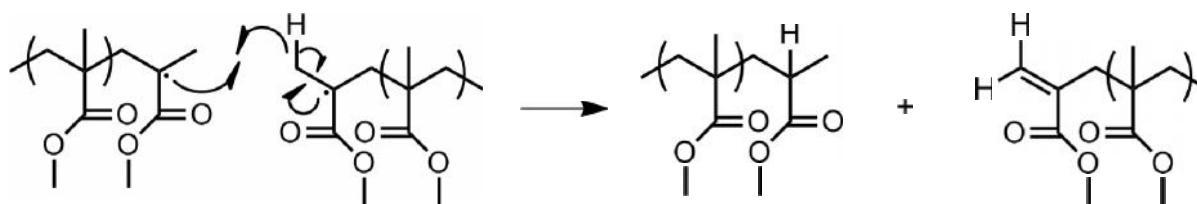


Fig.I.3 La terminaison par dismutation du Polyméthacrylate de méthyle.

1.1.2. Polymérisation ionique :

La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion). [5]

Les polymérisations ioniques sont relativement peu utilisées industriellement car elles nécessitent la présence de solvants organiques ; de plus, la récupération du polymère à partir des solutions en accroît le prix de revient. [4].

1.1.3. Polymérisation par coordination :

La polymérisation par coordination est une réaction de croissance en chaîne résultant de la fixation des électrons d'un monomère éthylénique ou de fixation des électrons d'un monomère hétérocyclique sur une orbitale vacante d'un atome de métal de transition

En plus de l'intérêt des structures (polyéthylènes linéaires, haute, moyenne et basse densité, polypropylène isotactique, etc...), l'utilisation des catalyseurs de polymérisation par coordination accélère ou même rend possible la polymérisation de certains monomères moins ou peu sensibles à l'action des amorceurs classiques

Quatre types de catalyseurs, sont utilisés industriellement :

- Les catalyseurs zeigler – natta,
- Les catalyseurs intermédiaires des métallocènes,
- Les catalyseurs philips,
- Les catalyseurs métathèse

1.2. La polymérisation par étape (Polycondensation)

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre oligomères. Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool

Le nombre de groupes fonctionnels qui peuvent réagir pour donner le polycondensat est appelé fonctionnalité f . Il est bien évident qu'avec des composés monofonctionnels, on ne peut pas obtenir de polymères, on obtient un composé normal. Pour que cela soit possible il faut que les monomères aient une fonctionnalité égale ou supérieure à 2

Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomère possède une fonctionnalité moyenne égale à 2, on obtient des polymères linéaires thermoplastiques, fusibles et solubles dans les solvants organiques. Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2, la polymérisation conduit à des structures d'abord ramifiées, puis réticulées, d'où la formation de réseaux tridimensionnels infinis. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à 2 génère un point de réticulation chimique reliant plusieurs chaînes de polymères entre elles

1.2.1. Les techniques de la polymérisation par étape (Polycondensation)

Techniquement, les réactions de polymérisation peuvent être effectuées de différentes manières suivant la nature du monomère et l'utilisation qui doit être faite du polymère. On distingue quatre techniques de polycondensation: La polycondensation en masse; la polycondensation en solution ; La polycondensation en suspension et à l'état solide ; la polycondensation interfaciale.

1.2.1.1.La polycondensation en masse

C'est la méthode la plus couramment employée. Les réactions sont généralement lentes à température ambiante, il est intéressant d'opérer à des températures suffisantes pour que les monomères et polymères soient fondus ; dans ces conditions, le milieu réactionnel est toujours homogène et la polymérisation se trouve facile. Mais outre la dépense énergétique supplémentaire correspondant à ce chauffage ; il apparaît des risques de dégradation des produits. La polycondensation en masse présente l'avantage de conduire à un polymère sec directement utilisable, mais malheureusement l'opération est assez lente, elle nécessite une importante dépense d'énergie

1.2.1.2.La polycondensation en suspension et à l'état solide

L'association de ces deux types de polycondensation a été utilisée dans la préparation de polyamides en deux étapes. Un dicarboxylate de phényle est d'abord polycondensé avec une diamine en suspension dans un hydrocarbure aromatique. Le phénol et le polymère précipitent dans le dispersant qui doit dissoudre le dicarboxylate de diphenyle sans gonfler le polyamide formé. Cette polycondensation en suspension donne un pré polymère (1000 à 4000) qui est ensuite pulvérisé et polycondensé à l'état solide

1.2.1.3.La polycondensation en solution

Bien qu'il s'agisse d'une méthode très développée en laboratoire, son utilisation industrielle est limitée. Son importance relative devrait cependant croître compte tenu du développement des nouveaux polymères aromatiques à températures de transition (T_g) et (T_f) élevées. Le mélange solvant contient en général un composé inerte vis-à-vis des réactifs et un agent gonflant du polymère ; un capteur de proton (pyridine, triméthylamine) est ajouté pour fixer le chlorure d'hydrogène formé. Le pouvoir solvant de ces composés organiques est fortement accru par l'introduction de sels minéraux tels que LiCl ou CaCl₂

1.2.1.4. La polymérisation interfaciale

La polycondensation interfaciale est une méthode de polymérisation rapide et irréversible utilisée pour la préparation des polyuréthanes, polyamides et polyarylates ester. Cette méthode met généralement en jeu des systèmes bi phasiques liquides constitués d'une phase aqueuse et une phase organique qui dissolvent sélectivement les deux monomères. Les monomères utilisés sont plus souvent très réactifs

2. Classification des polymères :

Il existe plusieurs modes de classification des polymères et peuvent être classés selon divers critères, l'essentiel des familles de polymères est schématisé sur la figure ci-dessous :

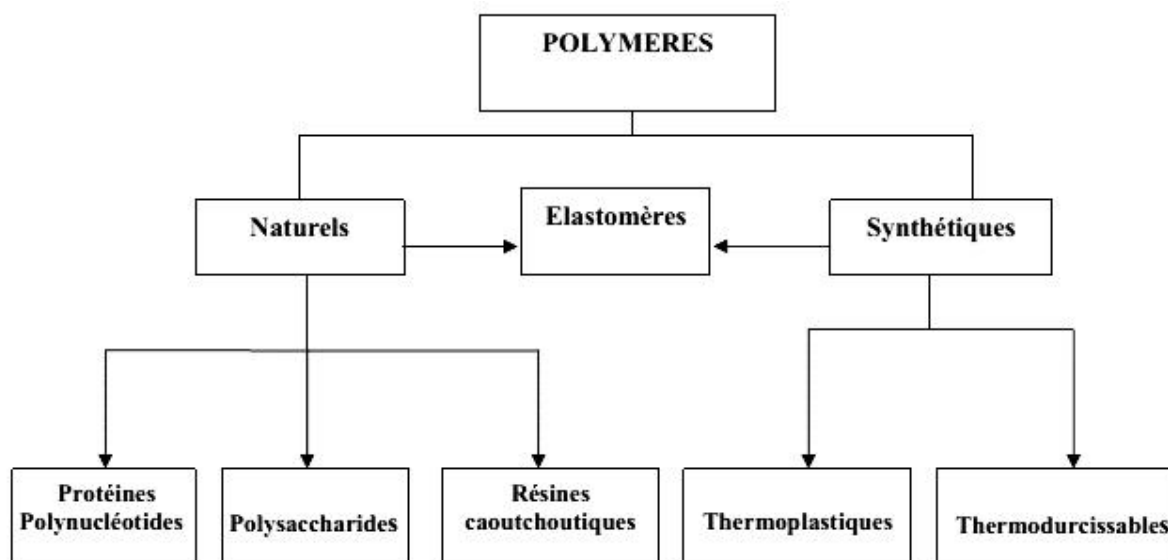


Fig.I.4. Classification des polymères [5].

2.1 Selon leur nature chimique : On distingue :

- **Polymères minéraux :**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre... Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile)

- **Polymères organiques :**

C'est la classe la plus riche comme : les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyles.

- **Polymères mixtes :**

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300 à 350°C) comme les silicones.

2.2. Selon l'origine :

On distingue les polymères naturels, les polymères Artificiels et les polymères Synthétiques :

- **Les polymères naturels :**

Issus des règnes végétal, animal ou minéral leur coté économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur a assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années. (Les polysaccharides (cellulose, amidon...), Les protéines (la laine, la soie ...). Le caoutchouc naturel...)

- **Les polymères artificiels :** (dérivés des polymères naturels)

Sont obtenue par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés, comme les esters cellulose (nitrocellulose, acétate de cellulose ...etc.), ou l'ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

- **Les polymères synthétiques :**

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

2.3. Selon leur domaine d'application :

On le regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

- **Les polymères de grande diffusion :**

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

- **Les polymères techniques :**

Ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses application ; les polyamides, les polyacétales...fond partie de cette famille.

- **Les polymères spéciaux :**

Ou polymères de fonction Présentant généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

2.4. Selon leur structure des chaines : (architecture)

- **Polymères linéaires ou monodimensionnels :**

Pour lesquels, chaque chaine macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun en une unité monomère (Fig. I. 02) chaines polymères est constitué de longueur variable, propriété désignée par le terme poly moléclarité.

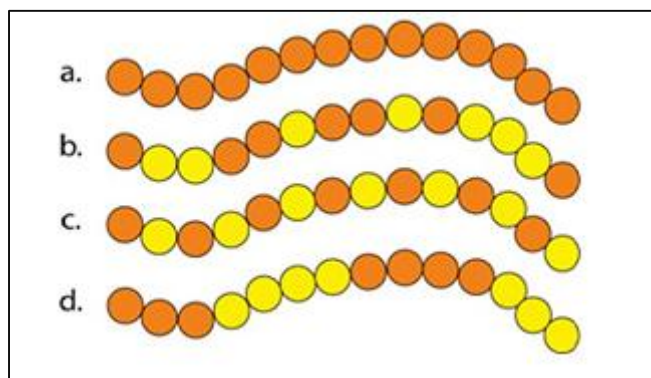


Fig. I.5 : (a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. alterné, d. séquencé)

- **Polymères Ramifiés:**

Ils découlent des réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques.

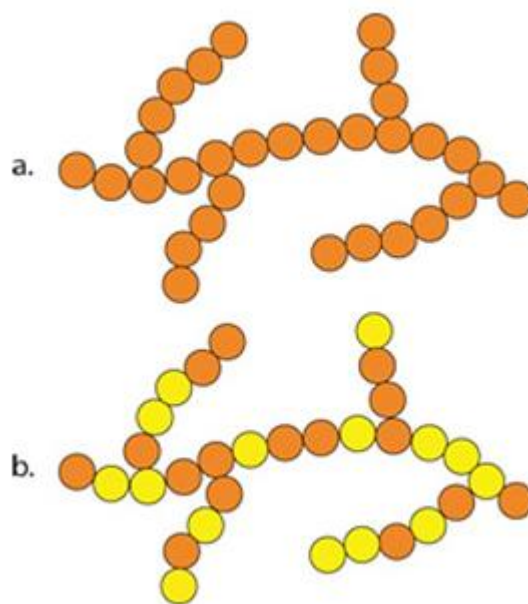


Fig. I.6 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

- **Polymères réticulés :**

L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou « crosslinked polymers ». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

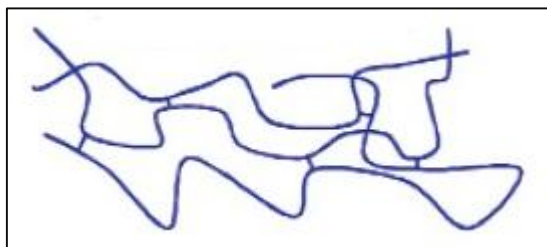


Fig. I.7 : Polymère faiblement réticulé.

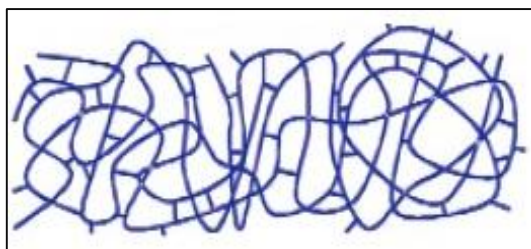


Fig. I.8 : Polymère fortement réticulé.

2.5. Selon leur comportement thermique :

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables,
- Les élastomères,
- Les élastomères thermoplastiques.

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité.

a. Les thermoplastiques :

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent se cristalliser en thermoplastique amorphes ou thermoplastique semi-cristallins, ils sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, soufflage, l'extrusion ou le roto moulage.

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.

b. Les thermodurcissables :

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurcissable .

c. les élastomères :

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécaniques.

Ils peuvent atteindre de très grandes allongements (jusqu'à 500 %) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation. [4].

d. les élastomères thermoplastiques :

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique. [4].

3. Comportement des polymères :

Le comportement mécanique des polymères est caractérisé par une très grande diversité apparente. En effet, pour les mêmes conditions d'utilisation, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutiques. Ainsi, dans la famille des polymères, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement : visco élastique, visco plastique, hyper élastique, durcissant, endommageable.

Cette diversité se retrouve, pour un même polymère, si l'on fait varier certaines de ses caractéristiques, ou simplement ses conditions d'utilisation. Il peut être rigide fragile, ductile ou élastique etc.

Ceci ne veut pas dire que le comportement d'un polymère est variable, voire incontrôlé. Ce sont les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables qui sont nombreux. [6].

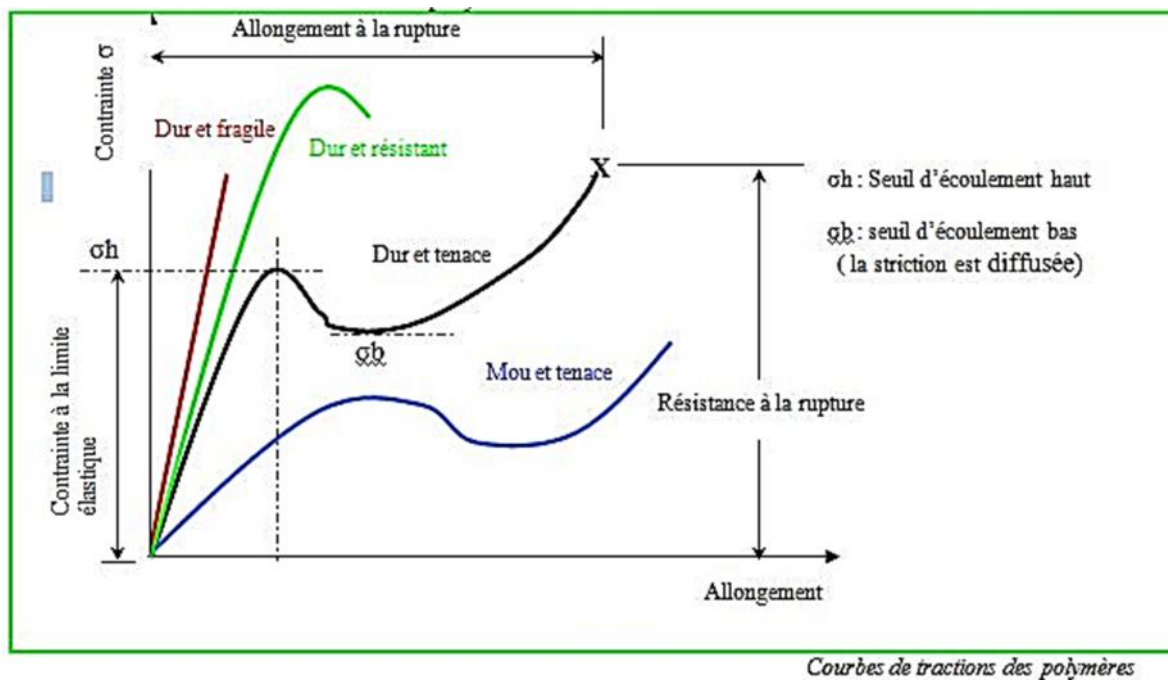


Fig.I.9 : Comportement des polymères

3.1. Les paramètres influents :

Les paramètres importants quant aux propriétés mécaniques des polymères peuvent être liés au polymère mais aussi aux conditions de mise en œuvre et aux conditions de sollicitation (sens, vitesse) ou d'environnement (température, pression, milieu environnant).

L'ingénieur doit donc, pour gérer les polymères et leur comportement, prendre l'habitude de s'informer au mieux sur les résines qu'il emploie, à savoir sur :

- L'architecture du polymère ;
- La formulation du polymère ;
- La mise en œuvre du matériau ;
- Les conditions d'utilisation.

De toute évidence tous ces paramètres ne sont pas tous indépendants puisque, dans une certaine mesure, la nature des chaînes conditionne leur organisation et leur comportement. [6].

3.1.1. L'architecture du polymère :

la nature et le nombre de co-monomères sont les premiers points à prendre en compte; En effet, c'est le choix des monomères qui conditionne la souplesse des enchaînements covalents du squelette des chaînes et en partie leur cohésion, par les interactions physico chimiques inter chaînes que les substituants autorisent.

Il faut aussi prendre en compte la nature des chaînes ; leur tacticité, leur linéarité, le taux et les longueurs de branchements, la nature des enchaînements des monomères (statistique, bloc, alterné) dans le cas des copolymères, la réticulation.

Enfin la longueur des chaînes conditionne leur capacité à développer des interactions « physiques », par exemple les enchevêtrements, qui interviennent dans la tenue mécanique du matériau final. [6].

3.1.2. La formulation du polymère

Un polymère industriel est toujours formulé, soit pour le stabiliser en cours de mise en œuvre, soit pour faciliter sa transformation, soit pour ajuster ses propriétés finales. Il convient donc d'essayer de connaître au mieux la nature et les taux d'additifs divers, d'éléments de mélanges et l'existence d'un agent de couplage entre phases. Il s'agit parfois d'un troisième polymère greffé qui stabilise plus ou moins la dispersion des phases et participe au transfert des contraintes d'une phase à l'autre. [6].

3.1.3. La mise en œuvre :

La mise en œuvre peut modifier :

- L'architecture du matériau, c'est-à-dire : la nature des chaînes en provoquant des ramifications ou des réticulations ; la longueur des chaînes par dégradation.
- La formulation en consommant des additifs ;
- L'organisation des chaînes en induisant la microstructure : extension et orientation moléculaire ; cristallisation.
- L'organisation spatiale des constituants : répartition et orientations des charges. [6].

3.1.4. les conditions d'utilisation :

En toute généralité la réponse d'un polymère peut dépendre :

- Du type de sollicitation : traction, compression ou cisaillement ;
- De la température qui est un paramètre primordial que nous allons détailler ;
- De la vitesse de sollicitation qui est d'importance équivalente à celle de la température, il est important de le noter dès à présent ;
- De la pression (du moins à haute pression) ;
- Du taux de déformation, car la déformation se traduit par une évolution structurale et donc une évolution des propriétés ;
- Du passé thermomécanique, c'est à dire d'une éventuelle dégradation pendant la mise en œuvre
- De l'environnement. Dans certains cas le taux d'humidité peut changer le comportement des polymères hydrophiles ; Des hydrocarbures peuvent gonfler le matériau.

Tous les polymères ne sont pas sensibles dans les mêmes proportions à chacun de ces paramètres. Il convient donc de les traiter au cas par cas.

3.2. Les propriétés mécaniques des polymères :

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations telles que pressions, étirement, frottement, cisaillement, chocs ou sous effets de la pesanteur.

Certains polymères sont appréciés pour leur stabilité dimensionnelle, d'autres comme les élastomères pour leur élasticité qui leur confèrent une excellente capacité d'absorption des chocs.

3.2.1. La limite élastique :

Certains polymères ne représentent pas de limite élastique évidente, c'est le cas des polymères fragiles pour lesquels l'échantillon rompe au cours du stade viscoélastique, ou bien des élastomères caractérisés par leur comportement hyperélastique. [7].

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

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

3.2.2. La viscoélasticité :

Les polymères sont des matériaux typiquement viscoélastiques : ils comportent une composante élastique, réversible conservative, doublée d'une composante visqueuse, irréversible dissipative. [8]. Autrement dits ; le comportement d'un matériau viscoélastique linéaire est intermédiaire entre celui d'un solide élastique idéal symbolisé par un ressort de module E (ou G) et celui d'un liquide visqueux newtonien symbolisé par un amortisseur de viscosité η .

3.2.3. La plasticité des polymères :

Après les déformations élastique et viscoélastique d'un polymère sollicité, il survient un comportement plastique dont il résulte ce qu'on appelle de l'endommagement. Au niveau macroscopique, les phénomènes de déformation plastique se traduisent principalement par l'apparition de bandes de cisaillement et/ou de craquelures. [9].

3.2.4. Mécanisme de déformation plastique :

- **Les bandes de cisaillement**

Lorsque l'on déforme un matériau polymère par cisaillement, ce dernier peut réagir de deux manières différentes. La déformation se répartit soit de manière homogène, comme c'est le cas avec la plupart des polymères thermoplastiques, soit elle est fortement localisée et visible sous forme de fines bandes, appelées bandes de cisaillement (shear band en anglais). Leur épaisseur varie de quelques micromètres à un millimètre. [9].

- **Les craquelures**

Une craquelure est constituée majoritairement de vacuoles (zones de vide pouvant atteindre 30 à 40 % du volume total) et autour desquelles on observe des fibrilles (chaînes macromoléculaires orientées). Cette dernière est le fruit d'un processus de transformation d'énergie. En effet, les deux surfaces de part et d'autre de la craquelure emmagasinent des énergies de surface de rupture ; énergie auparavant stockée sous forme élastique dans le matériau. Donc les craquelures sont bénéfiques car elles absorbent l'énergie mécanique, renforçant ainsi le polymère et évitant parfois la rupture. [9].

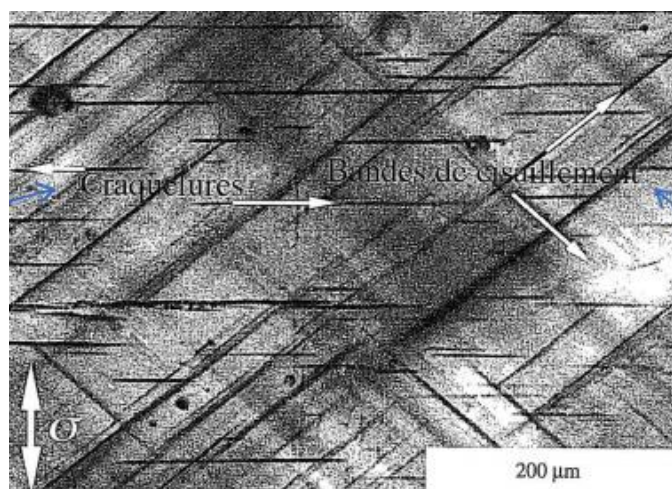


Fig.I.10 : Bandes de cisaillement et craquelures. [9].

3.3. Propriété thermiques des polymères :

Lorsqu'on parle de propriétés thermiques d'un polymère, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. Ainsi, les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur.

3.3.1. Transition de phase d'un polymère :

On entend par transition un changement de comportement qui se traduit par des modifications structurales, et ce sous l'effet de la variation d'un paramètre extérieur. Dans notre cas, le paramètre peut être la température ou une sollicitation mécanique plus ou moins rapide

3.3.2. Transition vitreuse :

Les polymères ont des propriétés viscoélastiques dépendantes de T° . Il existe une température dite de transition vitreuse (T_g).

Si $T > T_g$ le polymère est caoutchouteux

Si $T < T_g$ le polymère est vitreux

Il n'existe pas de rupture nette entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux. La transition ne se fait pas brutalement mais sur une plage de température autour de T_g . **Fig.I.10**

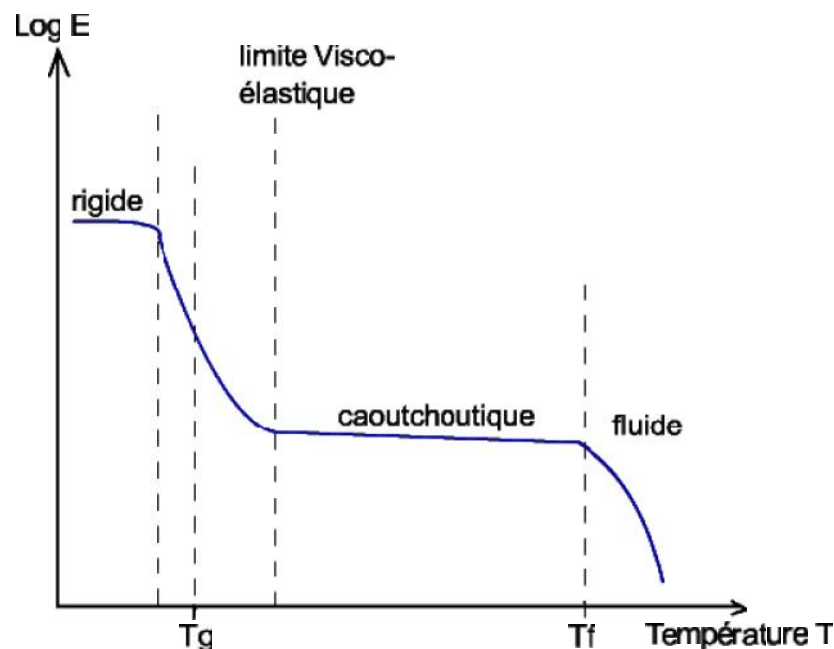


Fig.I.11. Schématisation de la transition vitreuse d'un polymère

4. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons fait une synthèse bibliographique sur les polymères en général et sur les thermoplastique en particulier, nature du polymère qui fera l'objet de notre étude.

Nous avons aussi passé en revue les différents comportements des polymères et les paramètres influents, qui sont d'une importance capitale dans la caractérisation de ces derniers.

Introduction

Les matériaux polymères possèdent souvent une résistance limitée au vieillissement qu'il convient de bien identifier si l'on veut garantir leurs propriétés d'usage sur le long terme.

Dans ce chapitre nous allons décrire les principaux aspects du vieillissement : l'influence des contraintes environnementales (UV, chaleur, oxygène...) ; les mécanismes chimiques de la dégradation ; la problématique de la simulation et de l'accélération des phénomènes en laboratoire ; et enfin l'approche permettant soit de prolonger la durée de vie du matériau, soit de la programmer pour faire face au cas particulier de la dispersion accidentelle ou à faible flux des matériaux polymères.

1. Vieillissement des polymères :

On appelle vieillissement toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effets de l'environnement. Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillissement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes, etc.). [11].

1.1. Vieillissement physique :

Nous conviendrons d'appeler vieillissement physique tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier. On reconnaîtra donc un vieillissement physique par l'absence de modifications de la structure chimique :

- **Soit à l'échelle moléculaire**

Par analyse élémentaire, par spectrométries IR, UV, RMN,...;

- **Soit à l'échelle macromoléculaire**

Pas de modification de la distribution des masses moléculaires, ni de la densité de réticulation. Le vieillissement physique peut résulter :

- de modifications de la configuration spatiale des macromolécules (relaxations d'enthalpie, de volume, d'orientation, de contrainte ; cristallisation ;...)
- de phénomènes de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) ;
- de phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif)

1.1.1. Vieillissement sans transfert de masse :

1.1.1.1. Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie :

Les variations de volume et d'enthalpie sont en fait deux aspects différents (mais parallèles) d'un même phénomène d'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire à l'état vitreux. Il s'agit en fait d'un phénomène lié à l'instabilité propre aux matériaux amorphes au-dessous de leur température de transition vitreuse (T_g). [11].

Lorsque, au cours de sa mise en œuvre, le polymère est refroidi, sa viscosité augmente brutalement lors du franchissement de la zone de transition vitreuse ; la mobilité moléculaire devient trop faible pour que le polymère adopte sa configuration d'équilibre, le matériau « se fige » avec un excès de volume et d'enthalpie. À une température pas trop basse au-dessous de T_g , la mobilité résiduelle va cependant permettre une évolution du matériau vers l'équilibre. Cette évolution est appelée vieillissement par relaxation de volume (VRV).

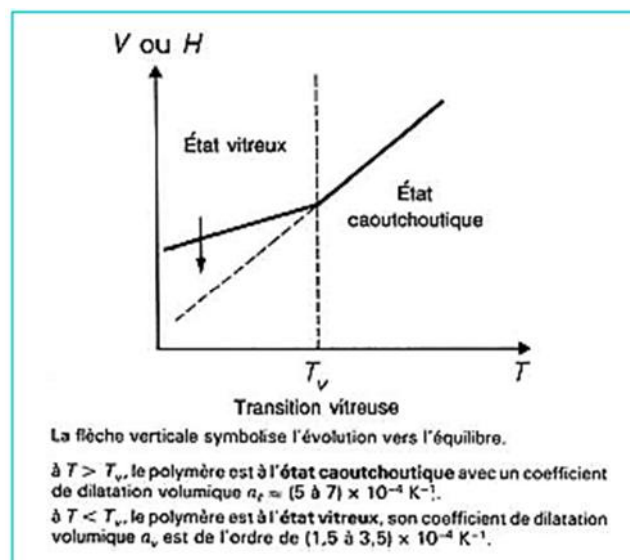


Fig.II.1. Variation avec la température du volume V ou de l'enthalpie H d'un polymère amorphe quelconque.

1.1.1.2. Vieillissement par Relaxation d'orientation

Lorsque, au terme des opérations de mise en œuvre, les macromolécules sont « figées » dans une configuration orientée, elles tendent à revenir à l'équilibre (pelote isotrope) dès que les conditions permettront une certaine mobilité moléculaire (température voisine de T_g ou supérieure, plastification par un solvant, etc.) [11].

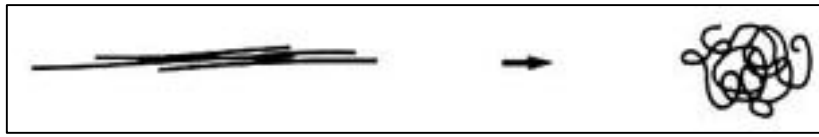


Fig.II.2. Schématisation d'une relaxation d'orientation

Sur le plan pratique, ce type de vieillissement se traduit essentiellement par des modifications dimensionnelles: on observe un retrait dans la direction d'orientation et un gonflement dans les directions perpendiculaires (si l'orientation est unidirectionnelle).

On rencontre également des cas de vieillissements par relaxation de contrainte avec des caractéristiques très similaires, la conséquence principale étant une déformation des pièces, accélérée par une élévation de température. [11].

1.1.1.3. Vieillissement par Postcristallisation :

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, on sait que le taux de cristallinité maximal n'est atteint qu'au terme de recuits prolongés. Le vieillissement thermique à une température comprise entre celle de fusion et celle de transition vitreuse ($T_F > T > T_v$) d'un polymère mis en œuvre dans des conditions normales (c'est-à-dire ayant subi une trempe plus ou moins brutale) pourra, dans ce cas, se traduire par une augmentation du taux de cristallinité (Postcristallisation), avec des conséquences bien connues, en particulier sur l'augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement et sur le retrait, la phase cristalline étant plus compacte que la phase amorphe. [11].

1.1.1.4. Vieillissement par chocs thermiques :

Les matériaux polymères sont des isolants thermiques. Soumis à des variations rapides de température, ils vont donc subir des dilatations différentielles liées aux gradients de température dans l'épaisseur, ou à la coexistence de phases ayant des coefficients de dilatation très différents (composites à fibres de verre ou de carbone, polymères contenant des charges minérales, etc.). Le vieillissement « par chocs thermiques » résulte en fait d'un endommagement mécanique et peut être en principe prédit si l'on dispose des données relatives à la diffusivité thermique, à la dilatation et à la loi de comportement mécanique du matériau dans l'intervalle de température étudié. [11].

1.1.2. Vieillessement par absorption de solvant :

Lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint. S'il s'agit d'une espèce peu soluble, ce qui est généralement le cas des gaz permanents (Oxygène, Hydrogène), les conséquences sont négligeables. Par contre, lorsqu'il s'agit d'une espèce relativement soluble (solvants, y compris l'eau), les effets sur le comportement mécanique peuvent être importants. [12].

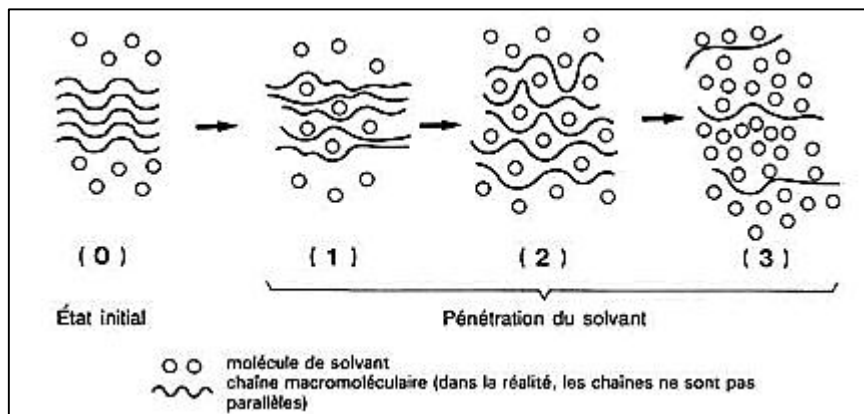


Fig. :II.3. Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère

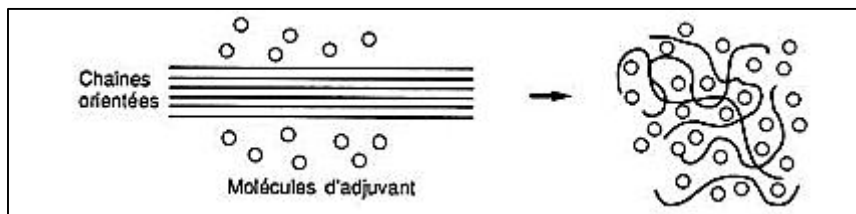


Fig.II.4. Schématisation d'une relaxation d'orientation induite par pénétration d'un solvant.

1.2. Vieillissement chimique :

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique ce vieillissement se superpose la plus souvent au vieillissement physique, et les deux phénomènes interfèrent.

1.2.1. Vieillissement thermochimique :

On appelle vieillissement thermochimique tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe : la température.

Sur le plan pratique, on peut distinguer les cas suivants :

- **Dégradation à température très élevée : pyrolyse**

Ces cas, en pratique, ne sont rencontrés qu'accidentellement et relèvent en général du domaine de la combustion.

- **Dégradation à l'état liquide**

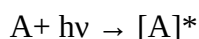
Les polymères industriels sont souvent relativement instables dans les conditions où est réalisée leur mise en œuvre (extrusion, injection, etc.). On peut distinguer les processus de dégradation purement anaérobies des processus d'oxydation se produisant essentiellement dans les machines de transformation au voisinage des zones d'alimentation et, éventuellement, des filières. Les températures de transformation constituent souvent un compromis entre l'exigence d'une fluidité élevée et la nécessité d'éviter une dégradation thermique très rapide. Même sans conséquences immédiates sur les propriétés physiques, une dégradation thermique limitée pendant la mise en œuvre peut avoir une grande influence sur le comportement ultérieur à long terme (consommation de stabilisant, création de nouvelles irrégularités structurales, etc.) [13].

- **Vieillissement dans les conditions d'utilisation**

C'est le cas le plus difficile à traiter en pratique, car il s'agit de processus extrêmement lents nécessitant, pour leur étude, le recours à des essais de vieillissement accéléré (avec les problèmes de représentativité des conditions opératoires), et souvent susceptibles de se combiner au vieillissement physique. Dans ce domaine, les processus d'oxydation ont souvent un rôle prédominant et l'on est en présence d'hétérogénéités à plusieurs échelles : morphologique et macroscopique. [13].

1.2.2. Vieillissement photochimique :

L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon par le milieu. Cette absorption va porter l'espèce absorbante A à l'état excité [A]*, c'est-à-dire ayant un niveau électronique d'énergie élevée, donc conférant à la molécule une certaine réactivité qu'elle n'a pas dans l'état fondamental. On peut écrire ce processus :



Avec $h\nu$ énergie de photon.

Ceci conduit à distinguer deux familles de polymères :

- Ceux dont le motif structural régulier n'absorbe pas dans l'UV solaire ($\lambda > 300 \text{ nm}$),

Dans ce cas, les problèmes de vieillissement photochimique sont exclusivement liés à l'existence d'irrégularités structurales et d'impuretés absorbantes (variant fortement avec les conditions de polymérisation et de mise en œuvre), capables de photosensibiliser le polymère. Cette photosensibilisation ne peut être importante, compte tenu de la faible concentration des espèces réactives, que si ces dernières amorcent des processus en chaîne autoentretenus, ce qui est le cas de la photo-oxydation

- Ceux dont le motif structural régulier absorbe dans l'UV solaire, généralement à l'extrême limite : ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 330 \text{ nm}$).

Dans ce cas, on peut s'attendre à l'existence d'une photochimie duale, liée à la coexistence de processus impliquant le motif monomère et de processus photosensibilisés par les impuretés et les irrégularités structurales. L'absorption se traduit par une atténuation de l'intensité lumineuse traversant l'échantillon. [13].

1.2.3. Vieillissement radiochimique :

Ensemble des processus résultant directement ou indirectement de l'interaction entre un matériau et des radiations ionisantes (rayons X, γ , α , β ...)

1.2.4. Vieillissement chimique en milieu réactif :

Dans un certain nombre de cas, les polymères sont, au cours de leur utilisation, en contact avec des gaz ou des liquides corrosifs avec lesquels ils sont susceptibles d'entrer en réaction. Rappelons qu'il est important de dissocier les effets physiques liés à la pénétration des réactifs dans le matériau des effets chimiques, les premiers étant en principe réversibles (sauf endommagement) les seconds étant irréversibles. L'utilisation abondante des polymères dans l'emballage, le transport de fluides divers, la protection contre la corrosion, le génie chimique, etc. créent une variété infinie de cas dont il est pratiquement impossible d'avoir une vue exhaustive. On peut cependant remarquer que pour la grande majorité, le vieillissement chimique en milieu réactif découlera de l'hydrolyse en présence ou non de bases, d'acides ou de sels susceptibles d'avoir un rôle catalytique. [13].

1.2.5. Vieillissement biochimique :

Ce sont des mécanismes de vieillissement causé par des organismes vivants, (métabolisation, colonisation de la surface, détérioration mécanique par des rongeurs...etc.). De tous ces mécanismes, seul le premier type a fait l'objet d'études approfondies, surtout dans le cadre de la recherche sur les plastiques biodégradables et sur les biomatériaux. [13].

1.2.6. Vieillissement chimique sous contrainte mécanique :

Les cas où les pièces en matière plastique sont soumises à des contraintes mécaniques au cours de leur utilisation sont très nombreux. Les contraintes peuvent être externes ou internes ou induites.

▪ Les contraintes externes

Résultent simplement des fonctions mécaniques de l'objet, par exemple: pression hydrostatique dans un réservoir ou un tube, fatigue cyclique sur une charnière ou une pale d'hélicoptère, etc., ou bien des gradients thermiques imposés à l'objet (cycle jour-nuit en exposition extérieure, cycle marche-arrêt pour de nombreux systèmes ayant une température de fonctionnement supérieure à l'ambiante, etc. [13].

▪ Les contraintes internes

Résultent de la mise en œuvre et le plus souvent sont liées à la vitesse de refroidissement de l'objet au terme de cette dernière.

▪ Les contraintes induites par le vieillissement

Résultent en particulier de la différence de structure entre peau et cœur (surtout dans le cas du vieillissement oxydant).

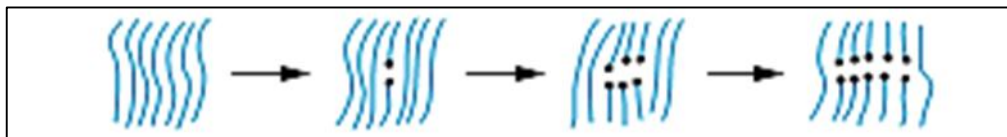


Fig.II.5. Formation d'un « submicrodéfaut » à la suite d'une coupure de chaîne induite par une contrainte mécanique. [13].

1.3. Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique:

1.3.1. Réactions de coupure statistique du squelette macromoléculaire :

Une grande variété de mécanismes chimiques peut conduire à des coupures « statistiques », c'est-à-dire réparties de façon aléatoire sur les chaînes macromoléculaires. [14].

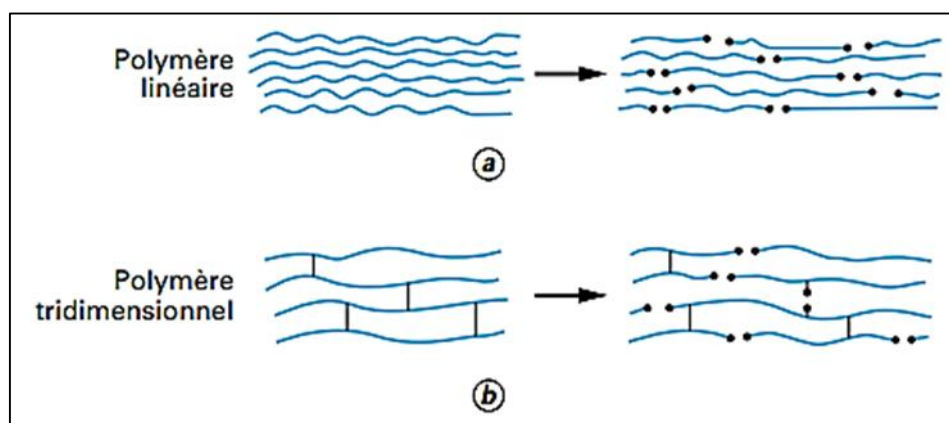


Fig.II.6. Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires. [14].

1.3.2. Réactions de dépolymérisation :

Les réactions de dépolymérisation sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple extrémité de chaîne), ou résultant d'une coupure statistique. [14].

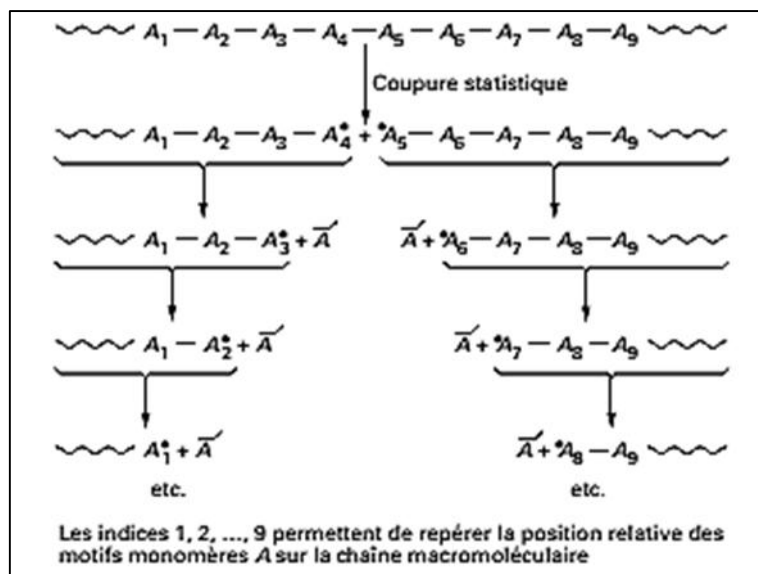


Fig.II.7. Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique

1.3.3. Réactions de réticulation

Elle correspond au processus inverse de la coupure statistique des chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule grande chaîne à partir de deux chaînes de polymère.

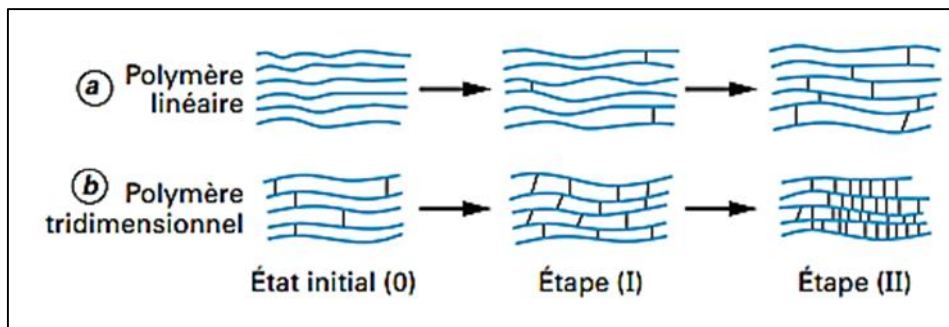


Fig.II.8. Représentation schématique des réticulations, polymère linéaire et tridimensionnel

1.3.4. Les réactions conservant le squelette macromoléculaire

Pour des taux d'avancement relativement faibles, ces réactions n'ont pratiquement aucun effet sur les propriétés mécaniques, mais peuvent affecter d'autres propriétés des polymères, essentiellement les propriétés électriques et optiques. Ce type de réactions se produit essentiellement au niveau des groupements latéraux par leur modification, l'élimination et la formation de doubles liaisons ou par cyclisation intramoléculaire.

2. Dégradation thermique des polymères

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

2.1. Classification des réactions de dégradation

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

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

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

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

- **Réaction de ramification**

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

- **L'élimination**

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

- **La cyclisation**

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

2.2. Récapitulation :

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

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

3. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les différents types de vieillissement des polymères et les mécanismes responsables de la dégradation.

Introduction

Dans un premier temps, nous présentons le matériau d'étude qui est la PMMA (Poly méthacrylate de méthyle), son évolution au cours du temps. Nous procéderons ensuite à la description du comportement du PMMA face aux différentes sollicitations.

1. Matériau d'étude :

Le matériau utilisé pour ce projet est le Polyméthacrylate de méthyle réf IG840, sous forme de feuille extrudée de 3 mm d'épaisseur, fabriqué par DECOPLAST.

▪ Aperçu historique :

Les premiers esters d'acide acrylique furent découverts dès 1873. Mais les études sur le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ont été commencées par le Dr Röhm en 1901. En 1933, la société Röhm und Haas introduit sur le marché le premier PMMA, le Plexiglas. C'est alors que débute la marche victorieuse de cette matière plastique qui reste encore aujourd'hui la plus transparente et la plus claire. Le procédé développé en 1932 par ICI est toujours utilisé pour la fabrication des PMMA. [15].

1.1. Description générale :

Il est souvent nommé "acrylique" - bien que ce terme recouvre en fait une grande famille de polymères chimiquement apparentés. Le PMMA est un thermoplastique amorphe, transparent et sans couleur qui est dur et rigide mais fragile et sensible à l'entaillage. Il a une bonne résistance à l'abrasion et aux U.V. et une excellente transparence optique mais une résistance médiocre aux basses températures, à la fatigue et aux solvants. Bien que combustible, la quantité de fumée qu'il émet est faible.

Dans ses qualités courantes, le PMMA peut être fabriqué par extrusion ou par injection. On utilise également la coulée de monomères qui permet d'atteindre des masses moléculaires bien plus élevée avec des propriétés améliorées. [15].

1.2. Elaboration et propriétés :

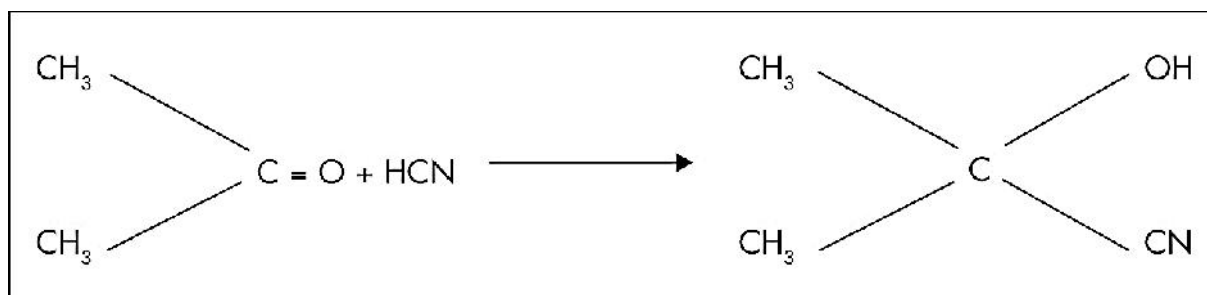
1.2.1. Préparation du monomère

Le monomère, MMA, est particulièrement instable, sans adjonction d'inhibiteurs (hydroquinone par exemple). L'action de l'oxygène, de la chaleur, de la lumière, ou l'addition d'un peroxyde suffit pour provoquer la polymérisation.

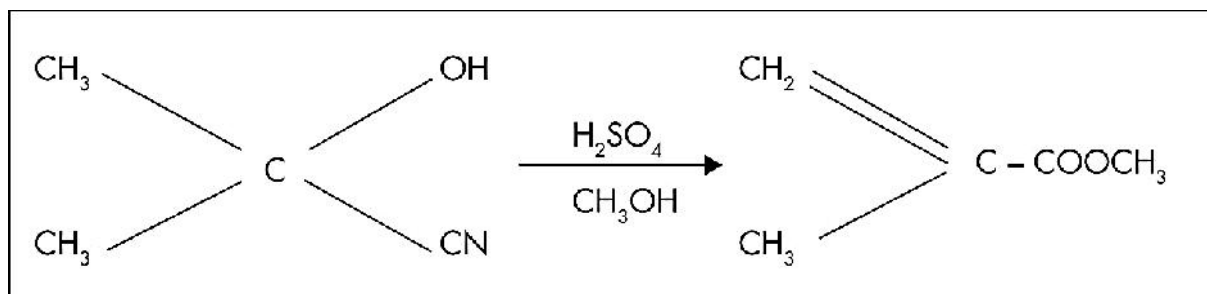
Le monomère, méthacrylate de méthyle, est fabriqué selon différents procédés :

- **À partir d'acétone et d'acide cyanhydrique : [15].**

L'acétone et le cyanure d'hydrogène servent de matières premières. La cyanohydrine qui est un produit intermédiaire est convertie par l'acide sulfurique en ester sulfaté du méthacrylamide, dont l'hydrolyse donne du bisulfate d'ammonium et de l'acide méthacrylique qui estérifié avec du méthanol, donne le méthacrylate de méthyle.



Un traitement à l'acide sulfurique et au méthanol est ensuite effectué.



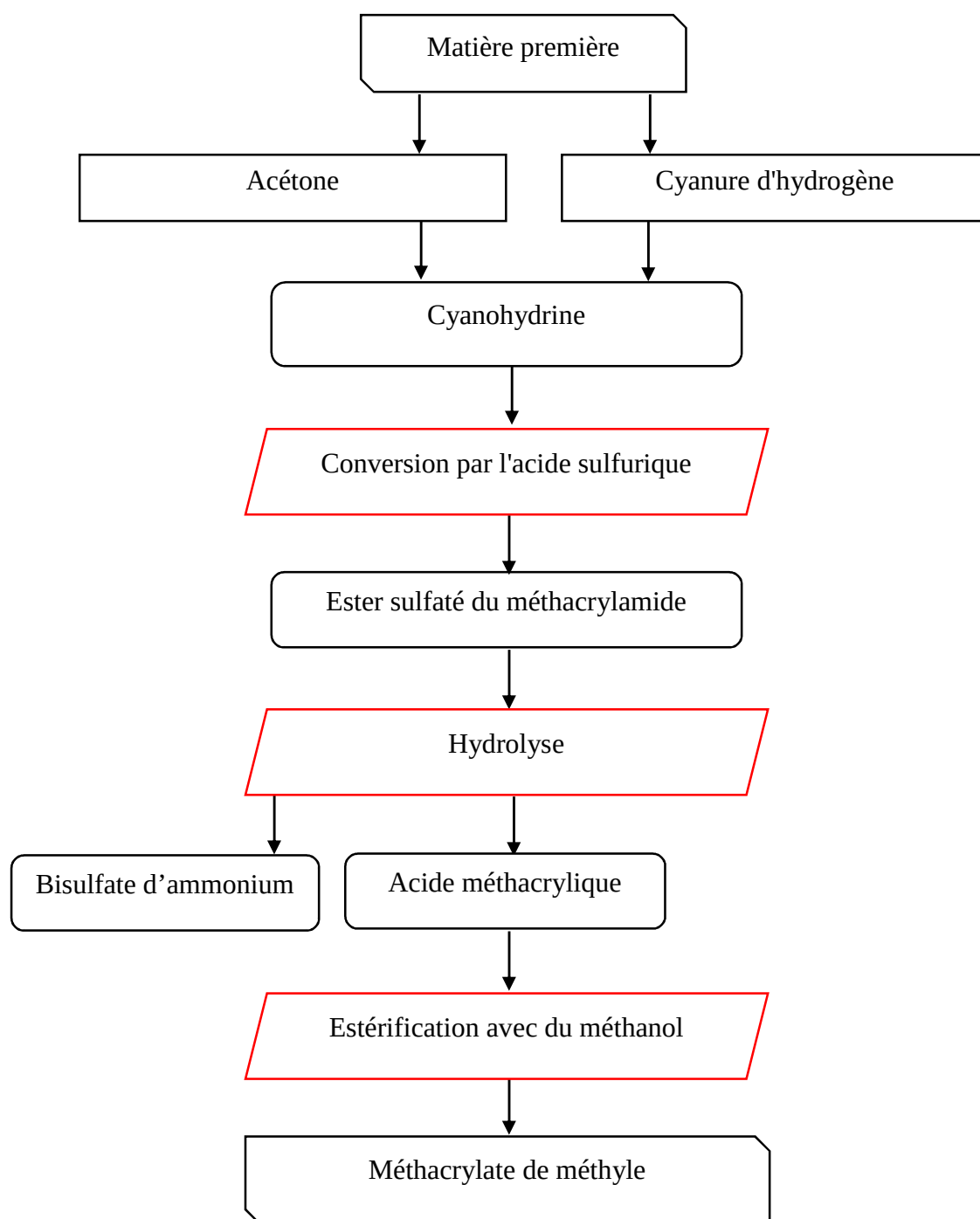


Fig.III.1.Shématisation de l'élaboration du monomère méthacrylate de méthyle. [15].

- **À partir de propionaldéhyde et de formaldéhyde :**

L'ensemble donne, adjoint à un catalyseur, la méthacroléine que l'on fait réagir avec l'oxygène pour former l'acide méthacrylique. La réaction avec le méthanol donne le méthacrylate de méthyle. Ce procédé n'utilisant pas l'acide sulfurique est plus favorable pour l'environnement. [15].

1.2.2. Préparation du polymère :

La polymérisation se fait par voie radicalaire et selon deux procédés : en coulée ou en masse, entre deux plaques de verre avec le catalyseur, à 50 °C, afin d'obtenir des plaques ou des pièces moulées épaisses et de formes diverses ; en suspension, afin d'obtenir des perles.

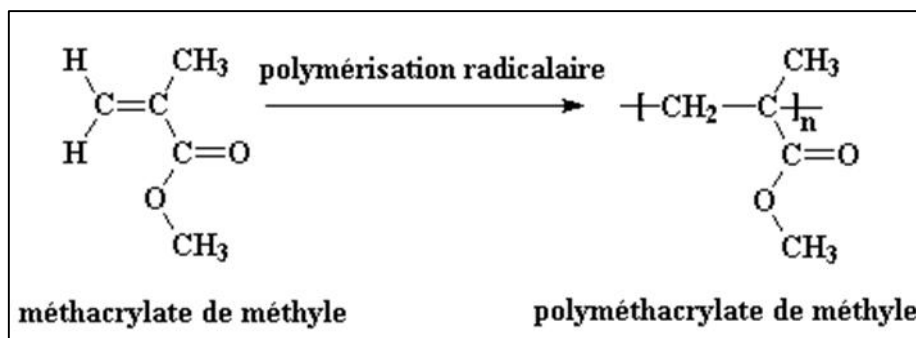


Fig.III.2. Réaction de polymérisation du PMMA

1.3. Propriété du PMMA :

1.3.1. Propriétés physico chimique : [16]

Masse volumique, selon NF T 51-063 ou norme équivalente **1, 18 g/cm³**

Absorption d'eau en 24 h, selon NF T 51-166 ou norme équivalente..... **0, 25 %**

1.3.2. Propriétés mécaniques : [16]

Module d'élasticité en traction, selon NF T 51-034 ou norme équivalente **7,7 à 13 GPa**

Contrainte de rupture en traction, selon NF T 51-034 ou norme équivalente..... **65 à 75 Mpa**

Allongement à la rupture en traction, selon NF T 51-034 ou norme équivalente **2 à 7 %**

Contrainte au seuil d'écoulement haut en traction, selon NF T 51-034 ou équivalente. **30 MPa**

Allongement au seuil d'écoulement haut en traction, selon NF T 51-034 ou équivalente **2 à 7%**

Module de flexion, selon ISO 178 ou norme équivalente	2, 28 à 3,32 GPa
Contrainte de rupture en flexion, selon ISO 178 ou norme équivalente.....	84 à 110 Mpa
Contrainte de rupture ou contrainte au seuil, en compression, selon ISO 604 ou norme équivalente	73 à 110 MPa
Module en compression, selon la norme ASTM D 695	2,59 3,22 GPa
Résistance au choc Izod avec entaille, selon ISO 180 A ou norme équivalente ...	10 à 130 J/m
Dureté Shore D, selon T 51-109 ou norme équivalente	60 à 70
Dureté Rockwell M, selon ASTM D 785 ou norme équivalente	95

1.3.3. Propriétés thermiques : [16]

Coefficient de dilatation thermique linéique, selon NF T 51-221 ou équivalente $7 \cdot 10^{-5} K^{-1}$	
Conductivité thermique, selon, NF X 10-021 ou norme équivalente	0,17 $W^{-1} K^{-1}$
Température d'utilisation en continu, ...	- 40 à 85 °C
Température de transition vitreuse.....	90 à 135°C
Température de fléchissement sous charge TFC A sous 1,82 MPa, selon NF T 51-005 ou norme équivalente	70 à 100 °C
Température de fléchissement sous charge TFC B sous 0,46 MPa, selon ISO 75-2 ou norme équivalente	75 à 115 °C

1.3.4. Propriétés diélectriques : [16]

Résistivité superficielle, selon NF C 26-215 ou norme équivalente	16 Ω
Résistivité transversale, selon NF C 26-215 ou norme équivalente	16 $\Omega \cdot cm$
Rigidité diélectrique, selon NF C 26-226 ou norme équivalente	15 à 22 kV/mm
Permittivité relative (ou constante diélectrique) à 50 Hz selon NF C 26-230 ou CEI 250 ou norme équivalente ...	3,6
Facteur de dissipation diélectrique (ou tangente de l'angle de pertes) à 50 Hz selon NF C 26-230 ou CEI 250 ou norme équivalente	500

1.3.5. Autres Propriétés : [16]

Indice de réfraction 1,493

Indice d'oxygène, selon NF T 51-071 ou norme équivalente 19 à 20

2. Comportement du PMMA et paramètres influents :

2.1. Effets de la vitesse de déformation :

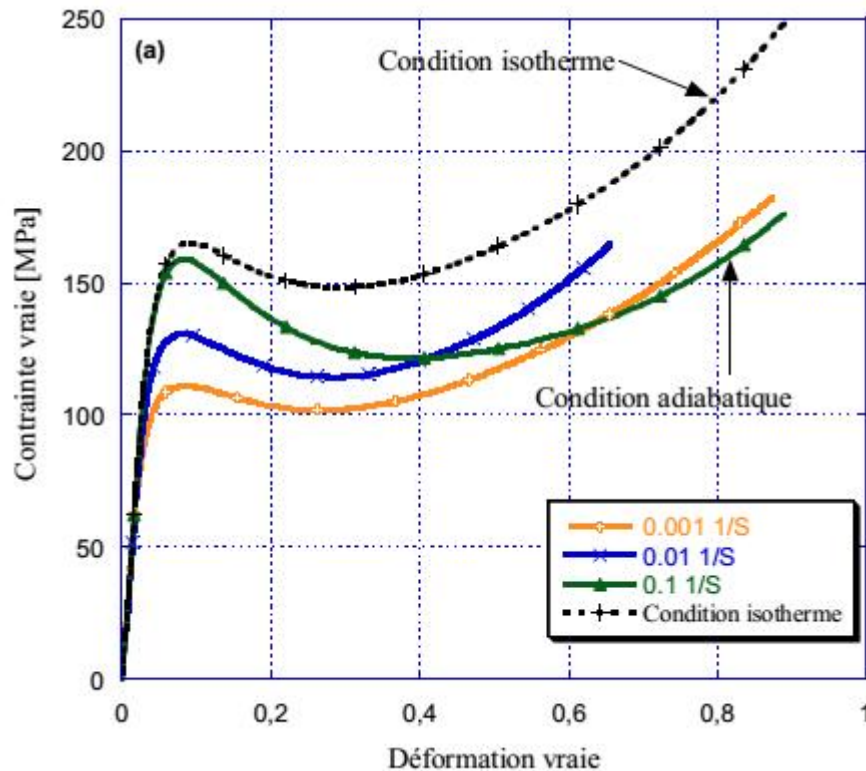


Fig.III.3. Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations à $T = 25^{\circ}\text{C}$, La correction isotherme est appliquée à l'essai à 0.1 s^{-1} . [18].

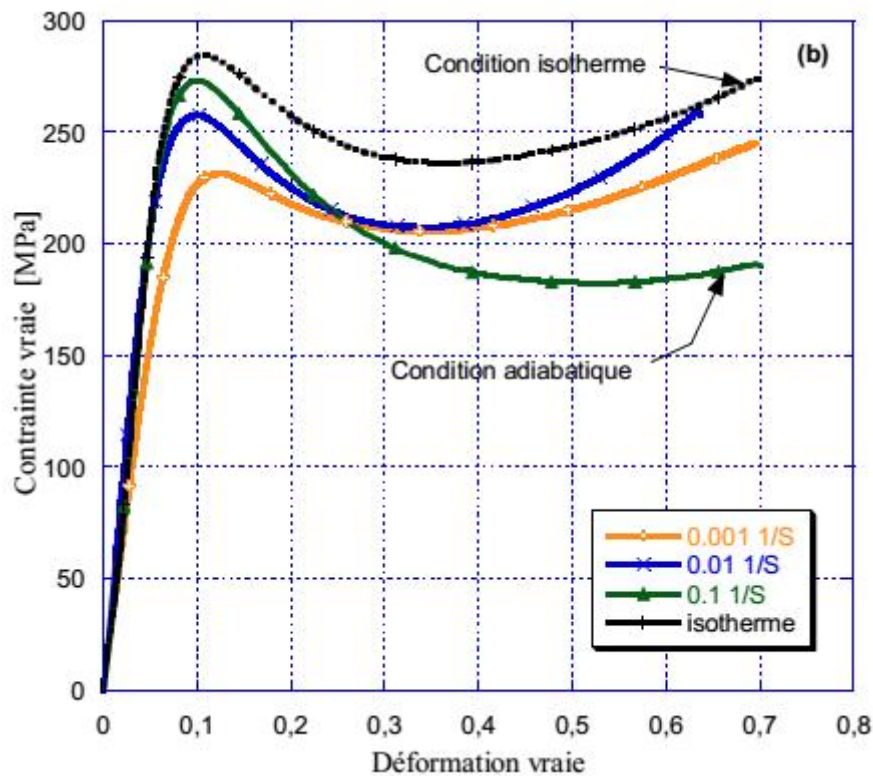


Fig.III.4. Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations à $T = -40\text{ °C}$, La correction isotherme est appliquée à l'essai à 0.1 s^{-1} . [18].

La contrainte d'écoulement augmente avec la vitesse de déformation. Plusieurs auteurs postulent que cette augmentation de la contrainte d'écoulement est due au processus secondaire des molécules. Richeton et Al montrent que l'augmentation de la vitesse de déformation limite la mobilité des chaînes moléculaires dans les polymères. Cet effet devient plus remarquable à basses températures. Ainsi le Module d'Young dépend aussi de la vitesse de déformation. Dans le cas du PMMA l'augmentation de la vitesse de sollicitation entraîne une élévation du module d'Young. [18].

2.2. Effet de la température :

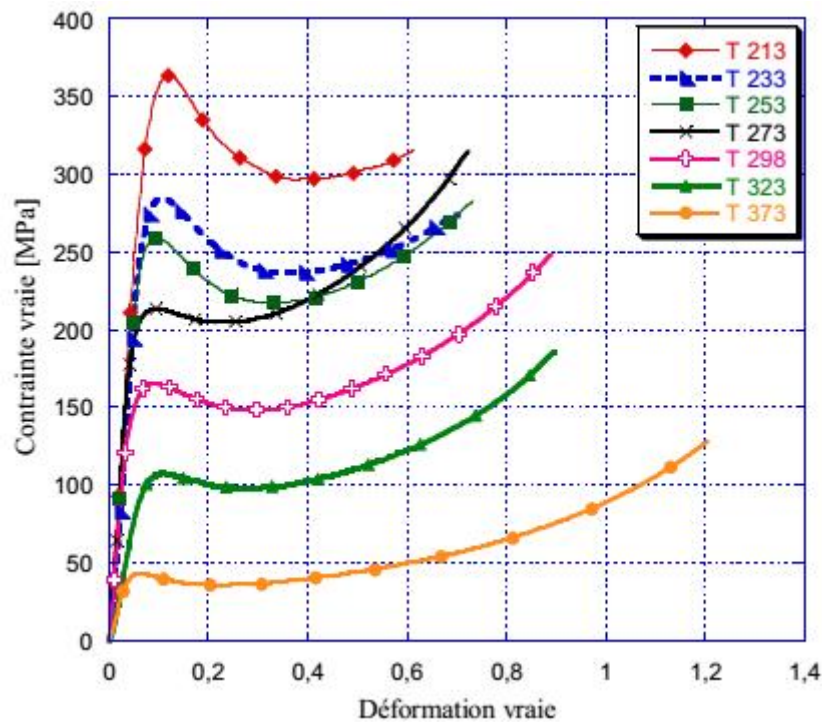


Fig.III.5. Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour différentes températures

(-60°C, -40°C, -20°C, 0°C, 25°C, 50°C, 100°C)

La figure présente les courbes contrainte vraie-déformation vraie pour différentes températures à vitesse de déformation constante. On remarque que le PMMA présente une augmentation significative de la contrainte d'écoulement ainsi le module d'Young pour les basses températures (-60°C, -40°C, -20°C). Richeton et al. [4] ont postulé que la raison pour cet effet est que ces températures sont au-dessous de la température de relaxation secondaire du PMMA qui est de l'ordre de (10°C).

Le PMMA présente un comportement fragile à basses températures et à vitesses plus élevées.

3. Dégradation thermique du PMMA. [19] :

3.1. Dégradation thermique du PMMA sous gaz inerte :

Beaucoup d'études ont été consacrées à la dégradation thermique du PMMA et ont montré qu'il se dépolymérise à 99 % en libérant le monomère (MMA). Les études les plus récentes permettent une bonne interprétation des phénomènes observés. *Kashiwagi* et *coll* ont montré que la dégradation thermique du PMMA polymérisé par voie radicalaire, se déroulerait en trois étapes [19] :

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

Ultérieurement, *Manring* et *coll.* ont effectué une étude plus complète sur les différentes étapes impliquées dans la dégradation thermique du PMMA. Les résultats principaux sont les suivants [19] :

- Premièrement, les liaisons faibles "tête-tête" réduisent la température de dégradation du polymère en favorisant la coupure homolytique de la chaîne. Cependant, le taux apparent de scission de la chaîne principale serait considérablement réduit par des recombinaisons dues à des effets de cage, diminuant l'influence de ces liaisons "tête-tête".
- Deuxièmement, ils ont montré que la dégradation au niveau des doubles liaisons en bout de chaîne est initiée par un transfert radicalaire aux extrémités de type vinylique. N'importe quelle réaction produisant un radical serait capable de dégrader le polymère par ce mécanisme de transfert. Selon toujours les mêmes auteurs, les radicaux libres impliqués seraient de petite taille et proviendraient d'impuretés, de radicaux provenant de la scission des liaisons "tête-tête", de la scission en B du groupe vinylique situé aux extrémités des chaînes ou de la scission aléatoire.

- Enfin, ils ont proposé que la scission aléatoire de la dégradation du PMMA pourrait être initiée par une coupure homolytique de groupe latéral méthoxycarbonyle suivie d'une scission en B plutôt qu'une initiation par coupure aléatoire de la chaîne .

De tous ces résultats, il ressort que le mécanisme de dégradation est plutôt bien compris en atmosphère inerte. La dégradation thermique du PMMA synthétisé par polymérisation radicalaire s'effectuerait en quatre étapes [19] :

- La première correspondrait à l'étape de dégradation initiée par la scission des doubles liaisons à I 'extrémité des chaînes.
- La deuxième et la troisième étape seraient le résultat de la scission des liaisons anormales "tête-tête» et de la dégradation initiée par transfert radicalaire à I 'extrémité insaturée des chaînes formées après la dégradation des liaisons tête-à-tête.
- La quatrième étape serait initiée par une scission aléatoire de la chaîne polymérique (dépolymérisation totale).

NB :

Il faut noter que ce mécanisme de dégradation n'est valable que pour les PMMA synthétisés par voie radicalaire (méthode la plus utilisée au niveau industriel).

Le PMMA synthétisé par voie anionique ou stabilisé lors du procédé de synthèse, se dégraderait directement par scission aléatoire de la chaîne polymérique .

3.2. Dégradation thermique du PMMA sous air [19] :

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

Toutefois ce phénomène de stabilisation ne serait plus vérifié à plus haute température pour les scissions aléatoires de la chaîne polymérique, qui semblent même être favorisées par l'oxygène. Les radicaux ainsi formés réagiraient avec l'oxygène pour donner des radicaux Peroxydes ROO, Qui capterait un hydrogène conduisant à la formation de ROOH.

Ensuite la disparition de ROOH conduirait à la formation de deux radicaux RO et OH, très réactifs, qui pourraient donc réagir sur d'autres chaînes polymériques et accélérer la dégradation [19].

Lors de la dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte, la phase volatile est constituée de monomère à **99 %**, tandis que sous air, ce taux baisse à **95,6 %** laissant apparaître d'autres produits (Tableau III. 1). Ces différents produits de pyrolyse ne seraient pas formés par réaction entre le monomère et l'oxygène en phase gazeuse mais en phase condensée, au sein de la chaîne polymérique.

Produit	Pourcentage
Méthacrylate de méthyle (MMA)	95,6
Epoxy - Méthylpropanoate de méthyle	2,2
Pyruvate de méthyle	0,4
Itaconate de diméthyle	0,3
Acétaldéhyde	0,3
Acide méthacrylique	0,2
Acétone	0,12
Acide acétique	0,05
Butanone	0,04
Ethyle acrylate de méthyle	0,04

Tableau III. 1. Analyse des gaz de pyrolyse d'un PMMA dégradé sous air [19]

Introduction

Dans cette partie nous présenterons les différentes techniques et protocoles expérimentaux utilisés lors de la réalisation de ce travail, par la suite nous présenterons les différents résultats obtenus puis nous terminerons par une conclusion générale.

1. Détermination du comportement mécanique instantané :

L'étude expérimentale du comportement instantané jusqu'à la rupture s'effectue le plus souvent en appliquant à une éprouvette une déformation à vitesse constante, pour différents types de sollicitations telles que traction, flexion, compression ou cisaillement, et en enregistrant la courbe force-déformations. Ces quatre comportements peuvent être étudiés avec le même ensemble expérimental appelé machine de traction ou dynamomètre, décrit dans la norme **NF EN ISO 5893**.

1.1. 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. [17]

1.2. Essai de compression :

Des dispositifs inverseurs ou 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. [17]

1.3.Réalisation des éprouvettes :

1.3.1. Eprouvette de traction :

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.

La géométrie des éprouvettes spécifiée dans la norme **NF EN ISO 527**, est illustrée en Fig.III.2, ces dernières ont été usinées par découpeuse Laser, à partir de feuille de PMMA extrudée. [17]

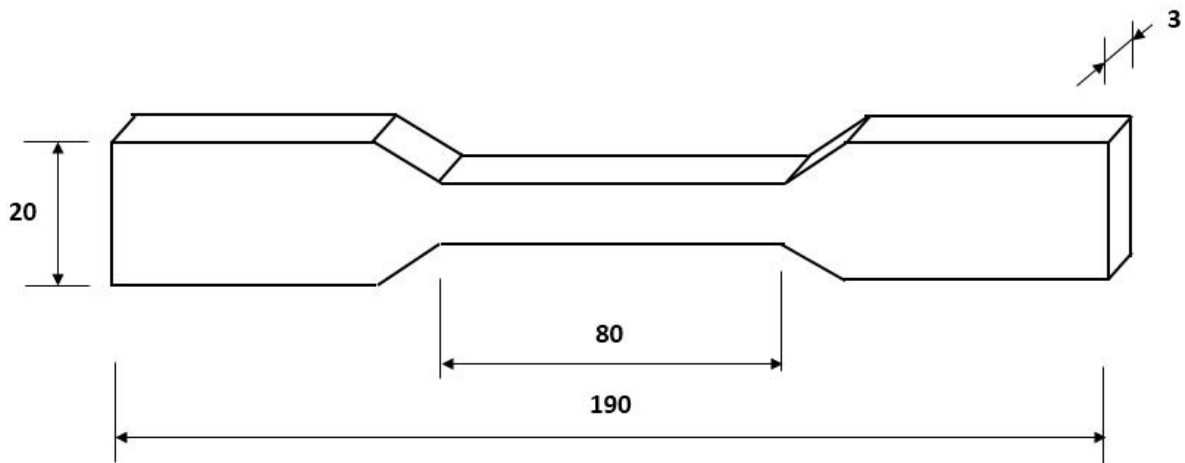


Fig.IV.1. Géométrie des éprouvettes de traction [17]

1.3.2. Eprouvette 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 choisis d'utiliser des éprouvettes prismatiques dont la géométrie répond aux spécifications de la norme **NF EN ISO 604**.

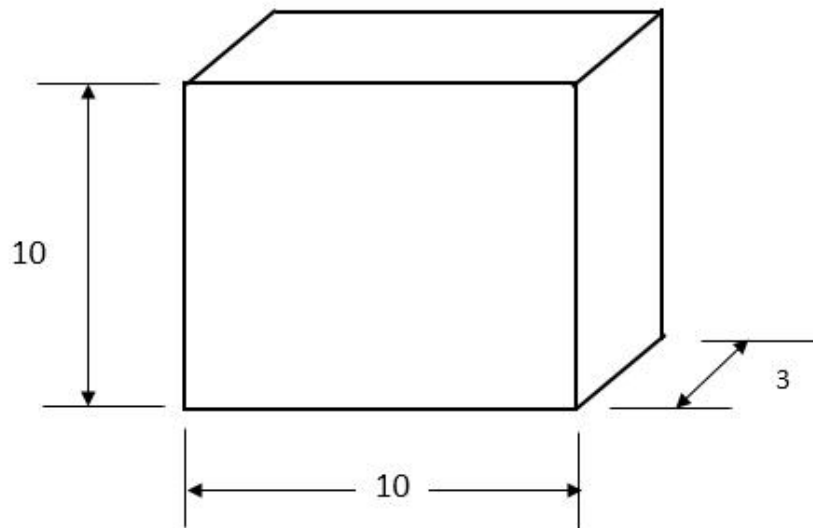


Fig.IV.2. Géométrie des éprouvettes de compression [17]

1.4.Expression des résultats :

Les courbes (force F –allongement ΔL) fournies par la machine peuvent être transformées en courbes (contraintes σ – allongements relatifs ϵ) 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 σ – allongements ϵ) vraies, c'est-à-dire en se rapportant à la section instantanée $S(t)$.

- **Courbe Contrainte déformation :**

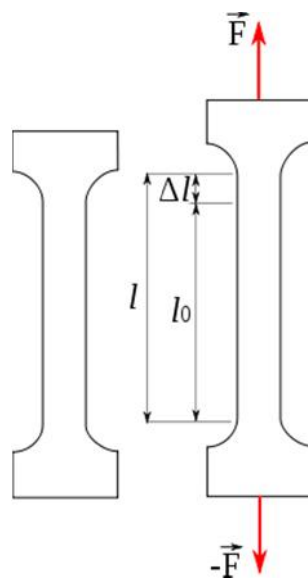


Fig.IV.3. Déformation de l'éprouvette sous charge.

La contrainte σ associée à la force F est définie par :

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

Avec S la section de l'éprouvette. Cette grandeur σ 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 :

$$\varepsilon_n = \Delta l / l_0$$

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 $\epsilon_1 = 0,0005$ et $\epsilon_2 = 0,0025$, comme le montre la courbe de traction présentée sur la figure.

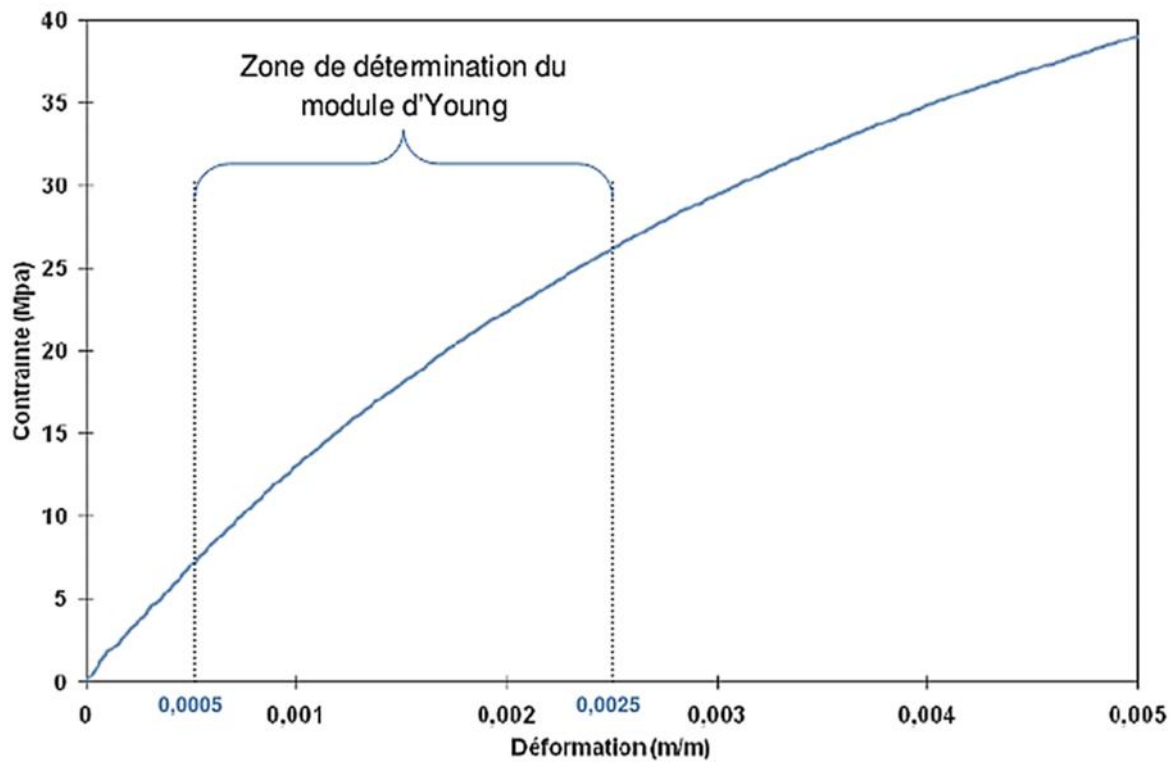


Fig.IV.4.Schématisation de la zone de détermination du module de Young

2. Dispositifs expérimentaux :

2.1. Etude de l'influence de la température :

Nous avons pour cela équipé la machine de traction d'une cellule chauffante comme l'illustre la figure ci-contre

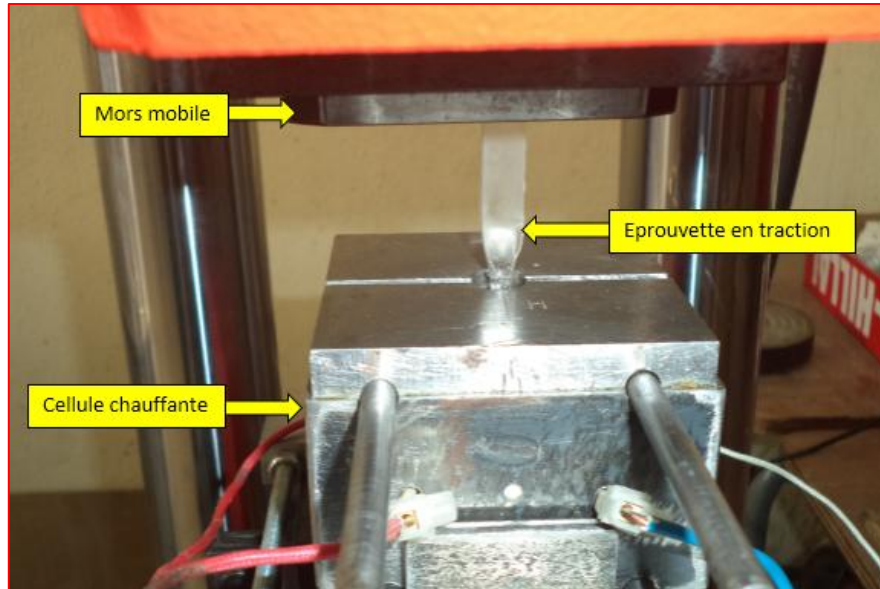


Fig.IV.5.Dispositif de traction avec cellule chauffante

2.1.1. Cellule chauffante :

Conçue et mise au point par le laboratoire de mécanique de l'université Mouloud MAMMERI de tizi Ouzou, elle est composée d'une résistance chauffante qui produit de la chaleur, de brique réfractaire et fibres d'alumines 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.

2.1.2. 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 en dessous.

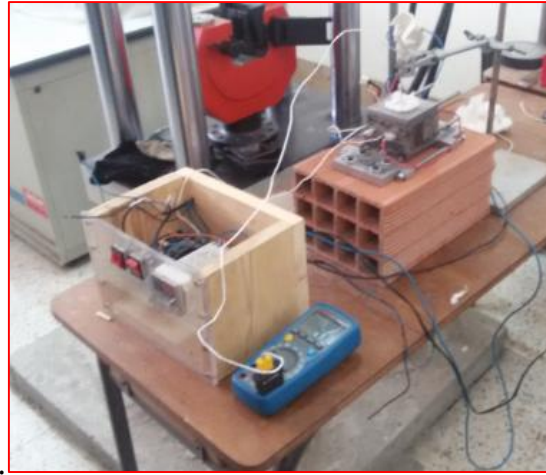
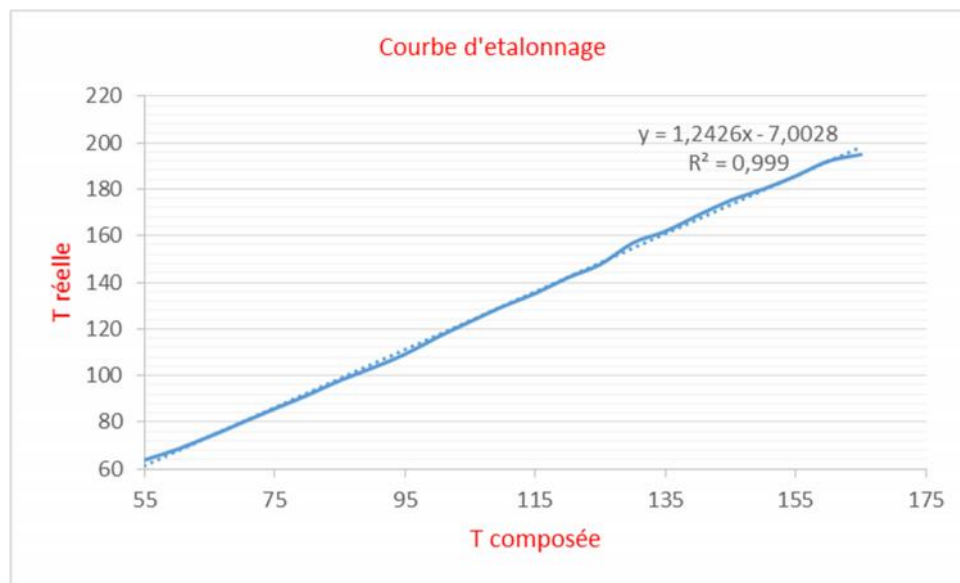


Fig.IV.6. Dispositif d'étalonnage de la cellule chauffante.

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°, à travers des paliers de température de 5°.



FigIV.7. Courbe d'étalonnage de la cellule chauffante.

2.2. Dispositif de vieillissement thermique :

Pour effectuer le vieillissement thermique accéléré, nous avons utilisé une étuve de type MEMMERT, c'est une enceinte chauffante fonctionnant sous atmosphère contrôlée, sa température maximale est de 250°C. L'étuve en question est équipée d'un système de chauffage électrique.



Fig.IV.8. Etuve utilisée pour le vieillissement.

On a choisit d'utiliser des temps de maintien de trois, six et neuf jours c'est-à-dire 72h, 144h et 216h ainsi qu'à l'état vierge, ceci pour les trois températures de 40°C, 80°C et 140°C.

2.3. Vieillissement thermique accéléré :

Il s'agit d'un grands défi car la mise au point de tout nouveau matériau doit pouvoir s'affranchir au maximum du délai nécessaire pour valider sa durabilité, ce qui implique des études de vieillissement accéléré.

Le vieillissement thermique peut être anticipé par les chimistes en utilisant la loi d'Arrhenius (la vitesse d'une réaction augmente avec la température selon une loi exponentielle faisant intervenir une énergie d'activation mesurable). Les énergies d'activation apparentes des oxydations mises en jeu dans les vieillissements des polymères sont souvent voisines de 100kJ mole⁻¹, ce qui conduit approximativement à un doublement de la vitesse en n'augmentant la température que de 10°C (exemple souvent donné aux étudiants) [20].

Cela constitue une première approche, mais il est préférable de mesurer l'énergie d'activation au cas par cas en faisant des essais à trois ou quatre températures. Cette approche

doit cependant s'assurer que les températures mises en jeu ne modifient pas la structure du matériau (au-dessous ou au-dessus de la T_g par exemple). De même, le cas des matériaux susceptibles de subir des vieillissements physiques dans les domaines de températures considérés doit être traité avec précaution (cas du polycarbonate). [20].

- **Méthode à facteur d'accélération**

Cette approche est résumée par la figure III.6 : à x heures de vieillissement accéléré correspondent $F_a \cdot x$ heures de vieillissement naturel, F_a étant le facteur d'accélération (Appert 2007).

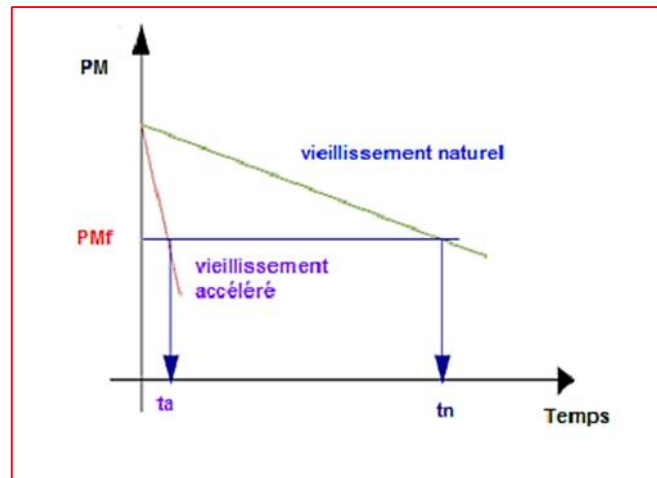


Fig.IV.9. Principe de la prédiction de la durée de vie par une méthode à facteur d'accélération

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 l'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.

3. Résultats expérimentaux :

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

3.1.1. Essai de traction à température ambiante :

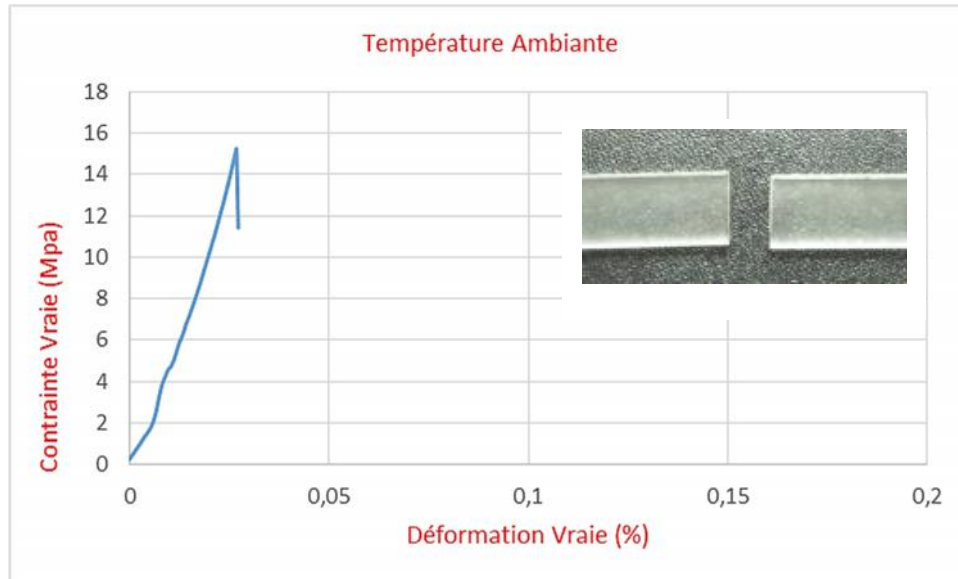


Fig. IV.10. Comportement du PMMA en traction à température ambiante

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

3.1.2. Essai de traction à température de 60°C :

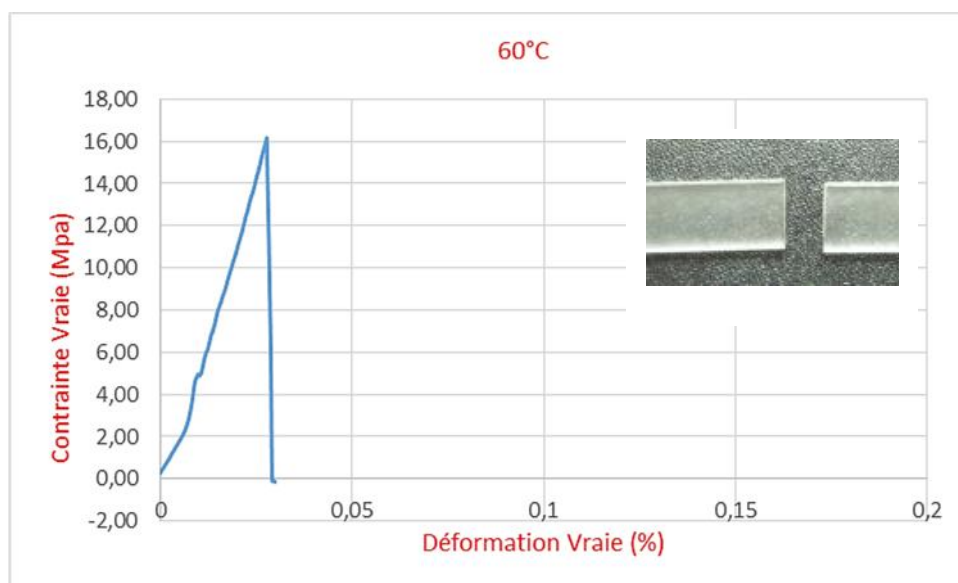


Fig. IV.11. Comportement du PMMA en traction à température de 60°C

A ce niveau de température, le PMMA conserve son comportement fragile, la rupture à eu lieu de la même manière, c'est-à-dire après y'a pas d'apparition de striction et on le constate sur le graphe avec l'allure de la courbe.

3.1.3. Essai de traction à température de 85°C :

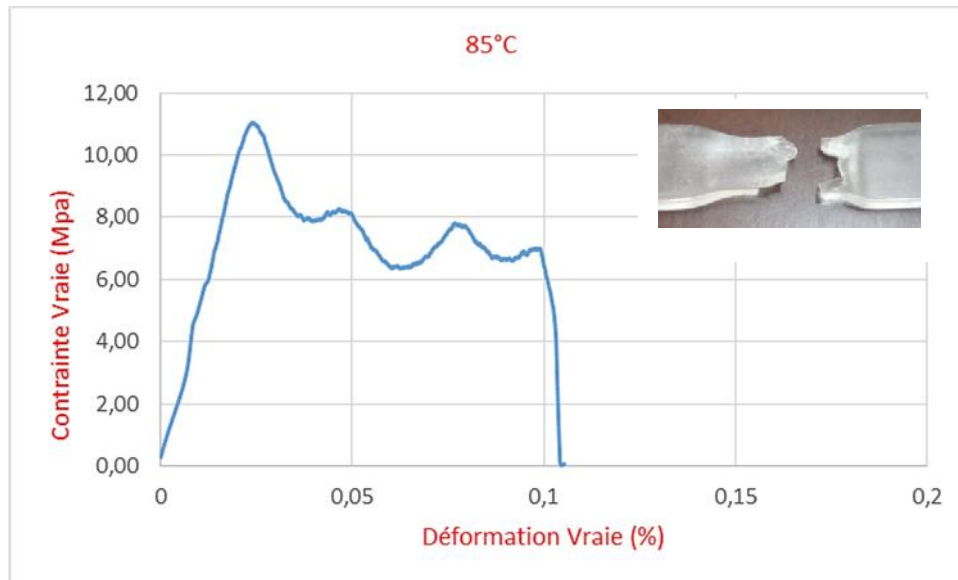


Fig. IV.12. Comportement du PMMA en traction à température de 85°C

A ce niveau de température, on a vu apparaitre une striction, les faciès de rupture ressemble à une combinaison de lamelle en désordre, 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 peut être associé au réarrangement par alignement des chaines moléculaires à l'origine amorphe, dans le sens de la sollicitation, ce qui constitue des forces de rappels.

L'adoucissement peut être associé à une mobilité moléculaire assez importante vue qu'on est très proche de la température de transition vitreuse.

3.1.4. Essai de traction à température de 110°C :

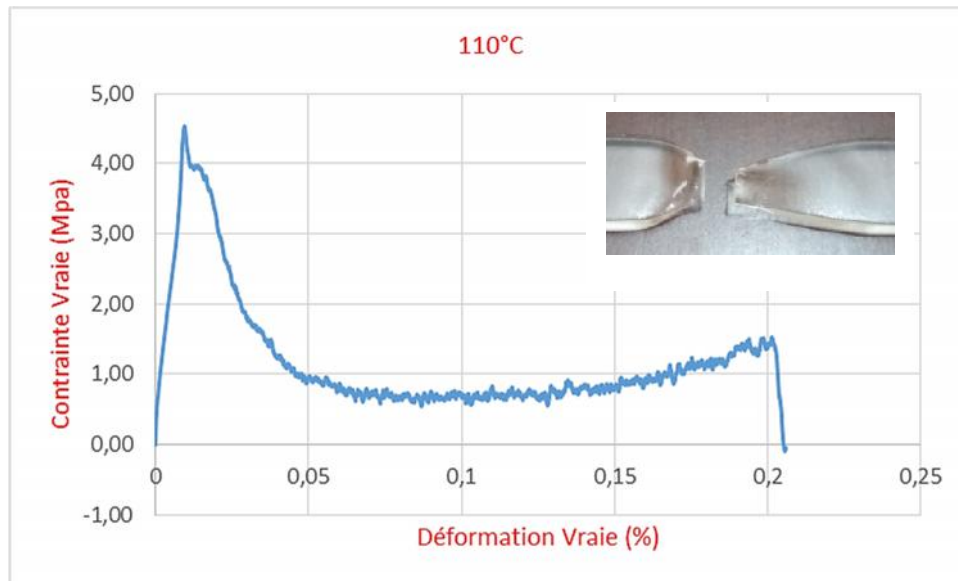


Fig. IV.13. Comportement du PMMA en traction à température de 110°C

A ce niveau de température, la limite d'élasticité ainsi que la limite de rupture ont chuté de trois quarts et l'allongement à la rupture s'est vu multiplier par quatre.

3.1.5. Essai de traction à température de 120°C :

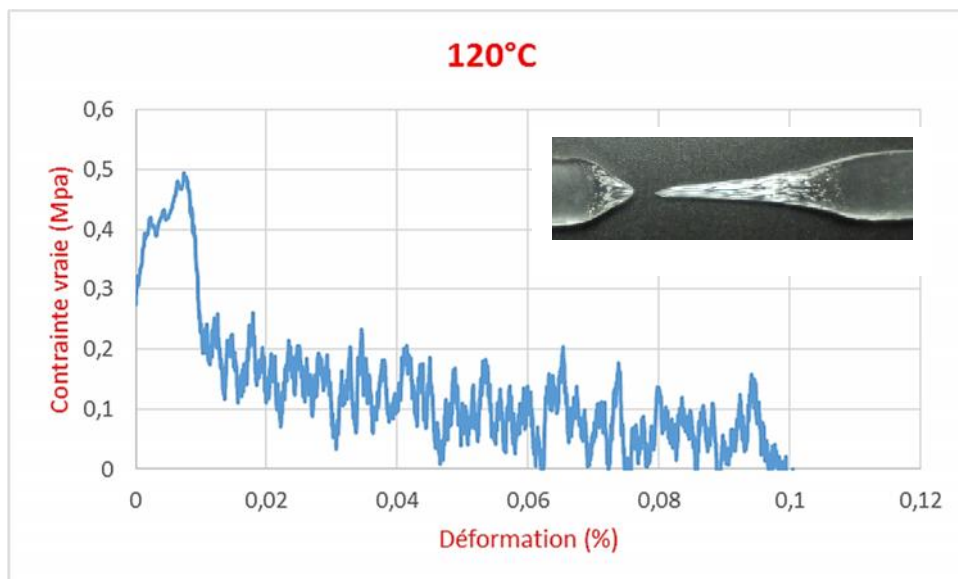


Fig. IV.14. Comportement du PMMA en traction à température de 120°C

Dans ce cas, le PMMA ne présente pratiquement pas de résistance à l'effort appliqué

3.1.6. Superposition des courbes pour différentes température :

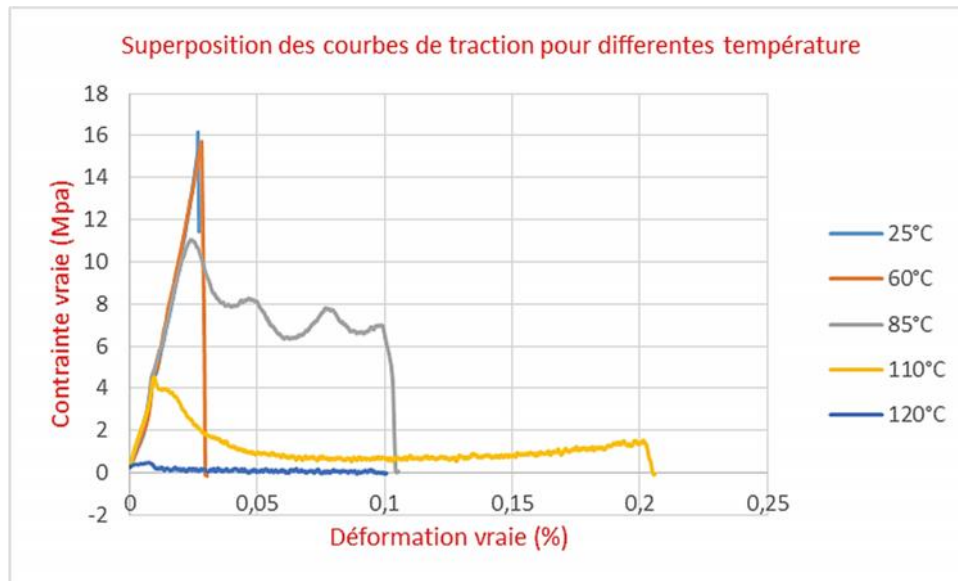


Fig. IV.15. Comportement du PMMA en traction pour différentes températures.

3.1.7. Variation du Module de Young en fonction de la température :

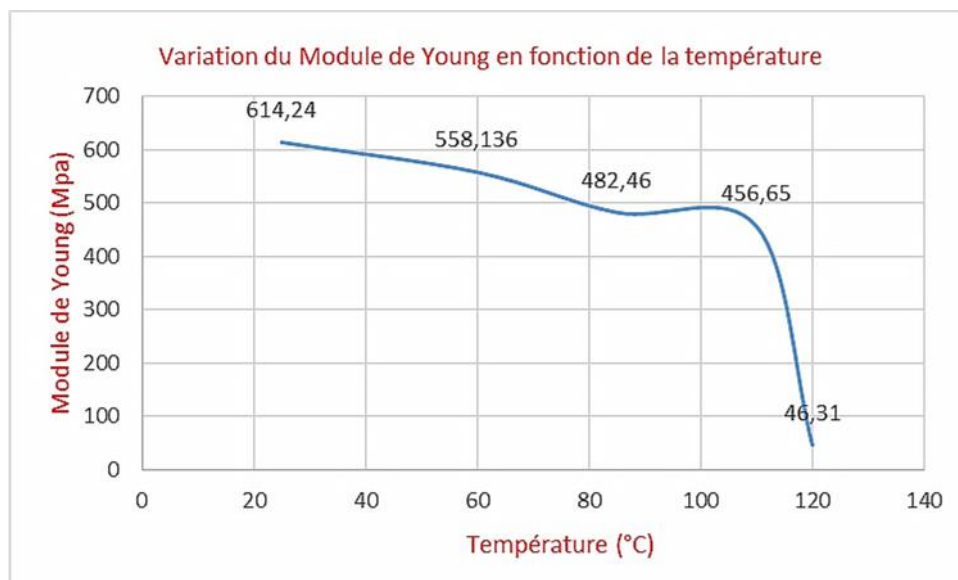


Fig. IV.16. Variation du module de Young en fonction de la température

3.1.8. Variation de la limite élastique en fonction de la température :

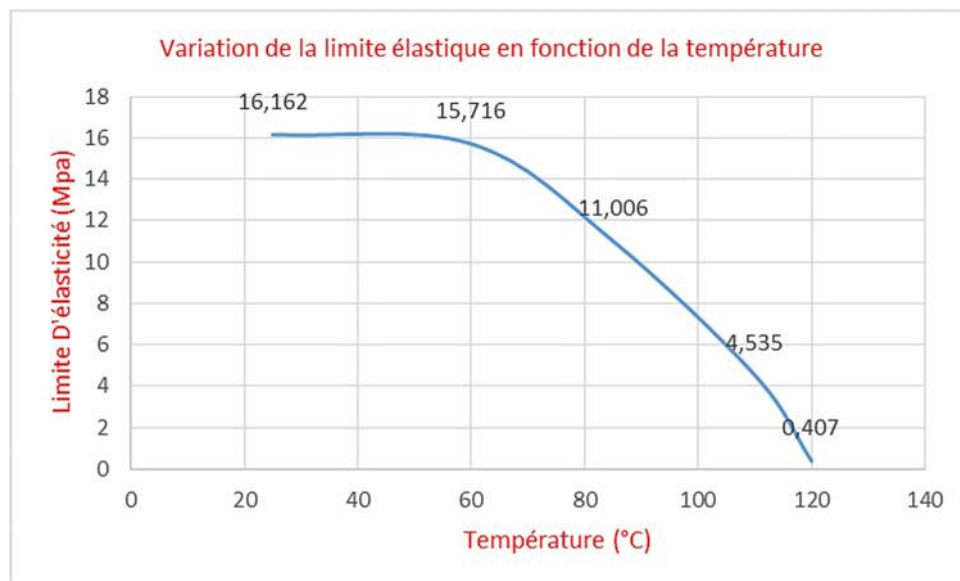


Fig. IV.17. Variation de la limite élastique en fonction de la température

3.1.9. Variation de la contrainte de rupture en fonction de la température :

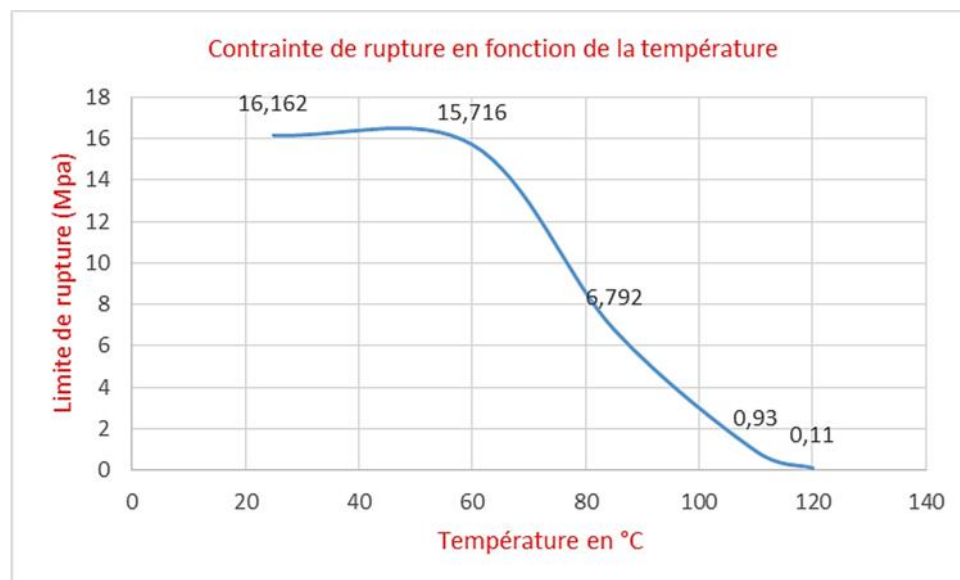


Fig. IV.18. Variation de la contrainte limite de rupture en fonction de la température

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

- La température à une influence directe sur la limite d'élasticité du PMMA, cette dernière diminue avec l'élévation de température.
- La température à une influence directe sur la contrainte limite de rupture du PMMA, 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 PMMA se concrétise au voisinage de la borne inférieure de sa température de transition vitreuse, et son comportement y passe de fragile à un comportement ductile.

D'après N.Billon. [6], le PMMA soumis à une élévation de température, fera le siège de transitions de comportement qui peuvent être associées aux différentes relaxations moléculaires, c'est-à-dire activation de changements de conformations locales. Du point de vue macroscopique cela se traduit par des évolutions de comportement plus brutales pour certaines gammes de température. La plus importante de ces relaxations est la relaxation α , associée à la transition vitreuse, qui se traduit par une grande évolution du comportement. Elle correspond au moment où la chaîne polymère amorphe acquiert assez de mobilité pour être le siège de changements de conformation globale, du fait de la coopérativité de mouvements locaux.

3.2. Etude de l'influence du vieillissement sur le comportement du PMMA :

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 fixe et en temps de vieillissement fixe pour les différentes courbes de contraintes vraies en fonction de la déformation vraies.

3.2.1. Vieillissement sous une température de 40°C pour différents temps :

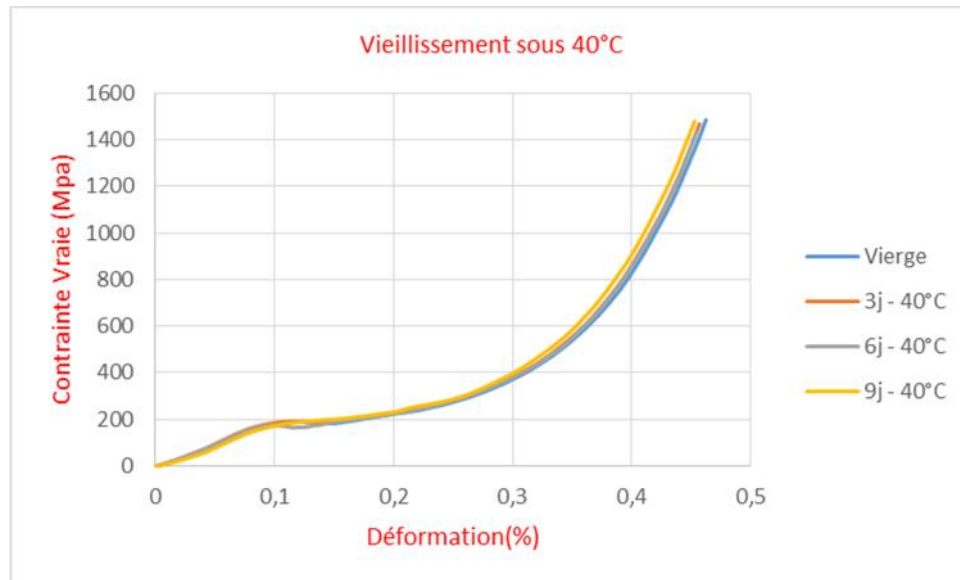


Fig. IV.19. Superposition des courbes pour différents temps de vieillissement à 40°C

3.2.2. Vieillessement sous une température de 80°C pour différents temps :

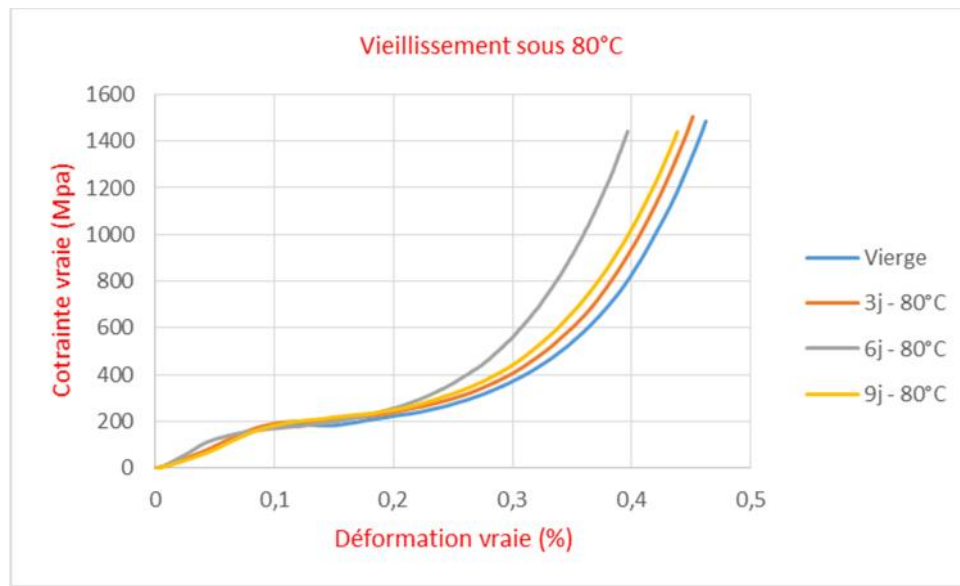


Fig. IV.20. Superposition des courbes pour différents temps de vieillissement à 80°C

3.2.3. Vieillessement sous une température de 140°C pour différents temps :

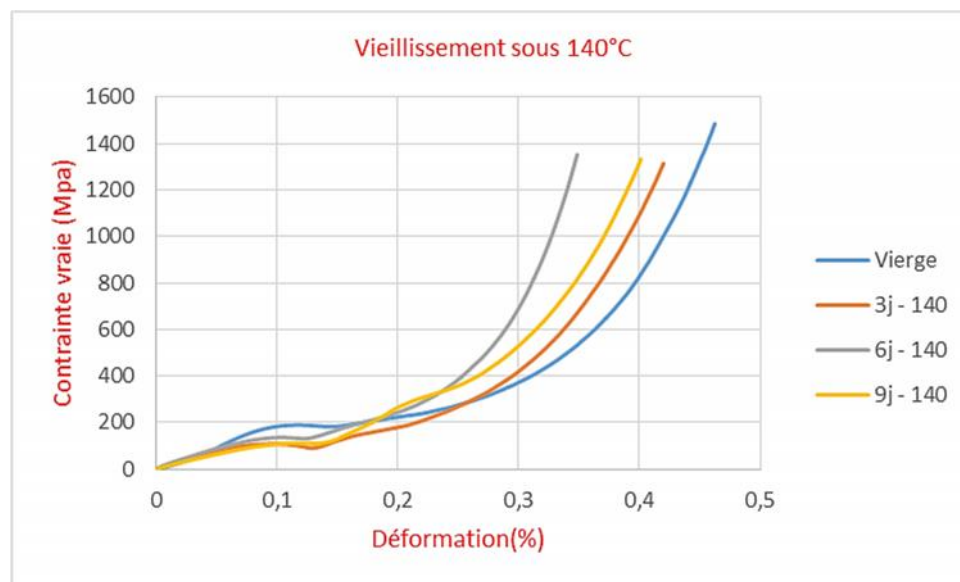


Fig. IV.21. Superposition des courbes pour différents temps de vieillissement à 140°C

3.2.4. Vieillissement pendant 3 jours pour différentes températures :

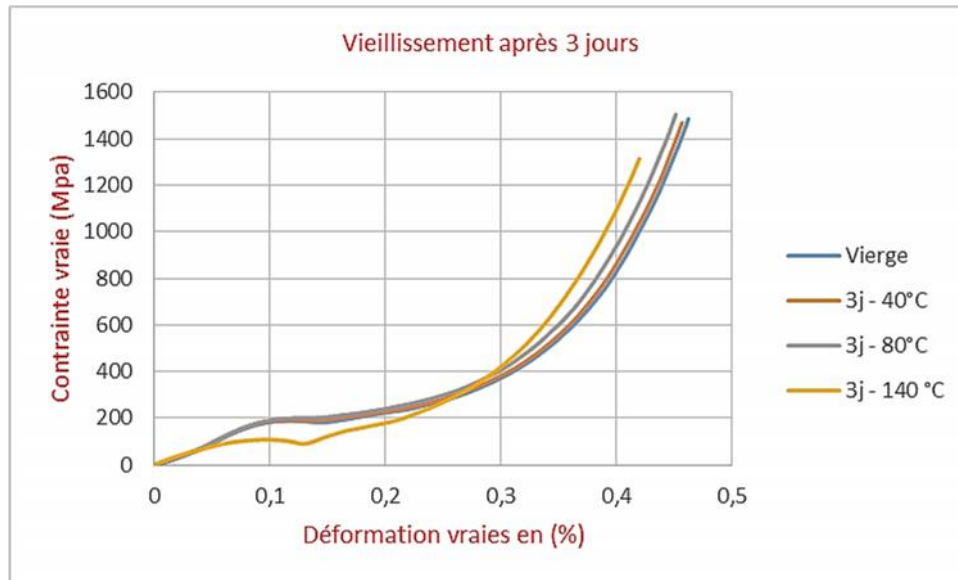


Fig. IV.22. Superposition pour différentes température après 3 jours de vieillissement

3.2.5. Vieillissement pendant 6 jours pour différentes températures :

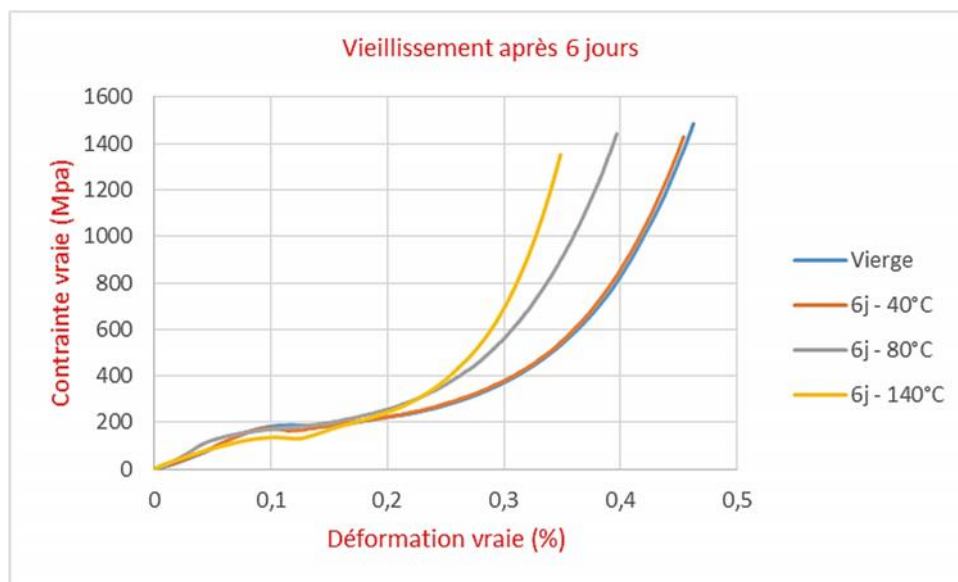


Fig. IV.23. Superposition pour différentes température après 6 jours de vieillissement

3.2.6. Vieillissement pendant 9 jours pour différentes températures :

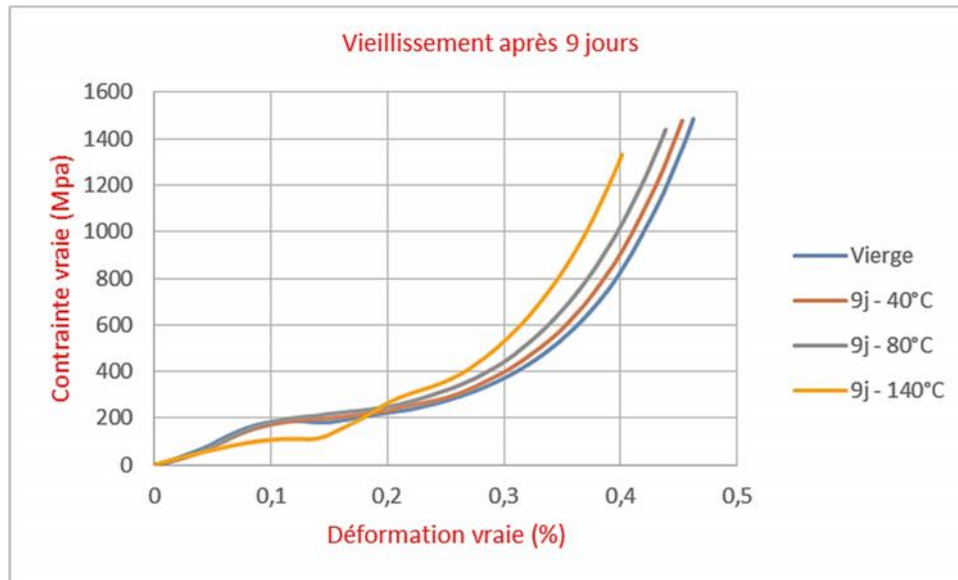


Fig. IV.24. Superposition pour différentes température après 9 jours de vieillissement

3.2.7. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 40°C

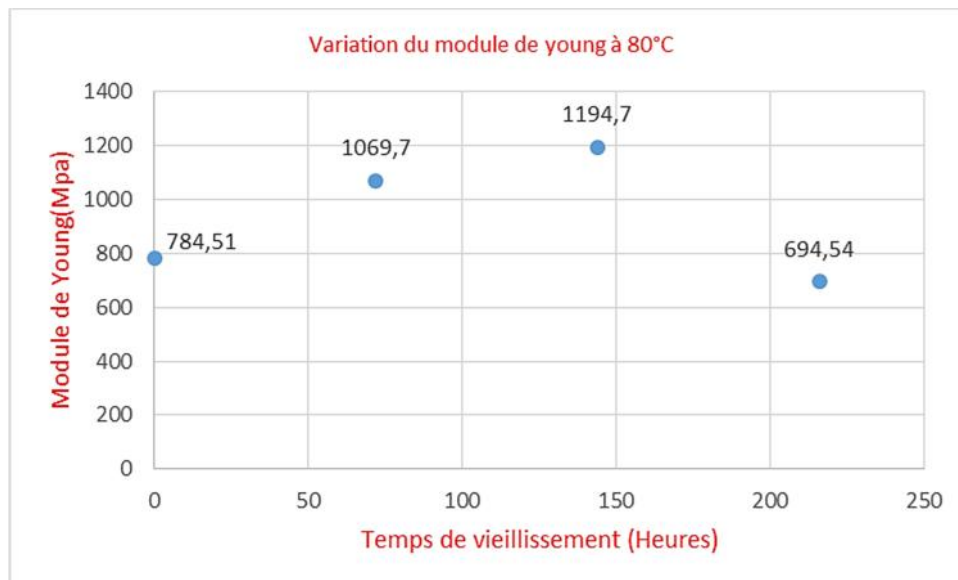


Fig. IV.25. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 40°C

3.2.8. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 80°C

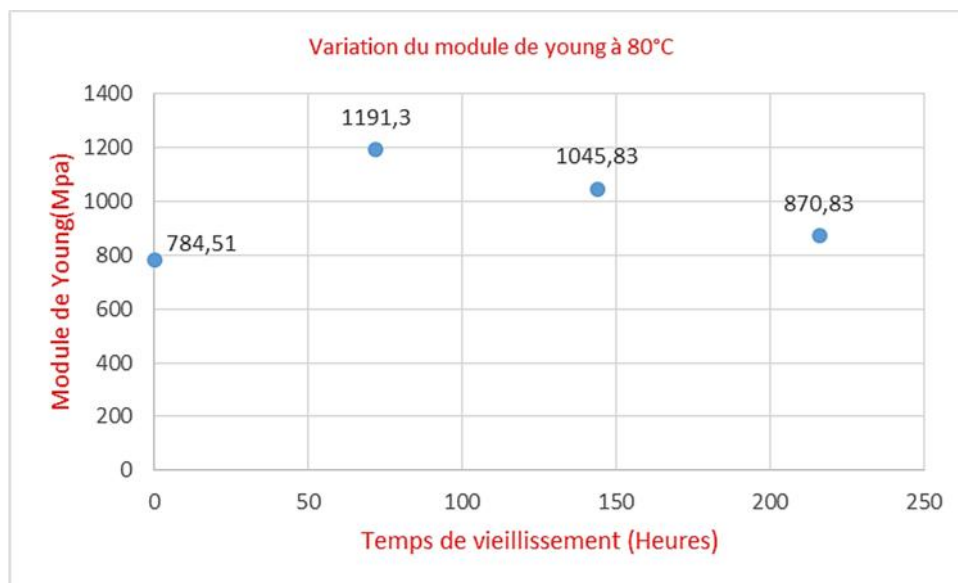


Fig. IV.26. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 80°C

3.2.9. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 140°C

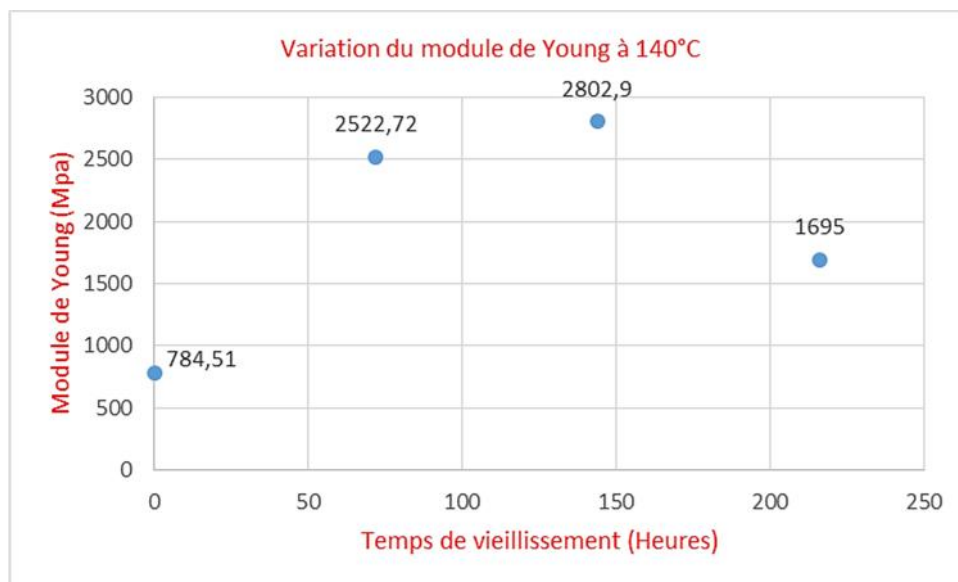


Fig. IV.27. Evolution du module de Young au cours du vieillissement à 140°C

3.2.10. Evolution du module de Young après 3 jours de vieillissement

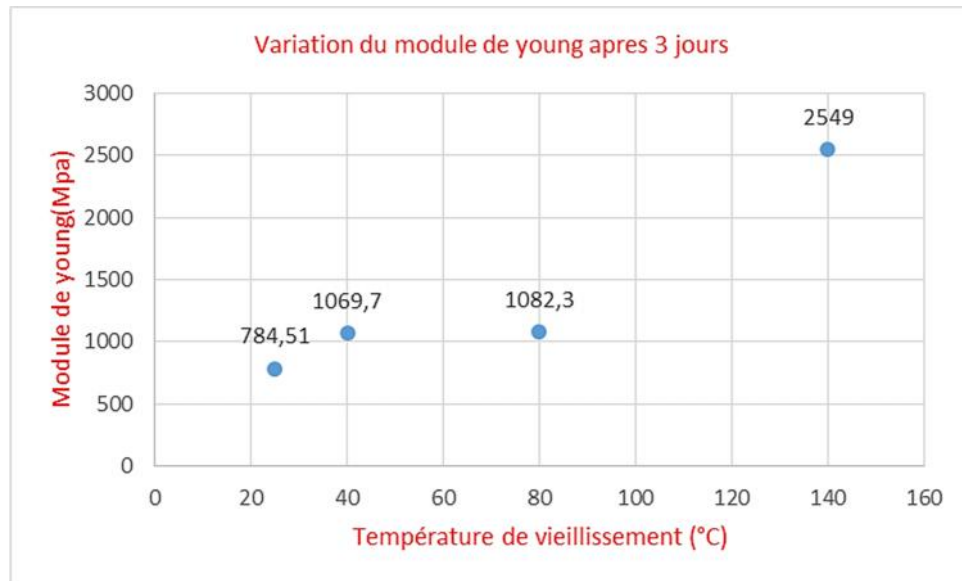


Fig. IV.28. Evolution du module de Young après 3 jours de vieillissement pour différentes températures de vieillissement

3.2.11. Evolution du module de Young après 6 jours de vieillissement

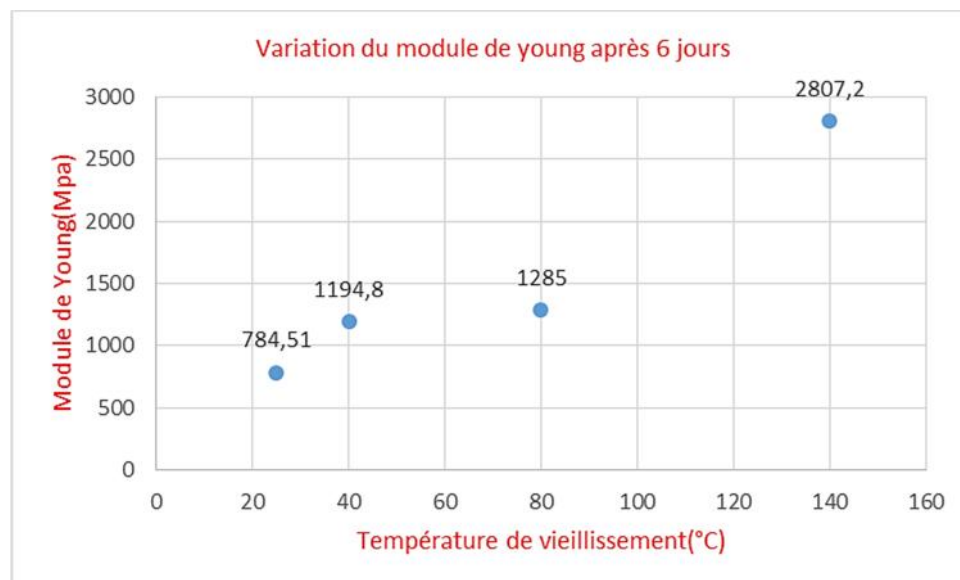


Fig. IV.29. Evolution du module de Young après 6 jours de vieillissement pour différentes températures de vieillissement

3.2.12. Evolution du module de Young après 9 jours de vieillissement

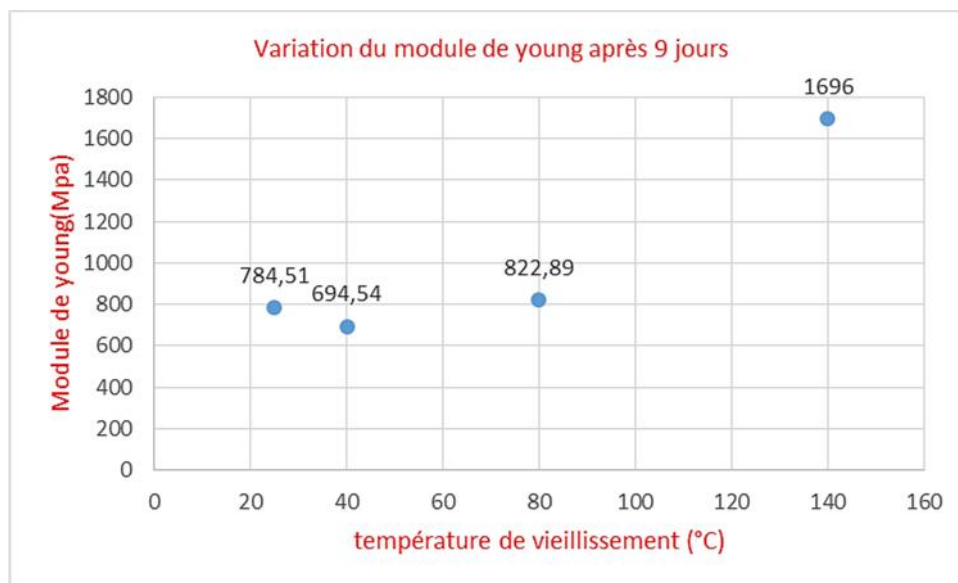


Fig. IV.30. Evolution du module de Young après 9 jours de vieillissement pour différentes températures de vieillissement

3.2.13. Evolution de la limite élastique à 40°C pour différents temps de vieillissement

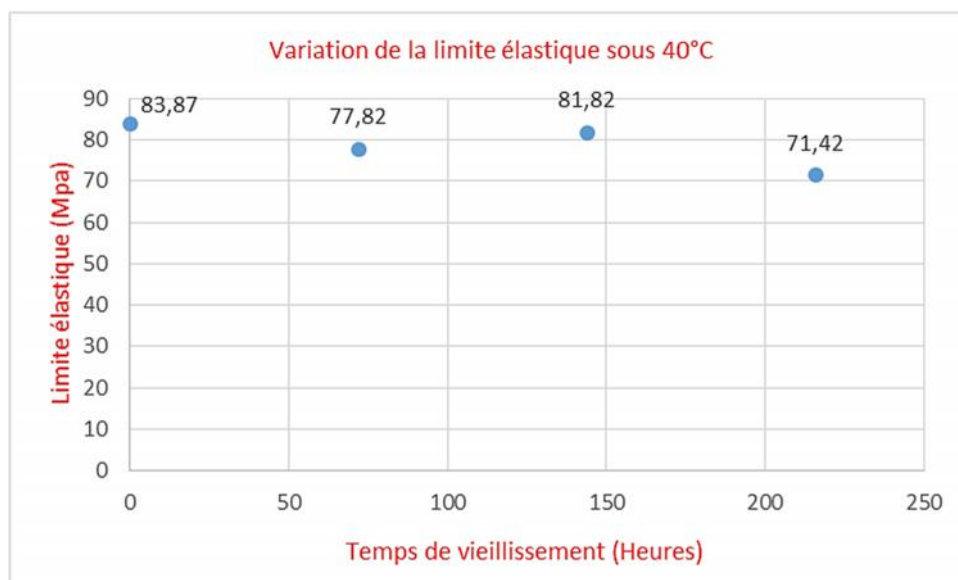
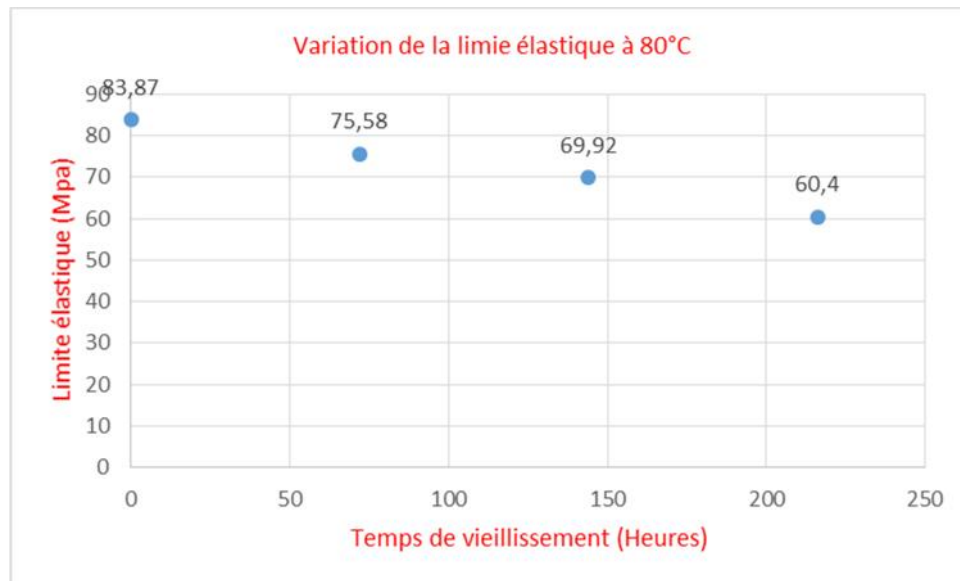
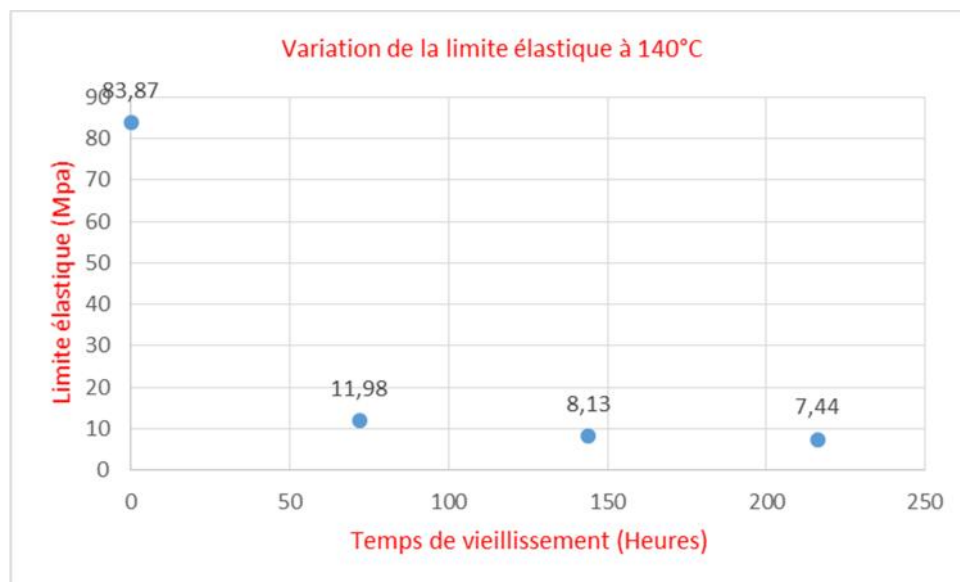


Fig. IV.31. Evolution de la limite élastique à 40°C.

3.2.14. Evolution de la limite élastique à 80°C pour différents temps de vieillissement**Fig. IV.32.** Evolution de la limite élastique à 80°C.**3.2.15. Evolution de la limite élastique à 140°C pour différents temps de vieillissement****Fig. IV.33.** Evolution de la limite élastique à 140°C

3.2.16. Evolution de la contrainte de rupture à 40°C pour différents temps de vieillissement :

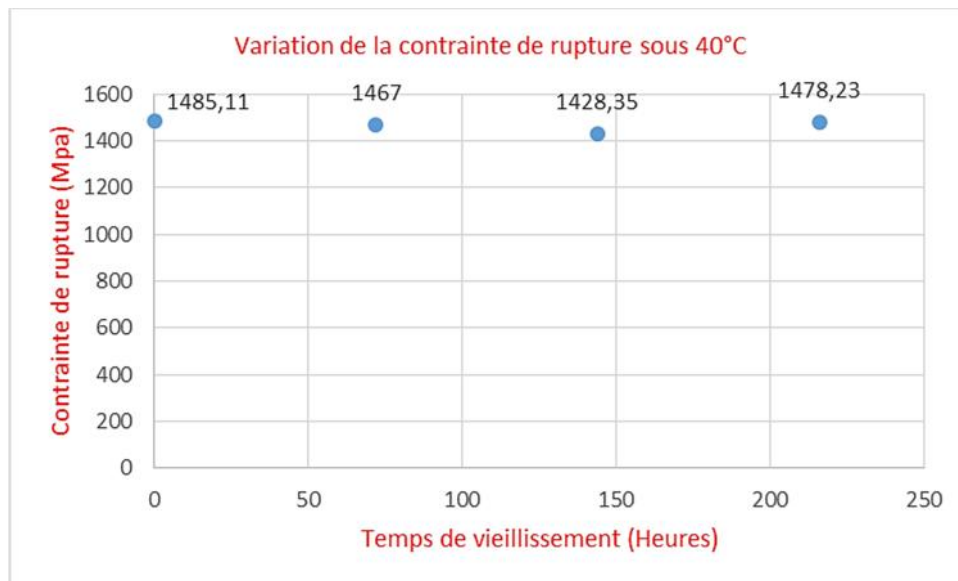


Fig. IV.34. Evolution de la contrainte de rupture sous 40°C

3.2.17. Evolution de la contrainte de rupture à 80°C pour différents temps de vieillissement :

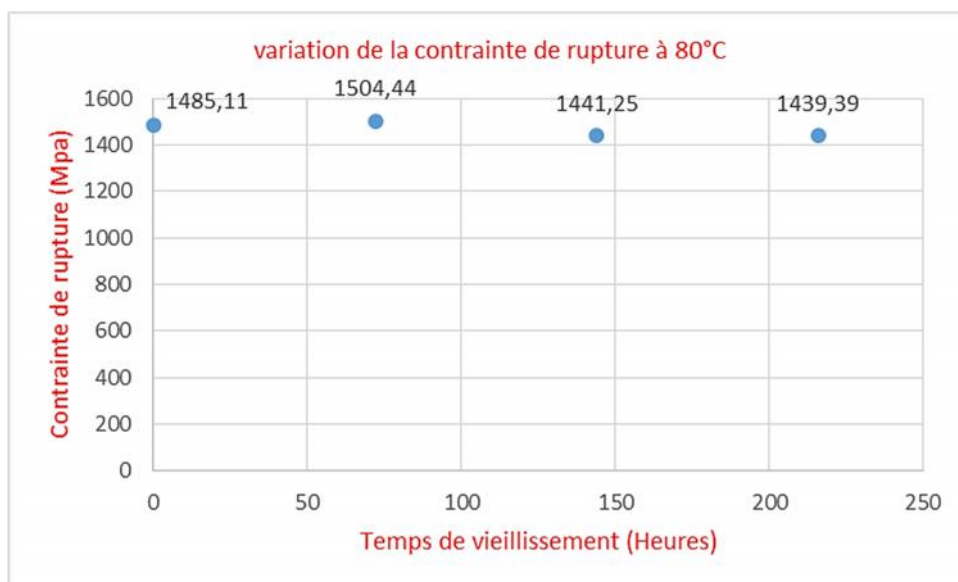


Fig. IV.35. Evolution de la contrainte de rupture sous 80°C

3.2.18. Evolution de la contrainte de rupture à 140°C pour différents temps de vieillissement :

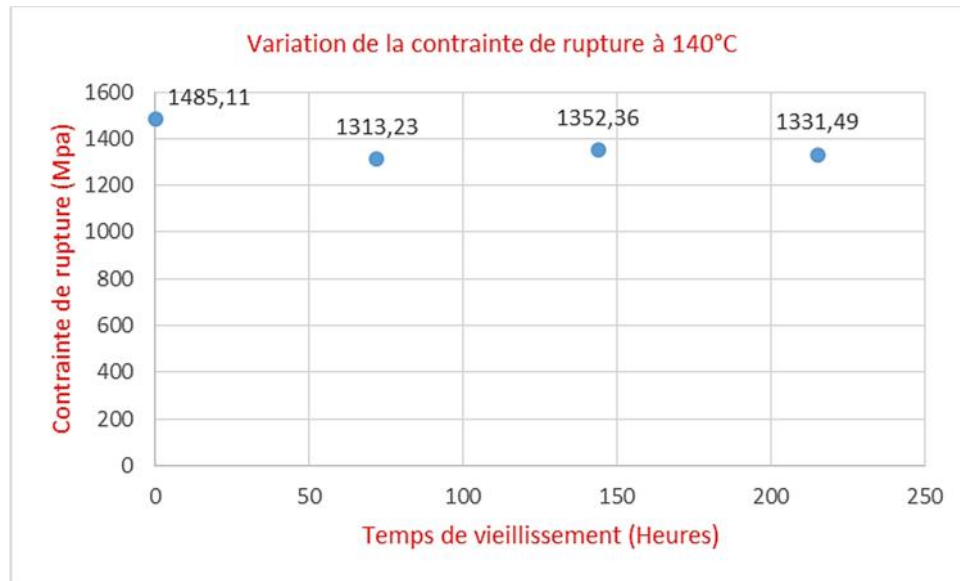


Fig. IV.36. Evolution de la contrainte de rupture sous 140°C

❖ Pour le vieillissement sous 40°C :

A première vue, cela n'a visiblement pas affecté les caractéristiques intrinsèques du PMMA, les courbes semblent superposées, mais après avoir effectué les calculs nécessaires, une augmentation significative du module de Young a été enregistrée au cours du vieillissement, cette dernière évolue en croissance jusqu'au voisinage du sixième jour puis décroît à partir de là jusqu'à rejoindre la valeur initiale. Le module de Young perd en trois jours ce qu'il a gagné en six jours, c'est-à-dire le PMMA gagne une croissance lente du module de Young au cours du vieillissement jusqu'à atteindre une valeur maximale à partir de laquelle il perd de cette valeur à une vitesse deux fois supérieure.

Une légère variation de la limite élastique est à considérer et qui finit tout par une décroissance à partir du sixième jour. De même pour la contrainte de rupture.

❖ Pour le vieillissement sous 80°C :

Le comportement du PMMA est caractérisé par un durcissement croissant jusqu'au voisinage du sixième jour, où il change de sens et entame la décroissance.

Là aussi le module de Young a augmenté de façon significative, mais la décroissance prend effet à partir du troisième jour, ce qui semble logique vu qu'on a doublé la température de vieillissement, et qu'une proportionnalité entre la température et le temps de vieillissement est à considérer.

Dans ce cas, la croissance du module de Young est deux fois plus rapide que la décroissance.

Pour ce qui est de la limite élastique, une décroissance a été enregistrée au cours du vieillissement.

La contrainte de rupture à connue une croissance avant d'évoluer en sens inverse.

❖ Pour le vieillissement sous 140°C :

Le durcissement qui caractérise le comportement du PMMA est plus important à cette température, la cinétique est la même, c'est-à-dire le sixième jour représente un point tournant pour ce dernier.

Le module de Young augmente de façon très importante au cours du vieillissement de la même cadence que le durcissement. Ce dernier s'est vu multiplier par quatre au voisinage du sixième jour, et à partir de là, la décroissance prends effet.

La limite élastique quant à elle, subit une chute brutale à ce niveau de température de vieillissement, de même pour la contrainte de rupture pour laquelle nous avons enregistré une décroissance

4. Conclusion :

La première partie du chapitre a été consacrée aux différents protocoles expérimentaux utilisés aux cours de ce travail, la description des machines utilisées et les méthodes de dépouillement des résultats

Dans la deuxième partie, nous avons eu à étudiés le comportement du PMMA sous l'effet de la température, les résultats d'essai était très concluent quant à l'influence que peut avoir la température sur ses caractéristiques intrinsèques.

Dans la troisième partie du chapitre le travail est focalisé sur le vieillissement thermique accéléré, une méthode permettant d'approcher l'évolution des caractéristiques intrinsèque du PMMA dans son cycle de vie et comprendre les mécanismes responsables de sa dégradation.

Conclusion Générale et perspectives

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

Dans la première partie de l'étude que nous avons mené, nous avons caractérisés le PMMA sous différentes températures respectivement inférieures et supérieure à la T_g , à travers des essais de tractions, les courbes qui en résultent permettent d'effectuer une première série d'observation sur le comportement mécanique du PMMA. Nous constatons un comportement classique d'un polymère amorphe à savoir une réponse viscoélastique de plus en plus non linéaire au fur et à mesure que la déformation augmente.

Le PMMA à l'origine dur et fragile présente un comportement dur et résistant au voisinage de 60°C, puis passe à dur et tenace au voisinage de la limite inférieure de la T_g , autrement dit ; il passe d'un caractère fragile à un caractère ductile à l'approche de la T_g .

Le PMMA affiche une certaine tenacité même au-delà de la limite supérieure de la T_g , une particularité que tous les polymères thermoplastiques ne possèdent pas, ce qui sous entends des domaines d'utilisation élargis tel que le thermoformage.

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 PMMA dépend fortement de la température. D'après **G'sell [18]**, cette chute des caractéristiques s'explique par la propagation de l'instabilité.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons caractérisés la PMMA par une série d'essais de compression, effectuée sur des éprouvettes de PMMA à l'état vierge et vieillis sous différentes températures et pour différentes périodes. Ceci dans le but d'approcher la durabilité dans le temps de ce matériau et pour mieux comprendre les mécanismes responsables de sa dégradation.

Le vieillissement thermique du PMMA donne naissance à plusieurs phénomènes complexes à l'échelle microstructural, essentiellement, la relaxation moléculaire ce qui induit des changements de conformation, notamment pour les températures de vieillissement supérieures, ce qui explique les évolutions de comportement.

Ces évolutions de comportement convergent vers une évidence qui est la dégradation des propriétés du PMMA, notamment la limite élastique.

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

En perspectives, nous suggérons ce qui suit :

- Faire une combinaison du vieillissement thermique et sous ultraviolet.
- Des essais complémentaires tels que perte de masse et micro dureté apporterons un bon complément d'information au sujet de l'évolution du comportement au cours du vieillissement.

Références Bibliographiques

- [1]. **Serge Etienne et Laurent David**, « Introduction à la physique des polymères », Dunod, Paris, Avril 2012.
- [2]. **Hatem BEN ROMDHANE**, « Synthèse des macromolécules » Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), janvier 2008.
- [3]. **Guyot. A**, « Polymérisation ». Techniques de l'ingénieur, Edition 2010.
- [4]. **Michel FONTANILLE**, « Polymérisation » Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, Doc. A 3 040, Février 2003.
- [5]. **Nora GUEMAZ**, « Préparation Et Etude De La Stabilité Thermique Des Polyuréthanes », Université Ferhat Abbas Sétif, Mai 2012.
- [6]. **N. BILLON**, « Matériaux pour l'ingénieur », Chapitre XVII : Comportement Mécanique Des Polymères
- [7]. **Rabah FERHOUM**, « étude expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique », Université Mouloud MAMMERI, Tizi Ouzou, 2010
- [8]. **Cyril JEUNET**, « Viscoélasticité Des Polymères », Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2010.
- [9]. **J. Lecomte-Beckers**, « Physique Des Matériaux : Partie Polymères », Chapitre 8, Propriétés mécaniques, 2010.
- [10]. **J. Lecomte-Beckers**, « Physique Des Matériaux : Partie Polymères », Chapitre 4, Propriétés thermiques, 2010.
- [11]. **Jacques VERDU**, « Vieillissement physique des plastiques », Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, Doc. A 3150, Février 2003.
- [12]. **Gérard BARANGER, Gérard PINARD LEGRY, Jacques PAGUETTI**, « Matériaux : résistance à la corrosion et au vieillissement », Techniques de l'ingénieur, Doc. AM 3151v2, Janvier 2011.

- [13]. **Jacques VERDU**, « Différents types de vieillissement chimique des plastiques », Techniques de l'ingénieur, Doc. **AM 3 152 – 1**, Février 2003.
- [14]. **Jacques VERDU**, « Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux », Techniques de l'ingénieur, Doc. **AM 3 151 – 1**, Février 2003.
- [15]. **WYART Daniel**, « Polyméthylméthacrylates (PMMA) : élaboration et propriétés » Techniques de l'ingénieur Référence 0698, Date de publication : 11 avr. 2012
- [16]. **Michel BIRON**, « Propriétés des thermoplastiques », Tableaux comparatifs, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites, réf **AM 3 306 – 1**.
- [17]. **Patricia KRAWCZAK**, « Essais mécaniques des plastiques », Caractéristiques instantanées, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites, réf : **AM 3 510 – 1**
- [18]. **M. NASRAOUI, P. FORQUIN, L. SIAD, A. RUSINEK** « Influence de la température, de la vitesse de déformation, et de l'échauffement adiabatique sur le comportement mécanique du Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) », 19ème Congrès Français de Mécanique, Marseille, 24-28 août 2009.
- [19]. **Abdelghani LAACHACHI**, « Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) : Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. », Université de Metz UFR Sciences Fondamentales et appliquées, 18 mai 2005.
- [20]. **Sandrine Therias, Jacques Lacoste** « Vieillissement de matériaux Polymères et des composites », Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), UMR 6296, Université Blaise Pascal, avril 2015.