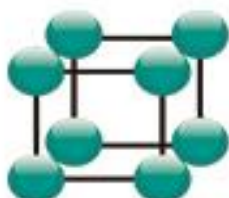


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

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



MEMOIRE

De fin d'études

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

Option : Science des matériaux

2016/2017

Thème :

Etude expérimentale du comportement
mécanique de PMMA à l'état vierge et après
vieillessement thermique
et dégradation UV

• *Encadré par :*

Mr R.FERHOUM

Mr B. AMIRAT

• *Réalisé par :*

Mme HAROUN Rachida

REMERCIEMENT

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement les personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être membre de mon jury.

Je souhaiterais exprimer mes profonds remerciements à mon promoteur Mr Rabah FERHOUM pour m'avoir accueilli dans son équipe, dirigé ma thèse et pour m'avoir appris à être plus autonome tout au long de ce travail de recherche.

Mes plus chaleureux remerciements sont adressés à Mr Boukhalfa AMIRAT, pour son aide et ses conseils avisés et éclairés ainsi que pour le suivi passionné du déroulement de cette thèse.

Je tiens à remercier mes professeurs à l'université de Mouloud Mammeri pour leurs aides judicieuses et leurs compréhensions durant mon cursus.

Je remercie tous mes camarades de classe et mes amis pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés au cours de mes études.

Sans oublier mon vif remerciement pour ma famille et ma petite famille surtout mes enfants source de mon courage et de ma persévérance.

À mes enfants ELYAN ET YANELLE

DEDICACE

Je dédie ce travail

A mes très chers parents,

A mon mari et mes enfants,

A ma belle-famille,

A mes frères, mes sœurs,

A mes neveux et nièces,

A tous les professeurs et enseignants,

A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes études,

A tous mes amis et camarades de classe et particulièrement ma promotion.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE**Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre I : GENERALITES SUR LES POLYMERES

Généralités sur les polymères :**Erreur ! Signet non défini.**

Polymères et plastiques :**Erreur ! Signet non défini.**

I.1. Classification des Polymères :**Erreur ! Signet non défini.**

I.1-1 Les thermoplastiques :**Erreur ! Signet non défini.**

I.1.2 Les thermodurcissables :**Erreur ! Signet non défini.**

I.1.3 Elastomères :**Erreur ! Signet non défini.**

I-2 Classification selon la morphologie :**Erreur ! Signet non défini.**

I.2.1 Les polymères amorphes :**Erreur ! Signet non défini.**

I.2.2 Les polymères semi-cristallins :**Erreur ! Signet non défini.**

I.3 Classification selon la structure :**Erreur ! Signet non défini.**

I.3.1 Structure linéaire**Erreur ! Signet non défini.**

I.3.2 Structure ramifiée**Erreur ! Signet non défini.**

I.3.3 Structure réticulée :**Erreur ! Signet non défini.**

I.4 Propriété des polymères**Erreur ! Signet non défini.**

I.4.1 Propriétés mécaniques :**Erreur ! Signet non défini.**

I.4.2 Comportement à l'étirage d'un thermoplastique (traction) ... **Erreur ! Signet non défini.**

I.4.2 Propriétés physiques**Erreur ! Signet non défini.**

I.4.3 Propriétés thermiques**Erreur ! Signet non défini.**

I.4.4 Propriétés chimiques**Erreur ! Signet non défini.**

I.4.5 Retrait**Erreur ! Signet non défini.**

I.4.6 Déformation**Erreur ! Signet non défini.**

I.5 Comportement mécanique des polymères**Erreur ! Signet non défini.**

I.6 Principe de mise en œuvre ou de transformation**Erreur ! Signet non défini.**

I.6.1 Mise en forme des thermoplastiques**Erreur ! Signet non défini.**

I.7. Conclusion**Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre II : POLYMETHACRLATE DE METHYLE

II-1 Définition**Erreur ! Signet non défini.**

II-1-1 Monomère.....	Erreur ! Signet non défini.
II-1-2 Polymérisation.....	Erreur ! Signet non défini.
II-2 Propriétés.....	Erreur ! Signet non défini.
II-2-1 Caractéristiques du PMMA.....	Erreur ! Signet non défini.
II-3 Mise en œuvre –application	Erreur ! Signet non défini.
II-3-1 Poudre à mouler- granulés.....	Erreur ! Signet non défini.
II-4 Application.....	Erreur ! Signet non défini.
II-5 Comportement de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) :.....	Erreur ! Signet non défini.
II-5-1 Effet de la vitesse de déformation :	Erreur ! Signet non défini.
II-5-2 Effet de la température :	Erreur ! Signet non défini.

Chapitre III : LE VIEILLISSEMENT

III. LE VIEILLISSEMENT :	Erreur ! Signet non défini.
III.1. INTRODUCTION :	Erreur ! Signet non défini.
III.2. VIEILLISSEMENT :	Erreur ! Signet non défini.
III.2.1. Vieillissement physique :	Erreur ! Signet non défini.
III.2.2. Vieillissement chimique :	Erreur ! Signet non défini.
III.2.3. Le vieillissement thermochimique :	Erreur ! Signet non défini.
III.2.4. Le vieillissement photochimique :	Erreur ! Signet non défini.
III.2.5. Le vieillissement hydrolytique :	Erreur ! Signet non défini.
III.2.6. Le vieillissement radiochimique :	Erreur ! Signet non défini.
III.3. Mécanismes de vieillissement des polymères :	Erreur ! Signet non défini.
III.3.1. Vieillissement thermique des polymères :	Erreur ! Signet non défini.
III.4. Les rayons UV :	Erreur ! Signet non défini.
III.5. Interactions UV-atmosphère :	Erreur ! Signet non défini.
III.6. Mécanismes de dégradation des polymères par UV :	Erreur ! Signet non défini.

Chapitre IV: PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction :	Erreur ! Signet non défini.
IV.1 Polymère étudié :	Erreur ! Signet non défini.
IV.2. Méthode du vieillissement accéléré:	Erreur ! Signet non défini.
IV-2-3 Dispositif de vieillissement par UV à température 50°C et 80°C :	Erreur ! Signet non défini.
IV.4 – Caractérisation mécanique :	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.1 – Microdureté KNOOP :	Erreur ! Signet non défini.

IV.4.2 – Essai de compression :Erreur ! Signet non défini.

Chapitre V : RESULTATS ET INTERPRETATION

V-1 Comportement mécanique du PMMA à l'état vierge :	Erreur ! Signet non défini.
V-2 Comportement mécanique du PMMA après dégradation UV à température ambiante :	Erreur ! Signet non défini.
V-3 Comportement du Poly méthacrylate de méthyle après vieillissement thermique 50°C+UV :	...53
V-4 Comportement du Poly méthacrylate de méthyle vieillissement thermique à 50°C :	Erreur ! Signet non défini.
V-5 : Comportement du Poly méthacrylate de méthyle après vieillissement à 80°C +UV :	Erreur ! Signet non défini.
V-6 : Comportement du Poly méthacrylate de méthyle après vieillissement thermique à 80°C :	Erreur ! Signet non défini.
V-7 Le comportement de la micro dureté du PMMA en fonction des conditions de vieillissement :	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion :	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion générale.....	Erreur ! Signet non défini.

Liste des figures

Figure I-1 : Polymère thermoplastique	2
Figure I-2 : Polymère thermodurcissable	3
Figure I-3 : polymère réticulé ou élastomère.....	4
Figure I- 4 : structure d'un polymère amorphe.....	4
Figure I-5 : Polymère semi-cristallin	5
Figure I-6: Polymère linéaire	6
Figure I-7: polymère ramifié	6
Figure I-8: polymère réticulé.....	7
Figure I-9 : comportement des différents polymères en traction.....	8
Figure I-10 : courbe de traction d'un polymère thermoplastique	9
Figure I-11: les différentes zones de transition [MAU 78]	11
Figure I-12 : contrainte engendrée par un créneau de vitesse de déformation	13
Figure I-13 : moulage par rotation.....	17
Figure I-14 : Ligne de thermoformage continue	18
Figure I-15: Principe de thermoformage	18
Figure I-16 : l'extrusion soufflage.....	19
Figure I-17 : vue générale d'une ligne de calandrage.....	20
Figure II-1 : Le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA).....	24
Figure II-2 : Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations a) $T=298K$, b) $T=233 K$. La correction isotherme est appliquée à l'essai à $0.1s^{-1}$ uniquement	30
Figure II-3 : Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA a $\dot{\epsilon} = 0.1 S^{-1}$ pour différentes températures	31
Figure II-4 : comportement du PMMA à l'essai de compression $\dot{\epsilon} = 10^{-1}S^{-1}$ à $25^{\circ}C$...32	
Figure III.1 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires	35

Figure III.2 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel	35
Figure III.3: Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire (a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire.....	36
Figure IV .1 : Dispositif de vieillissement par UV	44
Figure IV .2 : Dispositif de vieillissement thermique	44
Figure IV.3- a) Microduromètre, b) écran affichant la dureté KNOOP, c) étalon	45
Figure IV.4- Empreinte laissée par le pénétrateur du microduromètre.....	46
Figure IV-5 : la plaque de PMMA et le découpage des éprouvettes.....	46
Figure IV-6 : éprouvette de compression (dimension en mm)	47
Figure IV.7 (a) Machine de compression IBERTEST, (b) micro-ordinateur lie à la machine...	48
Figure V-1: Essai de compression du poly-méthacrylate de méthyle a l'état vierge, avec $\dot{\epsilon} = 10^{-1}S^{-1}$ à 25 °C.....	49
Figure V-2: Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après exposition au rayonnement UV à température ambiante.....	50
Figure V-3 : Spectre IR du PMMA vierge et PMMA photo dégradé sous UV, $\lambda = 120nm$ pour des périodes variant de 96 à 250 heures.	51
Figure V-4 : Evolution de limite d'élasticité après vieillissement accéléré par UV	52
Figure V-5 : Evolution de module d'élasticité après vieillissement accéléré par UV	52

Figure V-6: Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après exposition au rayonnement UV et à une température de 50°C.	53
Figure V-7 : Evolution de limite d'élasticité après vieillissement thermique à 50°C accéléré + UV	54
Figure V-8 : Evolution de module d'élasticité après vieillissement accéléré par UV	54
Figure V-9: Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après un vieillissement thermique à 50°C.	55
Figure V-10 : Evolution de la limite d'élasticité après vieillissement thermique à 50°C..	56
Figure V-11: Evolution du module d'élasticité après vieillissement thermique à 50°C..	56
Figure V-12 : Evolution de la limite élastique en fonction des conditions de vieillissement.	57
Figure V-13: Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après exposition au rayonnement UV à une température de 80°C.	58
Figure V-14: Evolution de la limite d'élasticité après vieillissement thermique à 80°C +UV.	58
Figure V-15 : Evolution du module d'élasticité après vieillissement thermique à 80°C+UV..	59
Figure V-16: Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après un vieillissement thermique à 80°C.	60
Figure V-17 : Evolution de la limite d'élasticité après vieillissement thermique à 80°C.	60
Figure V-18 : Evolution du module d'élasticité après vieillissement thermique à 80°C..	61
Figure V-19 : Evolution de la limite élastique en fonction des conditions de vieillissement..	61
Figure V-20 : Variation de micro-dureté en fonction de la durée de vieillissement UV..	62
Figure V-21: Variation de micro-dureté en fonction de la durée de vieillissement	62
Figure V-22 : Variation de micro-dureté en fonction de la durée de vieillissement UV à 50°C.....	62
Figure V-23 : Variation de micro-dureté en fonction de la durée de vieillissement UV à 50°C.....	62
Figure V-24 : Variation de micro-dureté en fonction de durée de vieillissement accéléré ultraviolet à température 80°C.	63
Figure V-25: Variation de micro-dureté en fonction de la durée de vieillissement accéléré ultraviolet à température à 80°C	63

Figure V-26 : Variation de micro-dureté en fonction de la durée de vieillissement thermique accéléré à température 50°C. 63

Figure V-27 : Variation de micro-dureté en fonction de la durée de vieillissement thermique accéléré à température à 80°C. 63

Figure V-28 : Influence du rayonnement UV sur les propriétés optiques du PMMA

a : absorbance, b : Transmittance, c : transparence64

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

En extérieur, un matériau subit l'attaque de nombreux éléments agressifs, tels que la lumière, l'eau, les agents polluants et la température. Tous les matériaux se dégradent face à ces éléments et notamment les polymères très sensibles au vieillissement climatique.

Afin de s'assurer de la résistance au vieillissement des polymères, de nombreux essais peuvent être réalisés dans des conditions proches de celle de l'application.

Les essais de vieillissement naturel sont très représentatifs car ils permettent de reproduire à l'identique les conditions d'exposition du produit ; l'inconvénient de cette méthode réside toute fois dans la longue durée des essais.

Les essais de vieillissement accéléré utilisent le plus souvent des enceintes climatiques permettant de reproduire des cycles thermiques, d'humidité et de rayonnement avec différentes sources lumineuses, même si les facteurs de corrélation entre vieillissement naturel et accéléré ne sont pas toujours connus puisqu'ils diffèrent suivant la nature des matériaux les essais de vieillissement accéléré permettent de sélectionner ou valider plus rapidement un matériau.

Notre travail consiste à étudier le comportement d'un polymère amorphe tel que le PMMA après l'exposition à un vieillissement thermique et photochimique combinés et l'influence de chacun d'eux séparément.

Ce travail se compose de cinq parties :

- La première partie, consacrée à une étude bibliographique présente les généralités sur les polymères.
- Pour la deuxième partie, nous avons présenté le polymère PMMA et son comportement à de nombreuses conditions
- •la troisième partie présente les divers modes de vieillissement et leurs influences sur les polymères.
- Dans la partie expérimentale ; la représentation des techniques de caractérisation utilisées.
- La cinquième partie, interprétation des résultats.
- Enfin, en terminera par une conclusion générale qui présente le bilan de toute cette étude avec des perspectives.

Chapitre I

Généralité sur les polymères

Généralités sur les polymères :

Les polymères, appelés communément « matières plastiques », sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités : des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, durs, mous ou élastique, transparents ou opaques, isolants et quelque fois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité. [1 -3]

Le mot « polymères » est l'union du préfixe « poly » (étymologie : du Grec Pollus) plusieurs et du suffixe « mère » (et Meros) partie. Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (**macromolécule**), elles-mêmes formées de molécules alimentaires (monomères) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur les quels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne.

Les polymères peuvent être fabriqués à partir d'un seul type de monomère (on parle alors d'homopolymère, comme par exemple le polystyrène) ; ou bien à partir de plusieurs types de monomères (on parle alors de copolymères, comme par exemple d'acrylonitrile butadiène styrène).

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères : La polymérisation en chaînes ou polyaddition (pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène...) et la polymérisation par étapes ou polycondensation (pour produire par exemple le PET ou polyéthylène téréphtalate).

I- Polymères et plastiques :

Ces deux termes sont souvent confondus, mais il y a bien une distinction à faire. Le terme polymère englobe toutes les substances formées de macromolécules : Les plastiques représentent ainsi une fraction des polymères. De cette manière, tous les plastiques sont des polymères, mais tous les polymères ne sont pas des plastiques. Retenez aussi que les polymères peuvent aussi bien être synthétiques que naturels.

La notion de plastique ayant été définie, attardons-nous maintenant à l'aspect polymère de cette matière.

I.1.Classification des Polymères :

Selon leur comportement thermomécanique trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

I-1-1 Les thermoplastiques :

Les polymères composés de chaînes macromoléculaires linéaires ou avec ramification sont désignés sous le terme thermoplastique.

Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères glissent les unes par rapport aux autres. Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme. La fabrication de ces matériaux repose généralement sur l'application simultanée de chaleur et de pression. A l'échelle moléculaire, la hausse de la température provoque un affaiblissement des forces de liaison de Van Der Waals ou

d'hydrogène, de sorte que le mouvement relatif de la chaîne adjacente devient plus libre à l'application des contraintes. Après refroidissement, la forme donnée est figée. Cette opération peut être répétée : à nouveau chauffé, polymère redevient malléable et peut être remis en forme exclusivement possédée par les polymères thermoplastiques, cette caractéristique permet la recyclabilité de ces matières.

Un thermoplastique peut cristalliser partiellement, on parle alors de polymère semi-cristallin, si la température croît au-dessus de T_g et atteint T_f la température de fusion, les parties cristallisées du polymère passent à l'état liquide.

Exemples : [4]

♦ Les semi-cristallins :

- le polyéthylène ($T_f=+130^{\circ}\text{C}$ et $T_g=-110^{\circ}\text{C}$).
- Le polypropylène.
- Le polytétrafluoréthylène (téflon)
- Le nylon

♦ Les amorphes :

- Le PVC
- Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou encore : plexiglas.

Le comportement des polymères thermoplastiques est réversible ; ils peuvent être mis en forme à une température élevée ($T > T_f$), puis « vitrifiés » lorsque la température redescend ($T < T_g$) et ensuite à nouveau refondus et remis en forme, les thermoplastiques sont donc recyclables.

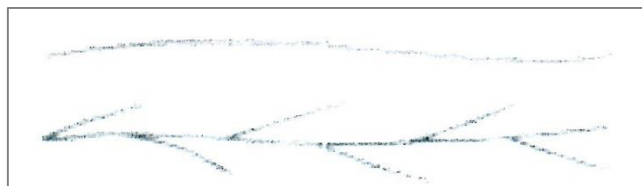


Figure I-1 : Polymère thermoplastique.

I.1.2 Les thermodurcissables :

Les thermodurcissables acquièrent une dureté permanente lorsqu'ils sont chauffés et ne ramollissent pas lorsqu'ils sont chauffés de nouveau. Au cours de traitement thermique initial, des réticules (contenant des nœuds entre les chaînes macromoléculaires) covalents se forment entre les chaînes moléculaires voisines en les fixant ensembles. Ces chaînes résistent mieux aux mouvements vibratoires et relatifs survenant à haute température. La réticulation est généralement assez prononcée : de 10% à 50% des monomères des chaînes sont ainsi liées. Seul le chauffage à une température extrême parvient à rompre ces articules et à dégrader les polymères thermodurcissables. Les thermodurcissables sont habituellement plus durs, plus résistants et plus fragiles que les thermoplastes et possèdent une grande stabilité dimensionnelle. La plupart des polymères réticulés, y compris les caoutchoucs vulcanisés, les résines époxydes, les résines phénoliques et certaines résines de polyester, sont thermodurcissables.

Ce sont des matériaux amorphes et infusibles, donc non recyclables.

Exemples :

- Le polyépoxy
- le polyester
- le phénol- formaldéhide

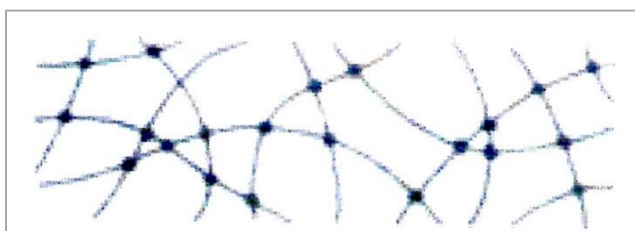


Figure I-2 : Polymère thermodurcissable.

I.1.3 Elastomères :

Ce sont des polymères de haute masse moléculaire à chaînes linéaires peu réticulées ; le déplacement entre chaînes n'est pas limité, on peut donc obtenir de grandes déformations élastiques réversibles (en traction jusqu'à 1000%). C'est la propriété fondamentale des élastomères. Pour obtenir un tel comportement il faut utiliser les élastomères à une température supérieure à leur température de transition vitreuse.

L'élasticité de ces polymères est d'origine entropique : au repos, les chaînes polymériques sont pelotonnées en désordre. Elles s'ordonnent lorsqu'on les étire, et retournent donc à l'état de pelote statistique lorsque cesse la tension.

Exemple :

- Le polyisoprène (caoutchouc naturel).
- Le polybutadiène (caoutchouc artificiel)
- Le polychloroprène (néoprène).

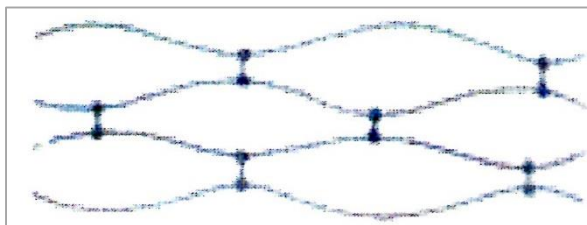


Figure I-3 : polymère réticulé ou élastomère

I-2 Classification selon la morphologie :

On peut classer les polymères selon leur morphologie microscopique en polymères amorphes et semi-cristallin.

I.2.1 Les polymères amorphes :

Dans la structure amorphe, les macromolécules sont flexibles et disposées sans règles, de façon aléatoire. Elles donnent un corps assez homogène. En général, les polymères amorphes employés sans adjonction d'autres substances sont transparents. C'est le cas par exemple des films de polyéthylène à basse densité. Mais le caractère transparence n'est pas systématique, et inversement, il n'est systématiquement relié au caractère amorphe dans la matière. La structure amorphe correspond aussi bien à la structure des polymères à l'état fondu, qu'à celle des polymères à l'état vitreux, qui peuvent être considérés comme des liquides figés. On ne décèle aucun ordre à l'aide des rayons X, on observe un halo amorphe.

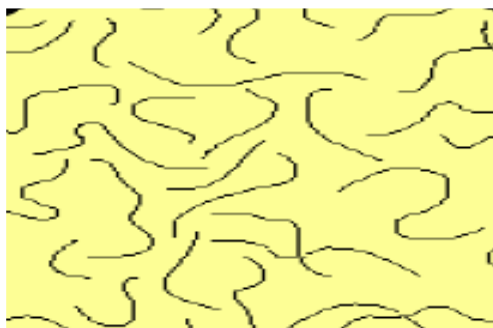


Figure I- 4 : structure d'un polymère amorphe.

I.2.2 Les polymères semi-cristallins :

Pour certains polymères dont la chaîne présente les régularités de structure. Cet ordre n'est pas, celui des monocristaux, loin de là, mais il est évident que des zones se sont organisées. Corrélativement, il existe un domaine de températures restreint à une dizaine de kelvins où on observera toutes les caractéristiques d'une fusion- augmentation très rapide du volume spécifique avec absorption de chaleur, passage de l'état de solide à celui de liquide visqueux.

L'observation optique montre des zones de cristallisation plus réfringentes. La forme et la taille des zones dépendent des conditions de refroidissement et de la présence de germes hétérogènes. De nombreuses expériences indiquent que les zones cristallisées sont formées de portions de chaînes arrangées régulièrement dans l'espace. Les chaînes peuvent être des zigzags plans régulièrement organisés comme dans le PE, ou des hélices comme dans le PP. Les chaînes moléculaires sont beaucoup trop longues pour ne pas se relier hors de la zone du cristal, mais elles y entrent à nouveau de façon adjacente, ou pénètrent dans une zone voisine.

La difficulté d'organiser des chaînes très longues, leur enchevêtrement dans un échantillon liquide font que les polymères industriels présentent un degré restreint de cristallinité.



Figure I-5 : Polymère semi-cristallin

I.3 Classification selon la structure :

Les macromolécules sont obtenues par assemblage répétitif de motifs monomères associés, selon les conditions, en structures linéaires, ramifiées ou réticulées.

I.3.1 Structure linéaire

Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliées les uns aux autres par des liaisons chimiques. Dans certains cas, les monomères sont en outre organisés régulièrement dans l'espace, et le composé obtenu est partiellement cristallisé, on dit qu'il est semi-cristallin.

Dans le cas où la macromolécule est composée de la répétition d'un seul motif, ce qui résulte le plus souvent la polymérisation d'un seul type de monomère, on parle d'homopolymère. Quand plusieurs motifs différents sont répétés, on parle de copolymère. On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant l'organisation entre les différents monomères. Dans le cas le plus fréquent, On a un copolymère statistique ou les différents monomères se mélangent en fonction de la réactivité et de la concentration de ceux-ci les propriétés mécaniques sont alors dans la moyenne. En revanche, dans un copolymère séquencé ou copolymère alterné, il peut y avoir combinaison des propriétés mécaniques :

- Copolymère statistique : ABBAAAABBBABABAABABAB
- Copolymère séquencé : AAAAAAAAAABBBBBBBB
- Copolymère alterné : ABABABABABA.

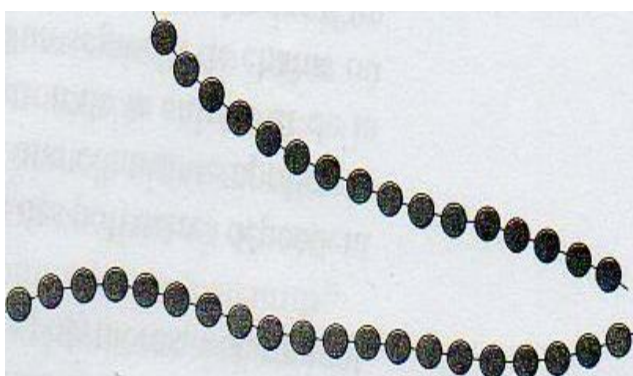


Figure I-6: Polymère linéaire.

I.3.2 Structure ramifiée

Les polymères ramifiés se caractérisent par la présence de chaînes latérales qui sont raccordées aux chaînes principales. Faisant partie intégrante de la chaîne principale, les ramifications résultent des réactions latérales qui surviennent lors de la synthèse du polymère. Les ramifications latérales amoindrissent le potentiel de compaction d'une chaîne et, par conséquent, la masse volumique des polymères. Les polymères qui adoptent une structure linéaire peuvent être ramifiés.

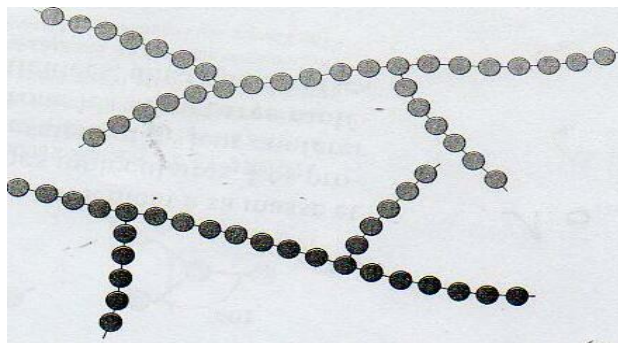


Figure I-7: polymère ramifié.

I.3.3 Structure réticulée :

Les monomères trifonctionnels, à trois liaisons covalentes actives, forment des réseaux tridimensionnels appelés polymères réticulés. Par ailleurs, les polymères comportant de très nombreuses liaisons transversales sont aussi des polymères réticulés.

De tels matériaux possèdent des propriétés mécaniques et thermiques distinctives; elles plus rigides et résistent mieux au fluage. Les époxydes et les phénols formaldéhydes appartiennent à ce groupe.

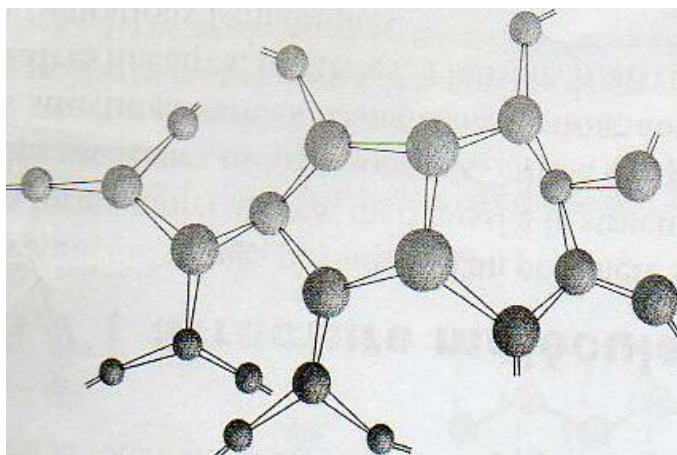


Figure I-8: polymère réticulé

I.4 Propriété des polymères

Le développement de l'utilisation des matières plastiques dans tous les secteurs d'activité, s'explique par le fait que les polymères sont par leurs propriétés, en parfaite adéquation avec les applications envisagées, chaque polymère ayant des propriétés qui lui sont propres. [5-6]

Les matières plastiques ont su se substituer à d'autres matériaux car :

- Leur densité est faible (légèreté)
- Leur coût est peu élevé
- Leurs performances sont notables si elles sont ramenées à leur unité de masse.
- Leur facilité de mise en œuvre permet des cadences élevées et des géométries complexes.

I.4.1 Propriétés mécaniques :

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues (d'autant plus à l'état fondu). Ils sont très malléables, très plastiques. En fait cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous ou plastiques.

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent de la position, de la température par rapport aux températures caractéristiques qui sont les températures de fusion, de transition vitreuse et de cristallisation.

Elles décrivent leur comportement vis-à-vis des sollicitations mécaniques telles que pression, étirement, torsion, frottement, choc et sous l'effet de la pesanteur.

Certain polymères (les polyesters aromatiques) seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle, d'autre, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas...etc.

Les thermoplastiques et les thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification ; au-dessous de leur température de transition vitreuse, ils deviennent durs et cassants, au-dessus, ils sont souples et plus plastiques, à l'extrémité, ils deviennent élastiques.

L'exemple de comportement des différents polymères en traction sur la figure suivante

- a) Polymères orientés ou fibres.
- b) Polymères thermoplastiques ou thermodurcissables tés en dessous de T_g
- c) Polymères thermoplastiques au voisinage de T_g : rupture ductile après un phénomène de déformation plastique très important : l'étirage.
- d) Elastomère : rupture après un long palier d'élasticité caoutchouteuse réversible ($T > T_g$).

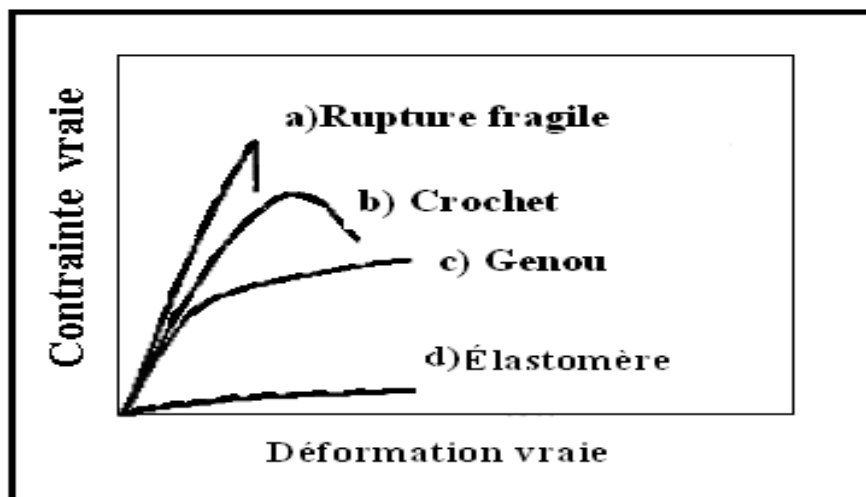


Figure I-9 : comportement des différents polymères en traction

I.4.2 Comportement à l'étirage d'un thermoplastique (traction)

Les matériaux polymères thermoplastiques présentent souvent par rapport aux matériaux métalliques ou céramiques une capacité de déformation considérable.

- **Déformation d'une éprouvette de section uniforme**

Les mesures en compression sont rarement effectuées, souvent on donne des mesures en étirage car elles mettent en lumière les propriétés des polymères. La figure suivante montre la loi de comportement d'un thermoplastique soumis à une traction.

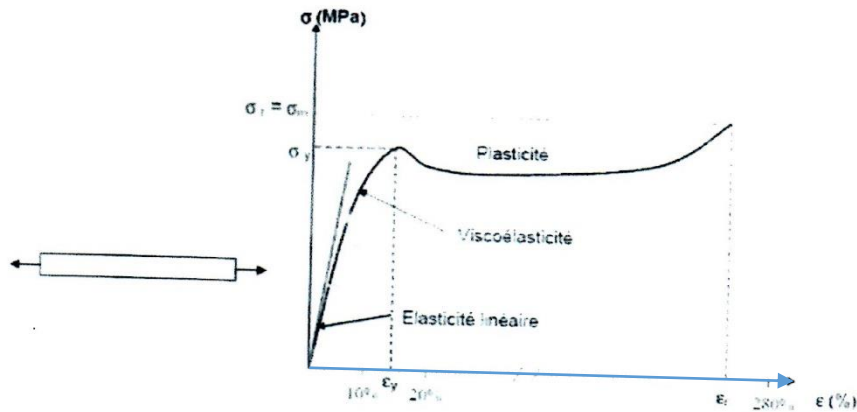


Figure I-10 : courbe de traction d'un polymère thermoplastique.

Pour des vitesses constantes données la courbe représentative est une droite, le retour à zéro de la courbe se fait suivant la même droite, on parle alors d'un comportement Hookéen au-delà de la pente de la droite diminue le module d'élasticité pour cette déformation est très faible il se peut que la rupture intervienne à son niveau

Dans le cas où la rupture ne s'est pas produite, la courbe présente un maximum puis diminue avec la diminution de la contrainte.

I.4.2 Propriétés physiques

1- Propriétés électriques

Les polymères sont connus pour leur caractère diélectrique, ce qui justifie leur utilisation très large comme isolant électrique (par exemple : gaine de câble) ; mais ils peuvent être utilisés éventuellement comme conducteurs s'ils sont chargés de molécules de carbone conductrice.

2- Propriétés optiques

Les hauts polymères « purs » sont généralement incolores en couches minces du fait de la présence des structures conjuguées dans le motif structural régulier (polyamides) ou résultant d'un début d'une dégradation thermique (PVC)

- **Transparence**

La transparence est essentiellement liée à la morphologie, qui entraîne l'existence de domaine ayant des indices de réfraction différents, donc réfractant et diffusant la lumière. Le trajet optique des rayons lumineux est augmenté, et l'intensité des rayons émergents diminuée. Le matériau est donc translucide à opaque. Un polymère amorphe est transparent, un semi cristallin est translucide. L'adjonction de pigments et de charges aggrave bien entendu les phénomènes de diffusion, il y a opacification du polymère.

- **Biréfringence**

Les polymères orientés ont des indices de réfraction différents dans les directions principales d'orientation. La biréfringence dans l'infrarouge peut être extrêmement intéressante sur un plan analytique.

I.4.3 Propriétés thermiques

Les polymères sont des isolants thermiques et électriques. Typiquement, la conductivité thermique (K) d'un polymère est mille fois plus faible que celle du cuivre et cent fois plus faible que celle de l'acier.

- **Température de transition vitreuse**

La transition vitreuse correspond au passage, au passage d'un polymère, d'un état dur et fragile à un état mou et souple, sous l'action de la température, et entraînant des variations importantes de ses propriétés physique et notamment mécaniques (chute de module d'élasticité par exemple). La transition vitreuse T_g . En dessous de cette température, le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un solide élastique. Au-dessus il présente un intermoléculaires (force de Van der Waals). La transition vitreuse est réversible et s'observe essentiellement sur les polymères thermoplastiques et ce d'autant plus qu'ils sont peu cristallisés et peu réticulés. Elle s'observe également sur certains polymères thermodurcissables (par exemple résines époxydes), dont la densité de réticulation n'est pas trop élevée.

- **Température de fusion**

La fusion se fait dans les polymères semi cristallins. Le point de fusion d'un corps représente la température à laquelle son état solide et son état liquide. Lorsqu'une substance est chauffée elle augmente de température jusqu'à atteindre le point de fusion.

Quand le polymère atteint sa température de fusion T_f , les chaînes des molécules sortent de leurs arrangements ordonnés et commencent à bouger librement.

- **Température de cristallisation**

La cristallisation d'un polymère fondu repose sur les processus de germination et de croissance cristalline. Lorsqu'un polymère refroidi sous le point de fusion, il se forme des germes au sein desquels de petites régions composées de molécules enchevêtrées et distribuées de manière aléatoire, s'ordonnent et s'alignent à la manière de lamelle de chaînes pliées.

- **Température de ramollissement**

Une plaque de plusieurs millimètres d'épaisseur est plongée dans un bain qui est sans effet physique sur le polymère essayé. Souvent une huile silicone. Une aiguille de section circulaire, d'air 1mm, appuie verticalement sur la plaque horizontale. L'aiguille est chargée par une masse voisine de 1kg poids de 10N. On note la température à laquelle l'enfoncement est de 1mm. Pour les polymères amorphes la température mesurée est voisine de T_g . Elle a augmentée par la présence de charges. Les charges augmentent aussi le poids de ramollissement via des polymères semi-cristallins et le rapproche du point de fusion.

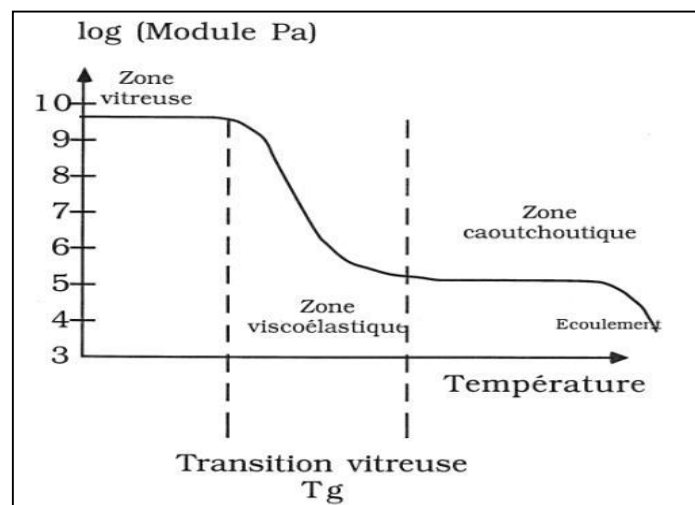


Figure I-11: les différentes zones de transition

I.4.4 Propriétés chimiques

Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîte de conservation, des flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câble, pour l'induction de tissus, etc...

Le comportement chimique du matériau dépend en grande partie de la nature chimique du polymère, mais aussi de son accessibilité aux agents extérieurs. L'action des produits chimiques sur le matériau solide provoque la rupture des liaisons et donc dégrade le polymère chimiquement.

- **La viscoélasticité**

Les matériaux polymères présentent, sur une large gamme de température, un comportement communément désigné par viscoélasticité. On entend par là que l'est intermédiaire entre celui d'un polymère solide élastique qui, soumis à une contrainte, admet instantanément une configuration déformée stable et un fluide sous chargement qui s'écoulera indéfiniment.

Dans le cas d'un solide élastique parfait, la déformation ε est par exemple proportionnelle à la contrainte σ (élasticité linéaire) :

$$\varepsilon = \sigma / E$$

Pour un liquide visqueux idéal, c'est la vitesse de déformation $d\varepsilon(t) / dt$ est proportionnelle à la contrainte σ :

$$d\varepsilon(t) / dt = (1 / \eta) \sigma$$

η : désigne la viscosité newtonienne du matériau.

Le comportement viscoélastique se traduit donc par une réponse réversible mais en fonction du temps. Ce comportement, est essentiellement assuré la phase amorphe dans les polymères semi cristallins, semble posséder une contribution élastique instantanée liée à la distorsion (torsion convulsive) des liaisons de Van der Waals et une composante retardée due à la relaxation de certaines déformations à haute énergie, sous l'effet de réarrangement diffusionnel à courte distance. Le cadre le plus large des études est restreint au domaine de la viscoélasticité linéaire, cette condition de linéarité n'est satisfaite que dans le cas de très faibles déformations typiquement ($\varepsilon \leq 0,01$). Au-delà, même pour des déformations encore faible, on note une non linéarité significative ainsi qu'un phénomène d'hystérésis si la contrainte est relâchée. La figure suivante, représente le retard à l'établissement ou la relaxation de la contrainte en cisaillement simple qui révèle l'existence d'un ou de plusieurs temps caractéristique.

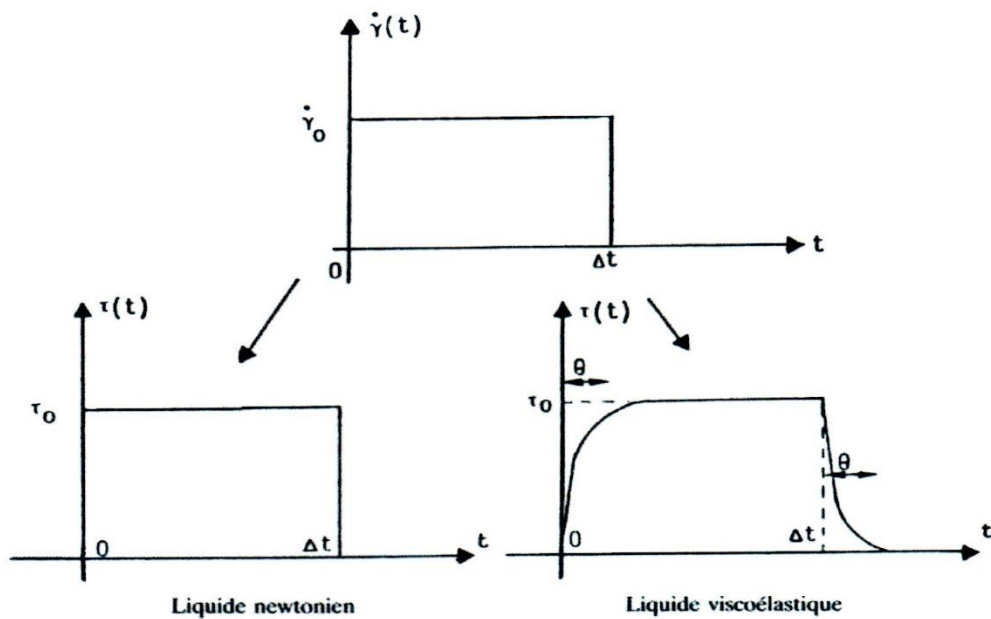


Figure I-12 : contrainte engendrée par un créneau de vitesse de déformation.

Comparaison entre un fluide newtonien et un fluide viscoélastique. ce sont les enchevêtrements entre chaînes moléculaires qui sont à l'origine du comportement viscoélastique, quand le temps caractéristique de la déformation est faible devant le temps caractéristique du polymère (temps de relaxation), les enchevêtrements pourront être considérés comme les nœuds d'un réseau tridimensionnel, ce qui donnera naissance à un comportement de type élastique ; dans le cas contraire, le temps caractéristique de la déformation est élevé devant le temps caractéristique du polymère, les enchevêtrements pourront se déplacer et le matériau présentera un comportement de type visqueux.

I.4.5 Retrait

Par retrait on entend la différence des dimensions entre le moule froid et la pièce injectée refroidie. Le retrait se mesure entre 24 et 168 heures après le démoulage. [3,7]

1-Aspect théorique du retrait

Le retrait se repose sur la compressibilité et l'allongement à la chaleur des matières plastiques. En ce qui concerne les matières plastiques partiellement cristallines ; il est particulièrement important à cause des phénomènes de cristallisation.

2- Aspect pratique du retrait

Le retrait dépend de nombreux facteurs tels que :

- Pression.
- Température.
- Vitesse d'injection
- Epaisseur de paroi.
- Emplacement du seuil d'injection.
- Composition et forme de la matière.
- Teneur cristalline,...etc.

Le tableau suivant représente le retrait de quelque type de matière plastique.

Type de plastique	Retrait en %
Polyamide 6	1 à 1.5
Polyamide 6+ fibre de verre	0.5
Polyamide 6.6	1 à 2
Polyamide 6.6+ fibre de verre	0.5
Polyéthylène faible densité	1.5 à 3
Polyéthylène haute densité	2 à 3
Polystyrène	0.5 à 0.7
Styrène acrylonitrile	0.4 à 0.6
Poly méthacrylate	0.3 à 0.6
Polycarbonate	0.8
PVC rigide	0.5 à 0.7
PVC souple	1 à 3
Acrylonitrile butadiène styrène	0.4 à 0.6
Polypropylène	1.2 à 2
Acétal de cellulose	0.5
Acétobutyrate de cellulose	0.5
Propionate de cellulose	0.5

Tableau I : retrait de quelque type de matière plastique.

I.4.6 Déformation

La déformation pose encore plus de problème que le retrait, il s'agit du rebut de plastiques plates et segments, de la courbure de canaux secondaires, nervures, bordures...

Les causes dépendent en partie du refroidissement, et peuvent être souvent supprimées par une modification des températures. Dans tous les cas les causes proviennent des différences de retrait entre le sens de l'écoulement et la perpendicularité à celui-ci.

On ne peut généralement pas les corriger, on peut simplement espérer une amélioration par un changement de conception ou une modification de l'emplacement du seuil d'injection.

I.5 Comportement mécanique des polymères

Le comportement mécanique des polymères est caractérisé par une très grande diversité. 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 caoutchoutières. Ainsi, dans la famille des polymères, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement : viscoélastique, hyperélastique, durcissant, endommageable. [6]

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, voir incontrôlé. Ce sont les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables qui sont nombreux.

L'ingénieur doit donc, pour gérer les polymères et leurs comportements, 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. 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.
- De la vitesse de sollicitation qui est d'importance équivalente à celle de la température.
- 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 certain cas le taux d'humidité peut changer le comportement des polymères hydrophiles ; hydrocarbures peuvent gonfler le matériau.

Tous les polymères ne sont pas sensibles dans les mêmes proportions à chacun ces paramètres.

I.6 Principe de mise en œuvre ou de transformation

Pour les thermoplastiques, la fabrication à partir des poudres, de granulés, ou de semi-fini (plaque, film). Un rapport de calories par chauffage ou frottement fait passer la matière à l'état plastique, la mise en forme est alors possible dans un moule ou une filière. L'objet est ensuite figé dans la forme voulue par un système de refroidissement. Pour les thermodurcissables. Les produits de base sont livrés à la transformation à l'état de polymérisation partielle. Celle-ci s'achève dans le moule alors que la matière est déjà mise en forme sous l'action d'un catalyseur, mais aussi d'un accélérateur. Le démoulage n'intervient que lorsque la polymérisation est assez avancée pour que le produit présente les propriétés requises. La mise en forme définitive est irréversible. **[6,8]**

I.6.1 Mise en forme des thermoplastiques

Pour mettre en œuvre un thermoplastique, on peut utiliser les éléments de base suivants :

- Poudres et granulés de monomère de base.
- Demi-produit, plaque, feuille, films, objet de récupération en matière à transformer
- Corps étrangers (tissus, objet non plastique) plus pâte thermoplastique

Un apport externe d'énergie (chauffage) ou interne (frottement) permet de mener la matière de l'état solide à l'état plastique ou fondu. Cette phase est dite phase de plastification, un moule ou une filière met cette matière en forme voulue. Pour que le produit garde la forme de l'empreinte du moule, un système de refroidissement est mise en place ; ce qui permet ainsi de figer la matière encore plus vite que si en attendait le refroidissement systématique du moule.

Il existe plusieurs procédés de mise en forme des matières plastiques. Parmi les répandus dans le domaine industriel, on distingue :

- **Moulage par coulée**

C'est le principe le plus traditionnel de tous procédés de mise en forme existant. La matière fluide subit l'action de la pesanteur et s'introduit dans la coquille à remplir. On notera que ce procédé permet de préparer des fils et des films.

- **Moulage par rotation**

Le moulage par rotation est conçu pour la réalisation des corps creux de toutes dimensions (cuves, réservoir...etc)

La matière de base est introduite dans le moule sous forme de poudre ; elle se fluidifie à fur et à mesure que le moule chauffe. L'ensemble est ensuite mis en rotation, permettant à la matière de couvrir les parois, lorsque la matière est complètement à l'état plastique et épouse parfaitement toute l'empreinte, le système de refroidissement est déclenché.

Dans ce type de procédé, toute forme est possible à réaliser et cela avec tous les thermoplastiques existants pratiquement.

1-Bras berceau
2-axes du moule
3-moule

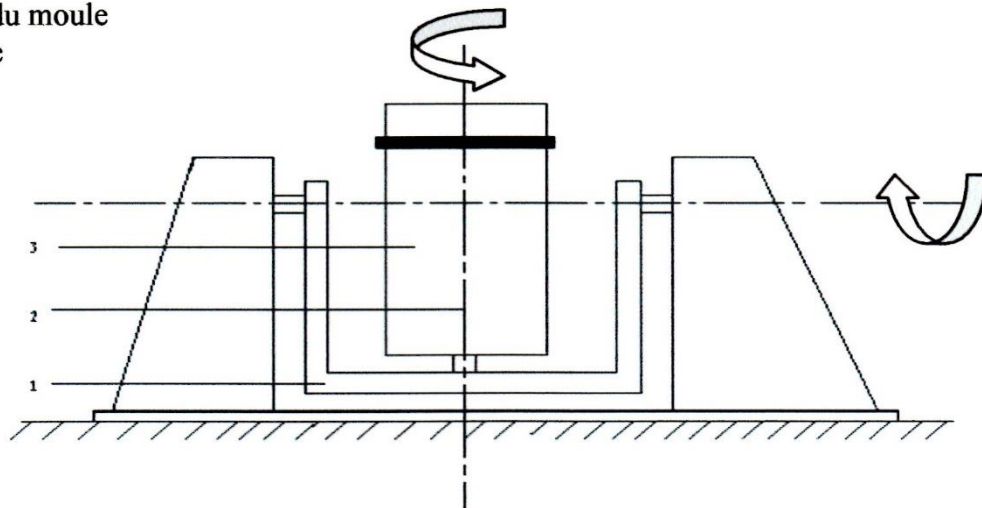


Figure I-13 : moulage par rotation.

• Le thermoformage

La technique de thermoformage s'applique aux matériaux semi-ouvrés tels que les feuilles rigides ou les plaques en matières thermoplastiques, afin de les transformer en objets tridimensionnels (emballage, boîtes de glaces ou de yaourt...etc.)

Cette technique de mise en œuvre suit un cycle qui se résume en :

- Fixation d'une plaque ou feuille en thermoplastique rigide sur un cadre.
- Chauffage de celle-ci jusqu'à comportement plastique.
- Formage par emboutissage, étirage, soufflage ou aspiration.
- Refroidissement avec maintien des efforts de formage.
- Enfin ; démoulage et découpage des rebords si nécessaire.

Les différentes manières de formage par ce procédé sont illustrées dans la figure suivante :

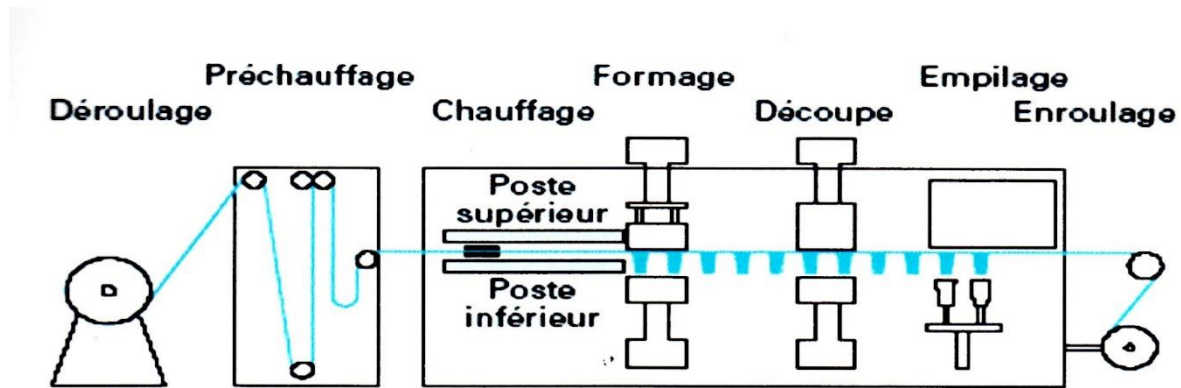


Figure I-14 : Ligne de thermoformage continue

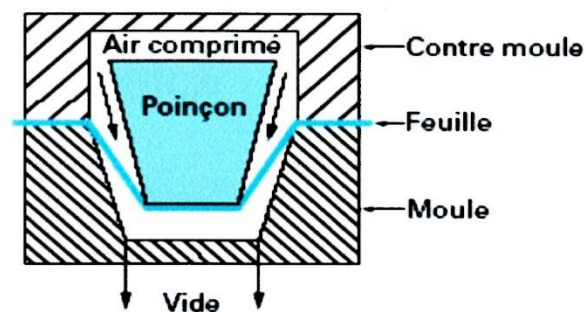


Figure I-15: Principe de thermoformage.

- **L'extrusion soufflage**

Ce procédé consiste à combiner la technique de l'extrusion avec celle du soufflage. Le tube (parison) extrudé est enfermé dans un moule en deux demi-coquilles ayant la forme désirée.

La paraison présente un orifice à son extrémité, qui est pincée (là ou sera l'ouverture finale du récipient).

De l'air (ou un gaz inerte) sous pression est ensuite insufflé dans la cavité par l'orifice afin de plaquer le tube déformable contre l'empreinte refroidie et figer la pièce dans sa forme finale.

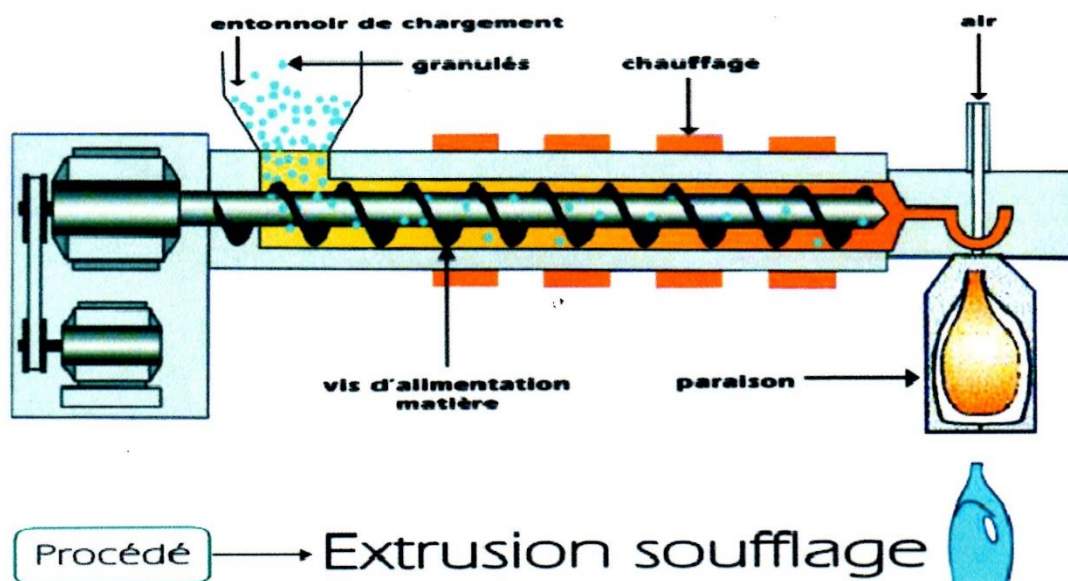


Figure I-16 : l'extrusion soufflage

- **L'extrusion gonflage**

Utilisé pour l'élaboration de corps intérieurement évidés. La matière est poussée à travers une filière de forme choisie, puis une guillotine qui découpe à la longueur désirée. Ce procédé est utilisé pour la fabrication de profilée, tubes, protection latérale des portières voitures, fenêtres, plinthes électriques...etc.

- Le calandrage

On obtient, par passage entre deux cylindres au moins, des feuilles de motifs variés, des papiers plastifiés.

Ces cylindres, dits calandres, sont disposés en parallèle en forme de F, I, L, ou en S. le nombre de cylindres le plus souvent utilisé est quatre, bien qu'il existe des machines à cinq ou à six cylindres.

A trois cylindres (dispositif en L), on extrude des plaques à partir de matériau de grande viscosité.

A quatre cylindres (dispositif en F), on extrude des films à partir de matière première de faible viscosité.

La figure ci-dessus illustre les différents dispositifs des cylindres de calandrage.

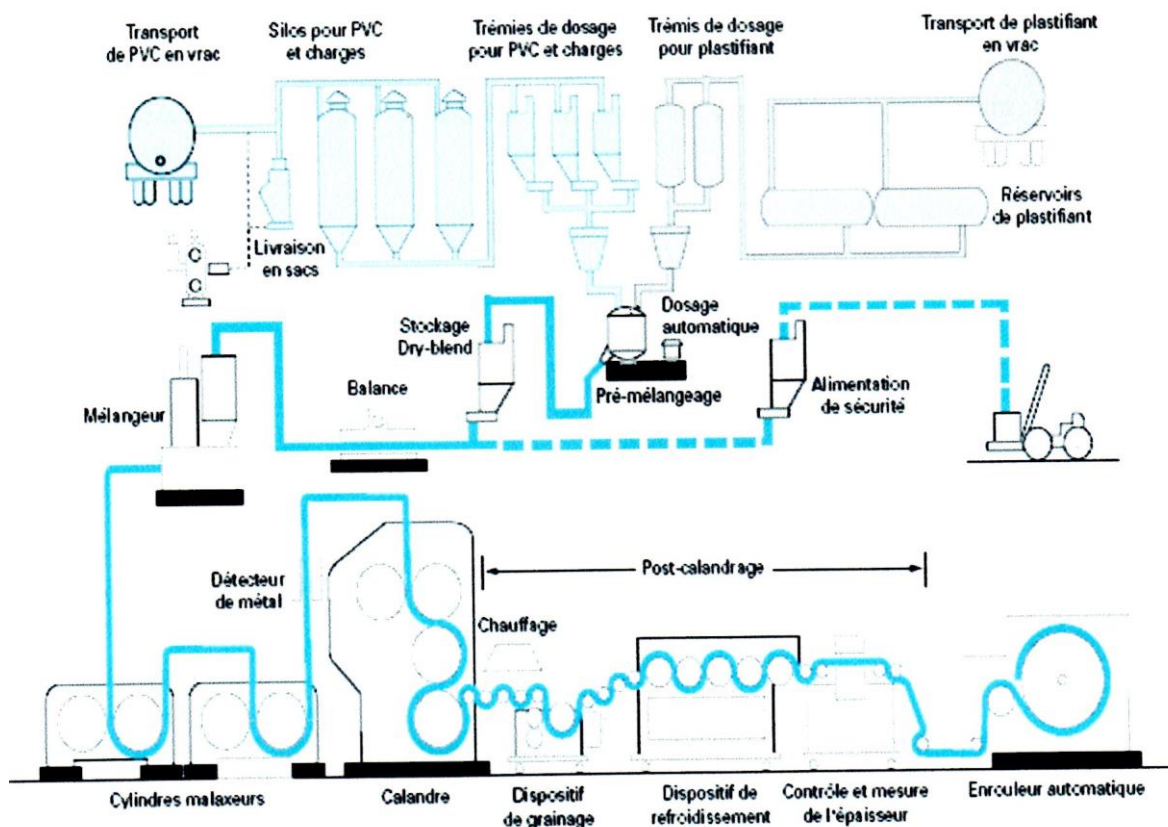


Figure I-17 : vue générale d'une ligne de calandrage

●Enduction

Couplée au calandrage ; cette méthode permet de déposer une résine plastique sur un support continu (papier, carton, tissu) en décoration ou en protection. Revêtement de sols, de murs, mobilier...

• L'injection soufflage

Ce procédé est utilisé pour l'obtention de corps creux en grande série tels que les récipients pour produit pharmaceutiques, cosmétiques, bouteilles en plastique, et bien d'autres objet.

L'obtention de ces corps se fait en deux opérations fondamentales et indispensables l'une comme l'autre :

- Réalisation d'une paraison par une technique d'injection classique.
- Le transfert de cette ébauche chaude dans un autre moule par le soufflage.

• L'injection

L'injection permet d'obtenir des objets immédiatement utilisables. L'organe vital de la machine est le moule contenant l'empreinte en creux de la pièce à réaliser.

Ce procédé est utilisé pour la réalisation des pièces d'utilisation diverses telle que les sous capot, pare choc et tableau de bord de voiture, d'avion et autre engins, ainsi que des pièces de téléphone, télévision, électroménagers et autre.

• Compression

La matière est introduite dans un moule ouvert chauffé préalablement, ce dernier se referme et comprime la matière ainsi chauffé par les parois du moule, l'empreinte remplie par la matière se refroidi avec le refroidissement du moule. Ainsi l'objet froid peut être démoulé.

• Expansion

Le moussage ou expansion des polystyrènes et des polyuréthannes permet de fabriquer des produits alvéolaires. Calage, siège automobiles, ameublement, caissettes,....

I.7. Conclusion

La production des polymères augmente de plus en plus et cela grâce à la grande commande mondiale en cette matière. L'industrie des polymères de nos jours utilise souvent le procédé d'injection car il permet la production en série des pièces avec une grande précision.

Les recherches menées pour améliorer et diversifier leurs propriétés les destinent à de nombreuses utilisations. Les matières plastiques sont légères, hygiéniques, durables et faite sur mesure. C'est grâce à toutes leurs qualités qu'elles sont devenues irremplaçables et omniprésentes dans les objets de notre vie quotidienne.

Chapitre II

Le poly méthacrylate de méthyle

II-1 Définition

Le PMMA est un polymère thermoplastique hautement transparent, obtenu par polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle. Sa transparence, son aspect visuel et sa résistance aux rayures font que le PMMA peut être considéré comme une alternative légère au verre. Il est parfois appelé verre acrylique. [9]

Le PMMA présente des propriétés intéressantes notamment une température de transition vitreuse de l'ordre de 105°C (378K), une forte résistance au choc, sa micro-dureté est d'environ 23 HK et une bonne tenue thermique et une excellente transparence.

Formule

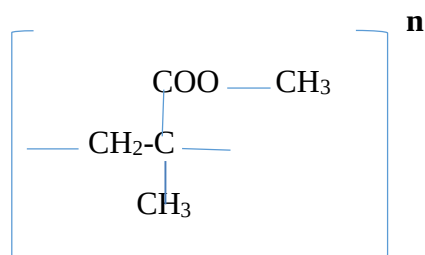
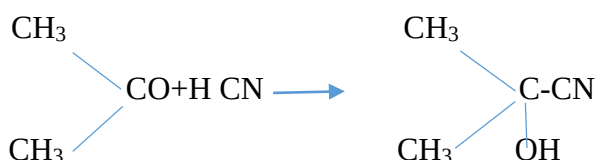


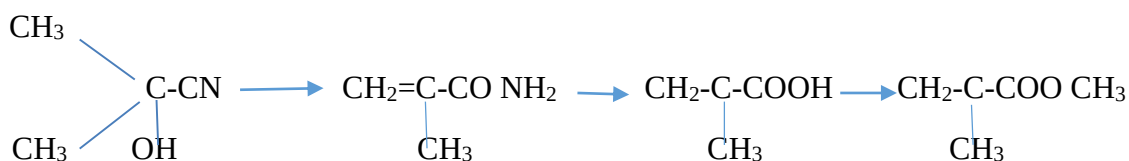
Figure II-1 : Le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

II-1-1 Monomère

Par action de l'acétone sur l'acide cyanhydrique, on obtient la cyanhydrine d'acétone :



La cyanhydrine d'acétone est ensuite déshydratée par l'acide sulfurique concentré, et en même temps estérifiée par l'alcool méthylique ; en passant par le stade intermédiaire de la méthyl acrylamide.



L'estérification donne deux couches. La couche supérieure est neutralisée, puis distillée en présence d'antioxydants. On obtient ainsi le méthacrylate de méthyle à 99,5% de pureté. Aucune crainte de polymérisation prématurée.

Le méthacrylate de méthyle est un liquide sirupeux, incolore, bouillant à 100°C.

II-1-2 Polymérisation

Deux types de polymérisation :

a. Polymérisation en émulsion

Elle s'effectue en deux temps. Dans un premier temps, on mélange dans une cuve émaillée munie d'un agitateur à hélice le monomère et l'eau. L'émulsion est alors transvasée dans une cuve en émail pur, munie d'un agitateur et d'un condenseur à reflux en aluminium, par le sommet duquel on introduit l'azote. Quand la réaction démarre, la température s'élève d'elle-même, à 90°C. On juge la fin de la polymérisation par des prélèvements et des dosages de polymère solide dans l'émulsion.

Catalyseur employés Persulfate de potasse (0,05%) ou eau oxygénée à 30% (0,5%), pourcentage par rapport au monomère. A la fin du cycle, on extrait, par essorage, des billes (1/10⁰ de mm de diamètre) qui sont ensuite séchées.

Cette résine, à bas poids moléculaire et à chaîne courte, est le plus souvent refendue à 220°C sur une extrudeuse, pour permettre l'obtention de joncs, plaques ou granulés, qui sont livrés aux transformateurs.

b. Polymérisation par coulée

La polymérisation se fait dans des moules qui reçoivent le sirop (monomère) avec les additifs nécessaires (catalyseur, agent anti UV, colorant...)

Le moule est constitué par deux feuilles de verre (trempé ou non) séparées par un jonc en PVC plastifié dont l'épaisseur est liée à l'épaisseur de la plaque que l'on veut fabriquer.

La polymérisation s'effectue en étuve suivant un programme de de température atteignant en phase finale 120°C. La durée du séjour peut atteindre plusieurs heures. Elle dépend de l'épaisseur (1 à 200 mm) et de dimensions (maximum habituel 3000*2000). On peut obtenir des qualités de plaques à faces polies en partant de feuilles de glace polie, ou des qualités à faces imprimées en partant de feuilles de verre imprimé.

Bien entendu, comme pour les poudres, toutes les colorations sont possibles.

La polymérisation peut également se faire par coulée continue. Ce système n'est pas encore très répandu : il présenterait l'avantage d'être plus économique est de conduire à des plaques plus facile à thermoformer.

II-2 Propriétés

Les plaques extrudées présentent sur les plaques coulées l'avantage d'une meilleure aptitude au thermoformage et des prix de revient moins élevés. Les qualités optiques sont moins bonnes. Elles seront donc employées lorsqu'on ne demande pas des qualités optiques exceptionnelles : fenêtres de caravanes, par exemple.

Les plaques coulées seront préférées lorsqu'on exige une grande transparence, ou une résistance à l'abrasion, en présence de détergents : marché des baignoires et des accessoires de salle de bain.

II-2-1 Caractéristiques du PMMA

Densité	1,18
Résistance flexion (Kgf/mm ²)	14,00
Résistance au choc (kg/cm/cm/cm ²)	20
Résistance à la compression (kg/mm ²)	14,00
Résistance à la traction (Kg/mm ²)	
- A -40 ⁰ C	10,00
- A +20 ⁰ C	8,00
Allongement à la rupture %	
- A 25 ⁰ C	3,00
- A 60 ⁰ C	0,8
- A 75 ⁰ C	20,0
Module d'élasticité à 20 ⁰ C (Kgf/mm ²)	32,00
Degré Vicat ⁰ C	120
Coefficient dilatation linéaire ⁰ C ⁻¹	82.10 ⁻⁶
Résistivité électrique Ω/cm	<10 ¹²
Constante diélectrique	3-3,6
Rigidité diélectrique (Kv/mm)	40
Absorption d'eau en 24H.%	0,17
En 96H.%	0,41
Coefficient de transmission lumineuse %	
- Dans le spectre visible	90-99%
- Dans l'ultra-violet	
• 3 020 Å ⁰	27
• 3 140 Å ⁰	60
• 3 400 Å ⁰	76

Dans l'infrarouge	100
L'indice de réfraction	1,49

La résistance à la rayure du PMMA n'est pas très élevée, ce qui lui interdit l'emploi comme verre de sécurité pour les autos. On emploie cependant pour la fabrication de hublots d'avion.

II-3 Mise en œuvre –application

II-3-1 Poudre à mouler- granulés

a. Injection

S'injectent facilement, avec toutes les presses du commerce

- Pression d'injection : 400-1500Kg/cm², vers 200-250⁰C

- Température du moule : 50-90⁰C.

- Retrait à l'injection : 0,3 à 0 ,8%.

- taux décompression des vis de malaxage : 1/2 à 1/4.

- La vitesse d'injection est importante elle varie suivant la nature de la pièce injectée (volume de la pièce, qualités de surface, etc.). Seule, l'expérience permette de déterminer cette vitesse de fonction de la nature de la pièce à produire. Le cycle d'injection pourra varier de quelques 30 secondes à plusieurs minutes suivant l'épaisseur de l'objet moulé et le type de presse utilisé.

Application principale : luminaires, cadrans d'appareils de radio, écran de téléviseur, -

b. Extrusion

L'extrusion des plaques et de profilés est très possible en partant de PM à haut poids moléculaire. On extrude sur extrudeuses mono vis, vers 180 à 250⁰ C. Les feuilles minces peuvent être étirées bi- axialement.

Le refroidissement (surtout pour les plaques) doit être lent pour éviter les effets de trempe.

Principale applications : tube, plaques et joncs pour usinages ultérieurs.

1. Plaques

Les plaques en PMMA sont appréciées pour leur transparence, leur facilité d'usinage et leurs propriétés électriques.

La feuille mince peut être étirée, entre 80 et 100%, ce qui augmente les résistances mécaniques.

Les propriétés optiques sont remarquables : le taux de lumière transmise notamment supérieur à celui du verre dans l'ultra-violet. Grande transparence et indice de réfraction permettent de réaliser notamment des enseignes publicitaires avec des effets optiques spéciaux.

Les plaques de PMMA ont une grande inertie chimique vis-à-vis de la plupart des réactifs chimiques minéraux, sauf l'acide chlorhydrique. L'acide nitrique et l'ammoniaque modifient sa transparence. La PMMA est soluble dans le monôme, l'acétone, l'acide acétique, les esters acétique.

2. Usinage

Facile. Découpage à la scie à rubans ou circulaire. Les trous grande dimension sont fait à l'emporte-pièce sur la matière préalablement chauffée (pour éviter les fendillements). Tournage sur outils à bois ou à métaux. Fraisage sur fraiseuse à bois (vitesse de rotation : 12 000 à 15 000 tours/minutes). Gravure possible avec fraiseuse tournant entre 7 000 et 20 000 tours/minute.

3. Formage

Thermoformage sous vide entre 140 et 170°C. Formage sous presse à la même température, mais les plaques doivent être préchauffées au préalable : les formes peuvent être en bois, en tôle d'acier, en aluminium, en plâtre.

L'emboutissage par poinçon est aussi possible. Seule la plaque doit être chauffée (entre 90 et 140°C). Le poinçon doit être froid.

4. Collage

Colles à base de dissolution de PMMA dans des solvants chlorés : chloroforme, déchlorure de méthylène

5. Polissage

A la main, ou à l'aide d'un touret à disques tournant à 1 400 tours/minute. Les grosses rayures ou les inégalités de soudure sont d'abord éliminées au moyen de papier abrasif imbibé d'eau. On termine le polissage par du coton imprégné d'un mélange de graisse et de Kieselguhr, puis par des feutres. Le polissage n'est nécessaire que pour les pièces usinées, de façon à retrouver le brillant initial.

6. Soudure

Au chalumeau à air chaud avec baguette d'appoint en PMMA. Se soude comme le PVC. On peut d'ailleurs utiliser des baguettes de soudure en PVC rigide. Soudure possible aux ultrasons ; par frittage, ou par haute fréquence.

II-4 Application

- Enseignes publicitaires pour magasins ; stations-service.
- présentations publicitaires : articles de décoration, mannequins, bijoux.
- Luminaires.
- Panneaux de signalisation routière.
- Vitrage divers : caravanes, aviation, bateaux.
- Verre de lunettes de protection, loupes, lentilles, verre de montre, verre de lunettes.
- Lavabos, baignoires, tablettes de salles de bain, cabines de douche.
- Règle de calcul, porte-plume, articles de bureau.
- Vasques d'éclairage, plafonniers.
- Protection de machines-outils : écrans, déflecteurs...
- Aéronautique : hublots, pare-brise, glaces chauffantes, glaces double pour dégivrage, nez de fuselage, coupelles d'observation, feux de position, radomes, éclairage de tableaux de bord, plafonniers.
- Automobile : pièces diverses transparentes : vitrage, baies d'arrondi pour car...
- Orthopédie : transparence, légèreté et innocuité totale permettent la fabrication de pièces diverses pour prothèses ou en chirurgie osseuse en général bien supportées par le patient.
- Médecine : panneaux et cloisons transparents, couveuses, masques d'anesthésie.

I. Coulée :

- a. Le PMMA sert à l'enrobage d'objets divers : échantillons minéralogiques, métalliques, paléontologiques, botaniques etc..., soit pour les protéger, soit pour les conserver ou les mettre en valeur.

On part du monomère que l'on polymérise dans le moule(en verre de préférence) en commençant par constituer d'abord un fond de polymère dans le moule. Sur cette couche, on place l'échantillon que l'on recouvre du « sirop de monomère catalysé ». On effectue la polymérisation à 40°C, pendant plusieurs jours. Les catalyseurs sont des peroxydes. Cette technique est préférée à celle de l'inclusion dans les sirops de polyester. Lorsqu'on désire une transparence et une absence de coloration parfaite.

- b. Dans l'art dentaire, on réalise des prothèses (dentiers) en PMMA, en préférant au préalable un mélange épais de 40 à 50% de monomère avec 60 à 50 %de polymère finement divisé. On ajoute à cette pate un catalyseur convenable et on coule dans le moule (en plâtre) Lorsque la viscosité est atteinte, on termine la polymérisation en étuve. Pour l'obturation des dents, on emploie des catalyseurs spéciaux, permettant une prise rapide à froid.

II-5 Comportement de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) :

Le comportement mécanique du PMMA amorphe dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation. En effet une augmentation de la température entraîne une diminution du module d'Young et la contrainte seuil d'écoulement alors que l'élévation de la vitesse de déformation augmente ces deux quantités. [10]

II-5-1 Effet de la vitesse de déformation :

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

Les courbes contrainte-déformation de la figure II.1, sont obtenues en compression uni axiale effectuée pour une température constante $T = 25^{\circ}\text{C}$ et différentes vitesses de déformation. On observe que la contrainte d'écoulement augmente lorsque la vitesse de déformation augmente et particulièrement pour les vitesses de déformation les plus élevées.[11]

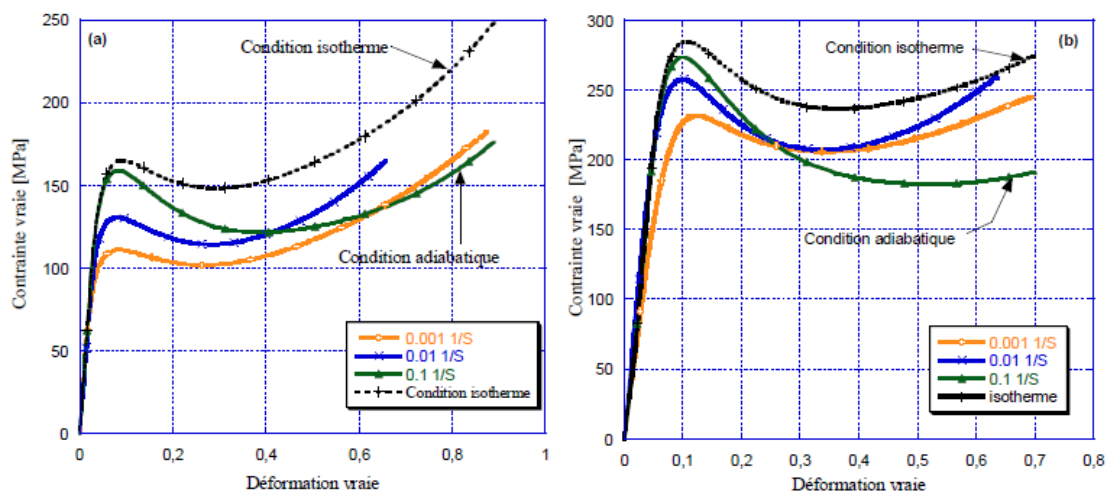


Figure II-2 : Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations. a) $T=298\text{K}$, b) $T=233\text{K}$. La correction isotherme est appliquée à l'essai à 0.1s^{-1} uniquement. [11]

II-5-2 Effet de la température :

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

Les courbes expérimentales contraintes-déformations de la figure II-2 montrent l'influence de la température sur le comportement mécanique du PMMA. On y relève que la limite élastique, le module d'Young et le durcissement diminuent lorsque la température augmente.

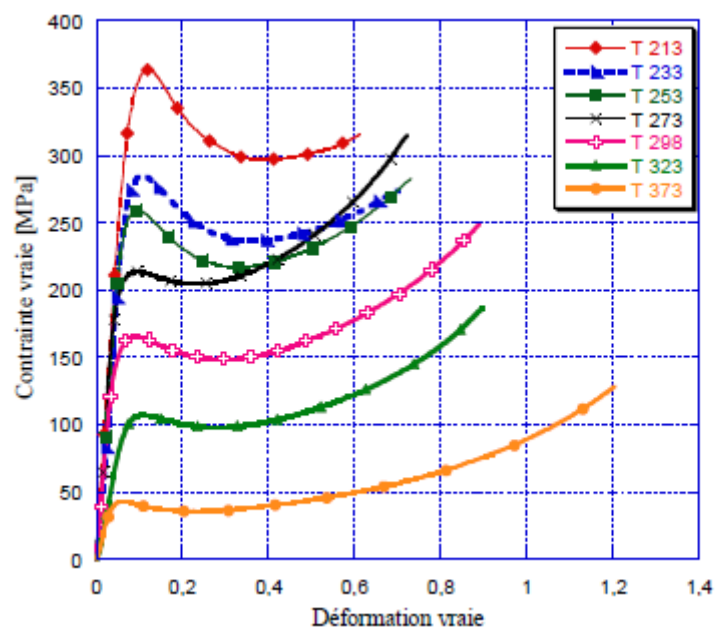


Figure II-3 : Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA a $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ S}^{-1}$ pour différentes températures

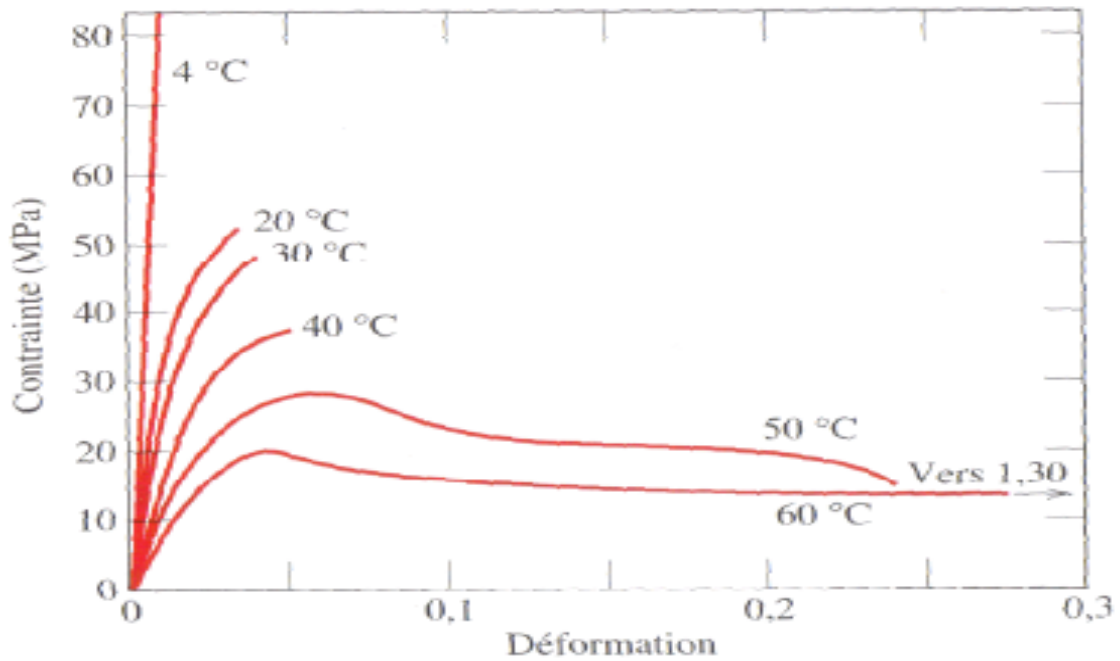


Figure II-4: Courbes contrainte-déformation du PMMA à différentes températures

Le comportement mécanique du PMMA amorphe dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation. En effet une augmentation de la température entraîne une diminution du module d'Young et la contrainte seuil d'écoulement alors que l'élévation de la vitesse de déformation augmente ces deux quantités. [10]

Chapitre III

Le vieillissement

III. LE VIEILLISSEMENT :

III.1. INTRODUCTION :

Les polymères sont des matériaux utilisés dans les applications les plus diverses de la vie quotidienne. Si les caractéristiques intrinsèques de ces polymères leur permettent de prendre toutes les formes et d'être utilisés dans de multiples applications, ils sont par ailleurs plus ou moins facilement dégradables pendant leur mise en forme et/ou pendant leur durée de vie.

III.2. VIEILLISSEMENT :

Qu'est-ce que le vieillissement ?

Le vieillissement est une évolution lente des propriétés du matériau à partir d'un état de référence, résultant de son instabilité propre ou de l'environnement. La littérature distingue plusieurs types de vieillissements. Cette évolution peut concerner la structure chimique des macromolécules, la composition chimique du matériau formulé (pénétration ou extraction de petites molécules) ou son état physique (fraction de volume libre, contraintes internes, etc.). A cause de ce phénomène de dégradation, nous définissons la « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps au bout duquel une propriété atteint un seuil critique en dessous duquel le matériau n'est plus apte à l'emploi. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

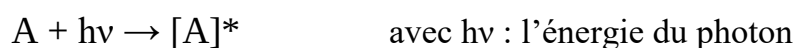
III.2.1. Vieillissement physique :

Par convention, le vieillissement physique correspond à tout phénomène de vieillissement qui n'implique pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs. Il peut être de deux types :

- ◆ Le vieillissement physique avec transfert de masse consistant en une absorption/désorption de matière par le matériau (pénétration de solvants, migration d'adjuvants, etc.),
- ◆ Le vieillissement physique sans transfert de masse pour lequel il n'y a pas d'échange de matière. Il s'agit en particulier du vieillissement sous contrainte mécanique et du phénomène de relaxation de contraintes. Dans ce cas, le vieillissement physique résulte d'une réorganisation des chaînes macromoléculaires vers une configuration plus stable. En effet, il est reconnu qu'un polymère n'est généralement pas dans un état d'équilibre thermodynamique en dessous de sa température de transition vitreuse T_g . Au cours d'un refroidissement, le matériau se fige avec un excès de volume libre et d'enthalpie au passage de la zone de transition vitreuse. De nombreuses études, menées dans ce domaine, sur des polymères et des composites à matrice organique, ont montré que toutes les propriétés qui dépendent de la mobilité moléculaire sont significativement affectées.

III.2.2. Vieillissement chimique :

Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique se réfère à un changement irréversible de la composition suite à des réactions chimiques. Les processus chimiques les plus importants sont les réactions de post réticulation et de coupure de chaînes. Les phénomènes de post-réticulation ou d'oxydation impliquent, respectivement, une augmentation ou une diminution de la densité de réticulation. Cette variation s'accompagne généralement d'une variation de T_g et d'un changement dramatique des propriétés d'aspects et mécaniques telles que le craquelage ou la perte des propriétés élastiques et à la rupture. D'après VERDU, le vieillissement modifie peu la forme des courbes de traction des polymères, mais joue un rôle important sur les propriétés à rupture et notamment, sur l'allongement à la rupture qui diminue catastrophiquement avec le temps de vieillissement.



Le vieillissement chimique comprend. [13]

III.2.3. Le vieillissement thermochimique :

Qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse : décomposition chimique par la chaleur) ou dans l'air (thermo-oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse (décomposition chimique par l'action de la chaleur).

III.2.4. Le vieillissement photochimique :

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

La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère.

III.2.5. Le vieillissement hydrolytique :

S'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une dégradation, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlée par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

III.2.6. Le vieillissement radiochimique :

Par des radiations ionisantes de forte énergie (X, α , β , γ , neutrons).

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécano chimique), etc.

Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique, sont les suivants :

❖ Les coupures statistiques des chaînes :

Le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule (Figure III.4). [15]

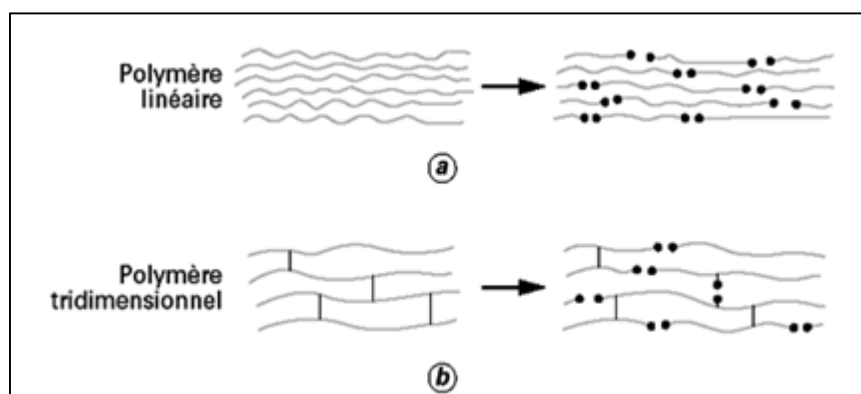


Figure III.1 *Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires*

❖ La réticulation :

C'est le processus inverse de la coupure de 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 polymères (Figure II.5) [16].

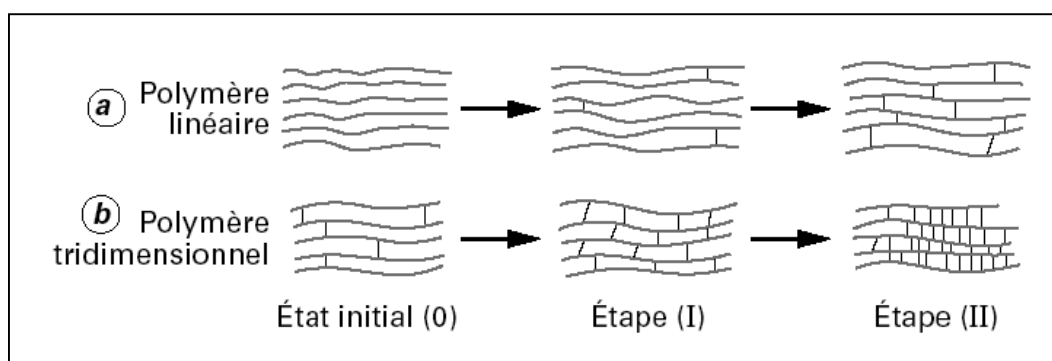


Figure III.2 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel. [16]

Si certains polymères réagissent essentiellement par coupures de chaînes (poly méthacrylate de méthyle (**PMMA**), polypropylène (PP), polyoxyméthylène (POM)...), d'autres, par contre, peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et des réticulations (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PV), nombreux polymères tridimensionnels). Leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part relative de chacun des processus.

❖ Les réactions de dépolymérisation :

Qui 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 une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique.

❖ 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 comme la montre la figure III.3 [14].

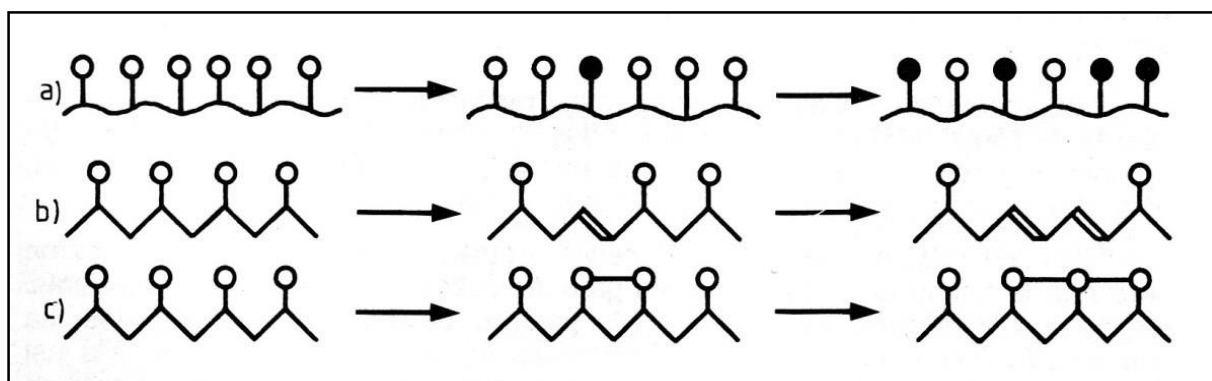


Figure III.3 : Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire :

(a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire [14]

III.3. Mécanismes de vieillissement des polymères :

III.3.1. Vieillissement thermique des polymères :

La thermo-oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la chaleur en présence d'oxygène.

a. La polymérisation en chaîne :

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne.

Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit [14]

- **L'amorçage** : c'est la formation des centres actifs à partir du monomère,
- **La propagation** : croissance des chaînes de polymère par additions successives,
- **La terminaison** : destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active ou la polymérisation par transfert de groupe

b. Polymérisation radicalaire :

La Polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux ; elle se déroule en trois étapes : amorçage, propagation et terminaison. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique: il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe. C'est-à-dire que les radicaux sont attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne principale.

- **La première phase est la phase d'Amorçage:**

Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère qui se fait grâce à un amorceur A, le début de l'équation de la polymérisation est de la forme:



Où M^* : est le monomère activé ou centre actif.

▪ **La deuxième phase est la phase de propagation :**

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère est activé à d'autre monomères.

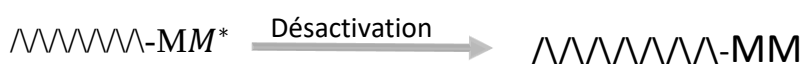


Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation:



▪ **La troisième phase est la phase de terminaison:**

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé au bout de la chaîne et d'une espèce qui désactive le monomère.



c. Polymérisation anionique :

Dans ce type de polymérisation, le centre actif est un carbocation, le groupement R a tendance à être donneur d'électron, exemple : CH₂ -CH₂ -O.....

d. Polymérisation cationique :

Le centre actif est un carbanion, le groupement R a tendance à être accepteur d'électron, exemple : CN, COOR,...

e. Polymérisation par transfert de groupe : Cette méthode permet d'obtenir des polymères acryliques [**poly méthacrylate de méthyle (PMMA)** en particulier] iso-moléculaires et de masses molaires prédéterminées. [19]

Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes. La télomérisation est par exemple utilisée pour synthétiser les plastiques acryliques. [17]

Dans notre travail on intéressait au vieillissement photochimique des polymères particulièrement le rayonnement UV.

III.4. Les rayons UV :

Le rayonnement ultraviolet (UV), également appelé *lumière noire* parce qu'il n'est pas visible à l'œil nu, est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde plus courte que celle de la lumière visible, mais plus longue que celle des rayons X. Il ne peut être observé qu'indirectement, soit par fluorescence, soit à l'aide de détecteurs spécialisés.

Le nom signifie au-delà du violet (du latin *ultra* : « au-delà de »), le violet étant la couleur de fréquence la plus élevée (et donc de longueur d'onde la plus courte) de la lumière visible.

III.5. Interactions UV-atmosphère :

- **L'absorption** : lors de leur traversée dans l'atmosphère, une partie des rayons UV est absorbée par les molécules de gaz (par les molécules d'oxygène par exemple). Ce phénomène crée de l'énergie capable de provoquer, par exemple, la dissociation de la molécule de gaz en deux autres molécules.

- **La diffusion** : les rayons ultraviolets peuvent aussi être diffusés par les molécules de gaz contenues dans l'atmosphère. Sachant que plus un rayon lumineux a une courte longueur d'onde, plus il est diffusé (cela explique que nous percevons le ciel en bleu qui est la couleur de la lumière visible avec la plus courte longueur d'onde), on conclut que les rayons UV sont fortement diffusés par les gouttelettes d'eau des différentes couches nuageuses. Mais cela n'entraîne pas forcément une baisse de l'intensité lumineuse : les nuages hauts n'entraînent pratiquement pas de baisse de l'intensité tandis que les nuages bas diffusent une grande partie des rayons UV vers le haut.

- **La réflexion** : les rayons UV sont réfléchis par le sol en fonction de la nature du sol. On mesure cette réflexion par une fraction appelée l'albédo, comprise entre 0 et 1. La réflexion est particulièrement forte sur la neige (albédo de 0,9 ; 0,85 en UV).

III.5. Mécanismes de dégradation des polymères par UV :

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

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

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

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

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

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

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

L'exposition aux rayonnements UV de nombreux polymères provoque une série de phénomènes qui ont comme conséquence des changements au niveau du réseau moléculaire, tels que la scission de chaînes et la formation de radicaux et des groupes fonctionnels. Ces changements moléculaires ont habituellement comme conséquence le changement des propriétés physico-chimiques du matériau

Chapitre IV

La partie expérimentale

Introduction :

Ce chapitre est consacré à la caractérisation du comportement mécanique et microstructurale du PMMA ainsi que les effets de vieillissement thermique et dégradation sous UV à différentes durées de maintien sur la microstructure ainsi que les caractéristiques intrinsèques de PMMA.

Avant de présenter les résultats, nous commencerons par une étude générale des propriétés mécaniques et microstructurales de PMMA, suivie d'une description des éprouvettes et du dispositif expérimental ayant permis de réaliser ces essais. Enfin, le déroulement des essais en mettant l'accent sur les conditions et les procédures utilisées lors de cette étude sera présenté.

IV.1 Polymère étudié :

Le matériau utilisé dans cette étude est un Poly méthacrylate de méthyle PMMA (IG 840), fabriqué dans un premier temps sous forme de feuilles extrudées fabriqué par DECOPLAST. Il s'agit d'un thermoplastique amorphe vitreux et transparent.

Sa masse molaire est de l'ordre de 500 g/mol, les températures de fusion et de transition vitreuse sont respectivement de 220°C et de 105°C, et la masse volumique égale à 0,97 g/cm³.

Dans ce qui suit la fiche technique du polymère de base utilisé

28/11/2016

LG MMA Corp. LG PMMA IG840 Acrylique, polyméthacrylate de méthyle



Du lundi, 28 Novembre, 2016

LG PMMA IG840Unités

LG MMA Corp. - polyméthacrylate de méthyle Acrylique

action

Légende ([Ouvrir](#))**Informations générales****Description du produit**

grade à usage général de PMMA est largement divisé en injection et le but d'extrusion. Les divers types de qualités propres à les propriétés des produits à la clientèle de granulés sont disponibles.

Général

Situation matérielle	• Commercial: Actif
Disponibilité	• Asie-Pacifique • Europe • Amérique latine • Amérique du Nord
Caractéristiques	• General Purpose
Les usages	• General Purpose
RoHS	• Conforme RoHS
UL Numéro de dossier	• E194507
Apparence	• Effacer / Transparent
Formes	• Pellets
Méthode de traitement	• Extrusion • Moulage par injection

ASTM et ISO Propriétés ¹

Physique	Valeur nominale	Unité	Méthode d'essai
densité	1.18	g / cm ³	ASTM D792
Melt Rate Mass-Flow (MFR) (230 ° C / 3,8 kg)	5.0	g / 10 min	ASTM D1238
Molding Rétrécissement - Débit	0,20 à 0,50	%	ASTM D955
Absorption d'eau (24 h)	0.30	%	ASTM D570
Mécanique	Valeur nominale	Unité	Méthode d'essai
Résistance à la traction (Yield)	66,7	MPa	ASTM D638
Elongation (rendement)	8.0	%	ASTM D638
Module de flexion	3300	MPa	ASTM D790
Résistance à la flexion (Rendement)	133	MPa	ASTM D790
Impact	Valeur nominale	Unité	Méthode d'essai
Izod impact	15	J / m	ASTM D256
Dureté	Valeur nominale	Unité	Méthode d'essai
Dureté Rockwell (M-Scale)	96		ASTM D785
Thermique	Valeur nominale	Unité	Méthode d'essai
Déviat. Température sous charge (1,8 MPa, recuite)	89,0	° C	ASTM D648
Température de ramollissement Vicat	109	° C	ASTM D1525 ²
CLTE - Débit	6.0E-5	cm / cm / ° C	ASTM D696
RTI Elec (1,5 mm)	50,0	° C	UL 746
RTI Imp (1,5 mm)	50,0	° C	UL 746
RTI Str (1,5 mm)	50,0	° C	UL 746
Inflammabilité	Valeur nominale	Unité	Méthode d'essai
Note Flame			UL 94
-	HB		
1,5 mm, Tous	HB		
Optique	Valeur nominale	Unité	Méthode d'essai
Indice de réfraction	1.490		ASTM D542
Transmittance (3000 pm)	92,0	%	ASTM D1003
Haze (3000 pm)	0.50	%	ASTM D1003
Indice de Jaunissement (3,00 mm)	0,40	YI	ASTM D1925

Informations de traitement

Injection	Valeur nominale	Unité
Température de séchage	70-80	° C
Temps de séchage	4,0 à 6,0	heure

Température arrière	210-250 ° C
Moyen Température	210-250 ° C
avant Température	210-250 ° C
Température du moule	70-80 ° C
Pression d'injection	78,5 à 147 MPa

Remarques

¹ Les propriétés typiques: celles-ci ne doivent pas être interprétées comme des spécifications.

² Chargement 1 (10 N)



UL et le logo UL sont des marques de UL LLC © 2016. Tous les droits sont réservés.

Informations nominatives ValueThe présenté sur cette fiche a été acquise par UL Prospector du producteur de la matière. UL Prospector fait des efforts considérables pour assurer l'exactitude de ces données. Cependant, UL Prospector décline toute responsabilité pour les valeurs de données et encourage fortement que lors de la sélection de matériau final, les points de données sont validées avec le fournisseur de matériaux.

www2.ulprospector.com

II.2. Méthode du vieillissement accéléré:

Pour réaliser un vieillissement thermique et la dégradation sous UV, nous avons utilisé une étuve de type MEMMERT et une enceinte équipé d'une lampe UV (réalisé au sein de laboratoire LEMM) . L'étuve est une enceinte chauffante fonctionnant, dans la majorité des cas, dans l'air et permettant d'effectuer des traitements thermiques à température régulée. La température maximum est de l'ordre de 500°C, au-delà on parlera plutôt de four. Les étuves sont généralement équipées de chauffages électriques. Elles sont pourvues d'un système de ventilation afin de rendre la température la plus homogène possible.

Dans notre cas, nous avons déposé les échantillons dans l'étuve d'une manière à ce qu'au moment de leur prélèvement on évite une diminution de température de maintien (Fig.II.2). Les Caractéristiques du traitement sont les suivantes :

- 1) La vitesse de chauffage est de l'ordre de 2 °C/Mn
- 2) Le maintien de différents échantillons pendant différentes durées (60h, 90h, 160h et 180h) à 50°C et 80°C
- 3) Le maintien de différents échantillons sous UV à température ambiante pendant différentes durées (60h, 90h, 160h et 180h)
- 4) Le maintien de différents échantillons sous des conditions plus sévères (UV + T) pendant différentes durées (60h, 90h, 160h et 180h)
- 5) Pour tous ces traitements, nous avons effectuées un refroidissement à l'air.

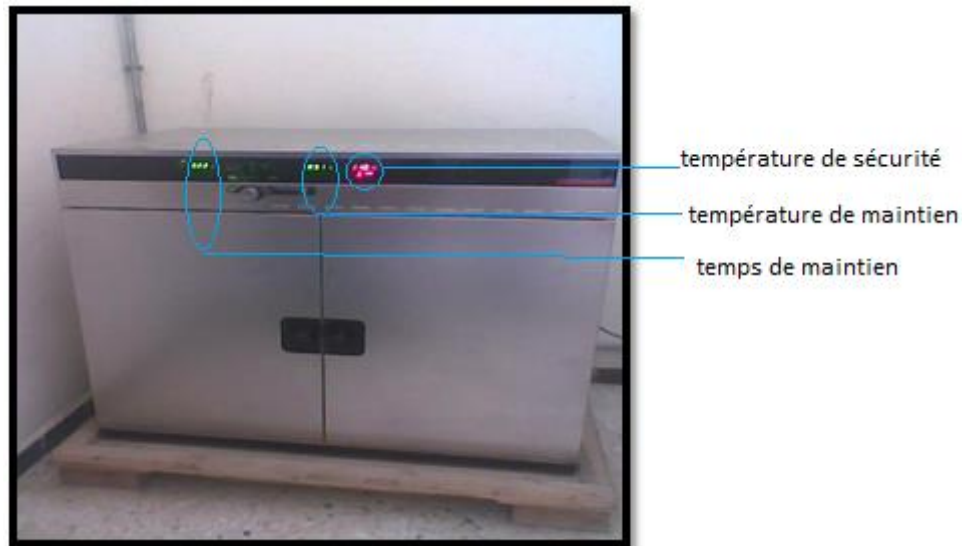


Figure IV-2 : Etuve de type MEMMERT.

V-2-3 Dispositif de vieillissement par UV à température 50°C et 80°C :

Les vieillissements accélérés par le rayonnement UV, des éprouvettes de notre matériau ont été effectuée dans une enceinte dotée d'une source lumineuse UV d'une longueur d'onde de 253nm et de puissance de 50Wat, le portique des échantillons est placé à 15cm de la source lumineuse, un régulateur de température est placée afin de commander les résistances. Du papier aluminium couvre tout le boîtier pour avoir le meilleur rendement et empêché la déperdition de lumière, cette enceinte est aussi équipé de ventilateur pour maintenir la température.



Figure IV-2 : Dispositif de vieillissement par UV à température 50°C et 80°C

IV.4 – Caractérisation mécanique :

IV.4.1 – Microdureté KNOOP :

Contrairement à la dureté KNOOP la microdureté se fait sous une charge de quelques grammes à une centaine de grammes. De même que dans ce cas, la dureté est donnée sur l'écran de l'appareil

Pour cet essai, nous utilisons un microduromètre de marque ZWICK Roell Indentec Indentec doté d'une lunette permettant de visualiser l'empreinte laissée par le pénétrateur qui a une forme en diamant à base carrée avec un angle au sommet formant 136° pour ainsi sélectionner la diagonale pour laquelle l'appareil nous donnera la valeurs de la dureté KNOOP.

Plusieurs essais sont faits pour un même échantillon sur une même ligne pour qu'on puisse calculer la moyenne pour des résultats plus sûrs et ceci suivant les trois directions de l'étude. La force appliquée est de 0.05 Kgf où le pénétrateur touche la surface pendant 20 secondes.

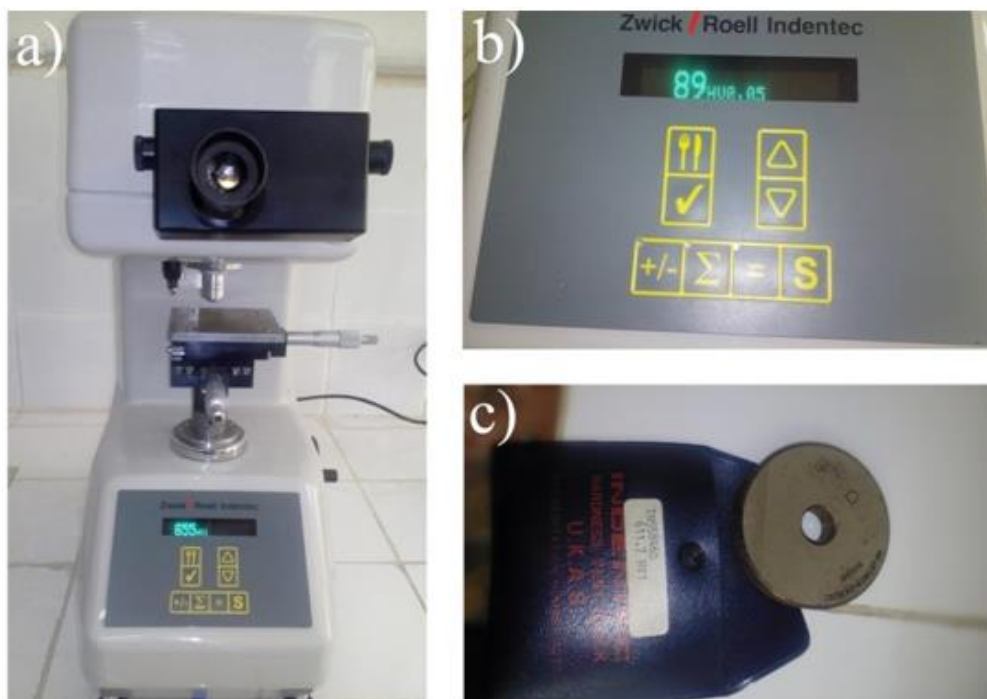


Figure IV-3- a) Microduromètre, b) écran affichant la dureté KNOOP, c) étalon.

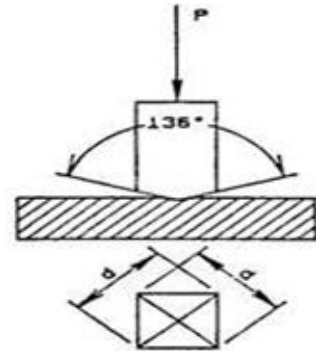
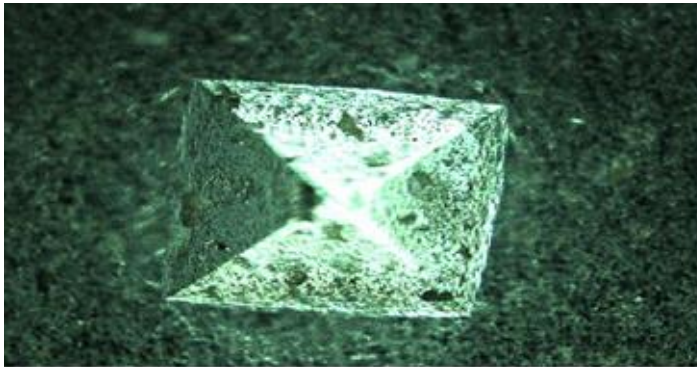


Figure IV.4- Empreinte laissée par le pénétrateur du microduromètre.

IV.4.2 – Essai de compression :

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de compression est certainement l'essai le plus fondamental. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques usuelles telles que le module d'élasticité, la contrainte au seuil d'écoulement, la contrainte au plateau de plasticité, la contrainte et l'allongement à la rupture. Ainsi, dans ce qui suit (chapitre IV) nous présenterons les résultats associés à cette technique expérimentale.

IV.4.2.1 – Préparation des éprouvettes :

Cet essai destructif consiste à soumettre une éprouvette à un effort de compression, et cela généralement jusqu'à rupture.

Les éprouvettes utilisées de géométrie parfaitement définie (figure IV.5) ont été prélevées dans le sens axial des plaques. Leurs formes finales ont obtenues par découpage LASER (figure IV.6)

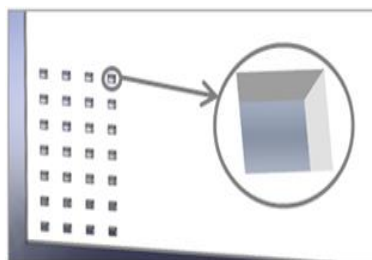


Figure IV-5: la plaque de PMMA et le découpage des éprouvettes

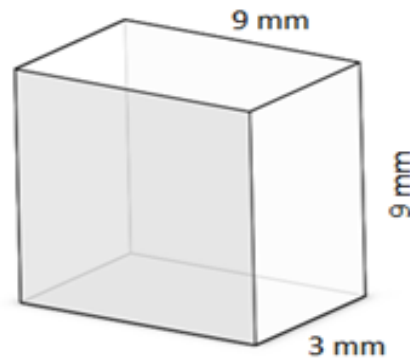


Figure IV-6 : éprouvette de compression (dimension en mm)

VI.4.2.2 – Réalisation de l'essai de compression :

Pour étudier l'anisotropie d'un matériau on a recours à l'étude de son comportement et sa réponse aux sollicitations lors de la compression. Pour cet essai, on a opté pour un nombre de trois (03) éprouvettes pour chaque condition pour une déformation à froid et un avancement de 2 mm/min.

L'éprouvette est placée entre les morts de la machine et l'essai ne se termine qu'à la rupture.

Les valeurs de la force données en KN et du déplacement en mm nous permettront par la suite de déterminer la courbe de compression; contrainte en fonction de la déformation.

IV.2.2.3 Machine de compression :

Les essais de compression uni axial ont été réalisés par le biais d'une machine hydraulique universelle de type IBERTEST mode UIB.100/W (Figure IV.7). Les bâtis d'essais UIB sont fournis avec deux plateaux :

- Plateau supérieur, logé en siège sphérique et tenu par un bouton qui fixe l'ensemble.
- Plateau inférieur il repose sur la base de cadre mobile.

La machine possède une vitesse de chargement qui varie jusqu'à 200 mm/min et une capacité de 100KN. Elle est pilotée par un ordinateur en temps réel qui permet l'acquisition des données et leur traitement rapide à l'aide d'un logiciel.



Figure IV-7 (a) Machine de compression IBERTEST, (b) micro-ordinateur lié à la machine

IV.4.2.3 – Courbes de compression

Les valeurs données et mesurées lors de l'essai sont la force et le déplacement ou l'allongement ΔL donc pour avoir la courbe on doit apporter les modifications suivantes pour avoir la contrainte et la déformation :

$$R = F / S_0 \dots\dots\dots (3) \quad \text{et} \quad \epsilon = \Delta L / L_0 \dots\dots\dots (4)$$

Dans notre cas, on détermine le diagramme rationnel quand on détermine les contraintes et les déformations vraies telles que dans cette situation, la contrainte et la déformation se calculent comme suit [35] :

$$\sigma_v = F / S \dots\dots\dots (5) \quad \text{et} \quad \epsilon = \ln (L / L_0) \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{Tel que :} \quad \sigma_v = \sigma_c [(L_0 + \Delta L) / L_0] \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{et} \quad \epsilon = \ln (L / L_0) = \ln (S_0 / S) \dots\dots\dots (8)$$

Avec S : section instantanée de l'éprouvette lors de l'essai,
 σ_v : Contrainte vraie.

Chapitre V

Résultats et interprétation

Introduction

Les résultats de la caractérisation du comportement mécanique et microstructuraux du PMMA avant et après vieillissement thermique et dégradation UV seront présentés.

V-1 Comportement mécanique du PMMA à l'état vierge :

L'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie axiale nous a permis de mettre en évidence les particularités de la réponse du PMMA à un chargement monotone. En effet, chaque courbe présente trois zones (figure V.1) ;

- Une zone linéaire qui présente une réponse viscoélastique ; qui correspond à l'étirage des chaînes macromoléculaires, le phénomène est réversible. Cette zone se termine généralement par un crochet qui indique la striction du matériau (courbe conventionnelle).
- Une zone viscoplastique, Durant ce stage, nous constatons une compaction de la déformation volumique, cette densification est due à la nouvelle orientation macromoléculaire (réduction de la distance entre chaînes amorphes).
- Une zone de durcissement, dû à :
 - La formation de craquelures (intra et intersphérolitiques)
 - La croissance et coalescence de craquelures
 - La formation d'une structure micro- fibrillaire

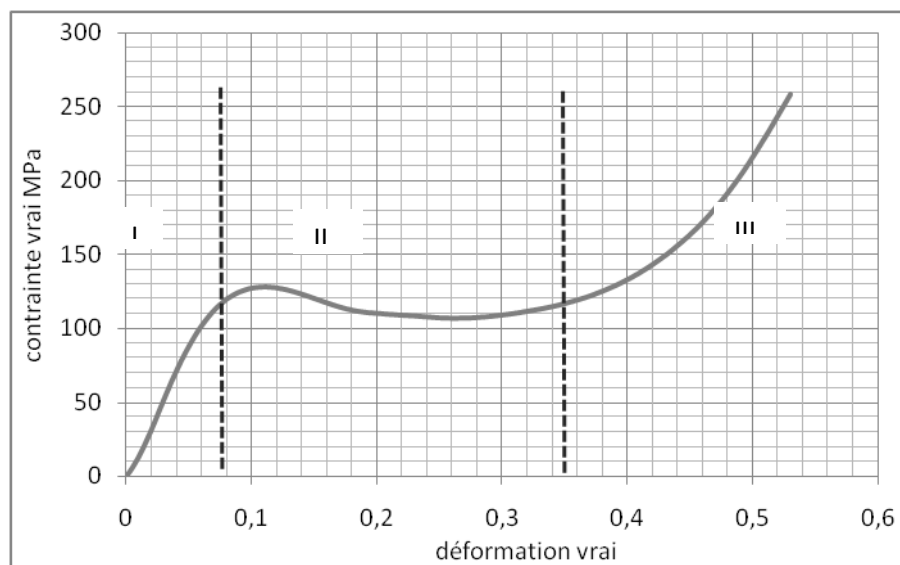


Figure V-1: Essai de compression du poly-méthacrylate de méthyle à l'état vierge, avec $\dot{\epsilon} = 10^{-1} S^{-1}$ à 23 °C

V-2 Comportement mécanique du PMMA après dégradation UV à température ambiante :

Afin d'analyser l'influence de la dégradation UV à température ambiante sur le comportement mécanique, nous traçons les courbes contrainte - déformation.

La figure V.2 rassemble l'ensemble des résultats pour les éprouvettes vierges ainsi que, dégradé respectivement (60h, 90h, 160h et 180h) à température ambiante. Nos essais sont réalisés avec une même vitesse de déformation 10^{-3}s^{-1} et à 23°C .

Au vu de ces premiers résultats, on peut constater une augmentation des propriétés mécaniques (limite d'élasticité et module de young), en fur et à mesure que le temps de maintien augmente jusqu'à 160 heures, au-delà on remarque une chute de ces dernières. Ce qui a été confirmé par les résultats IRTF (figure V-3)

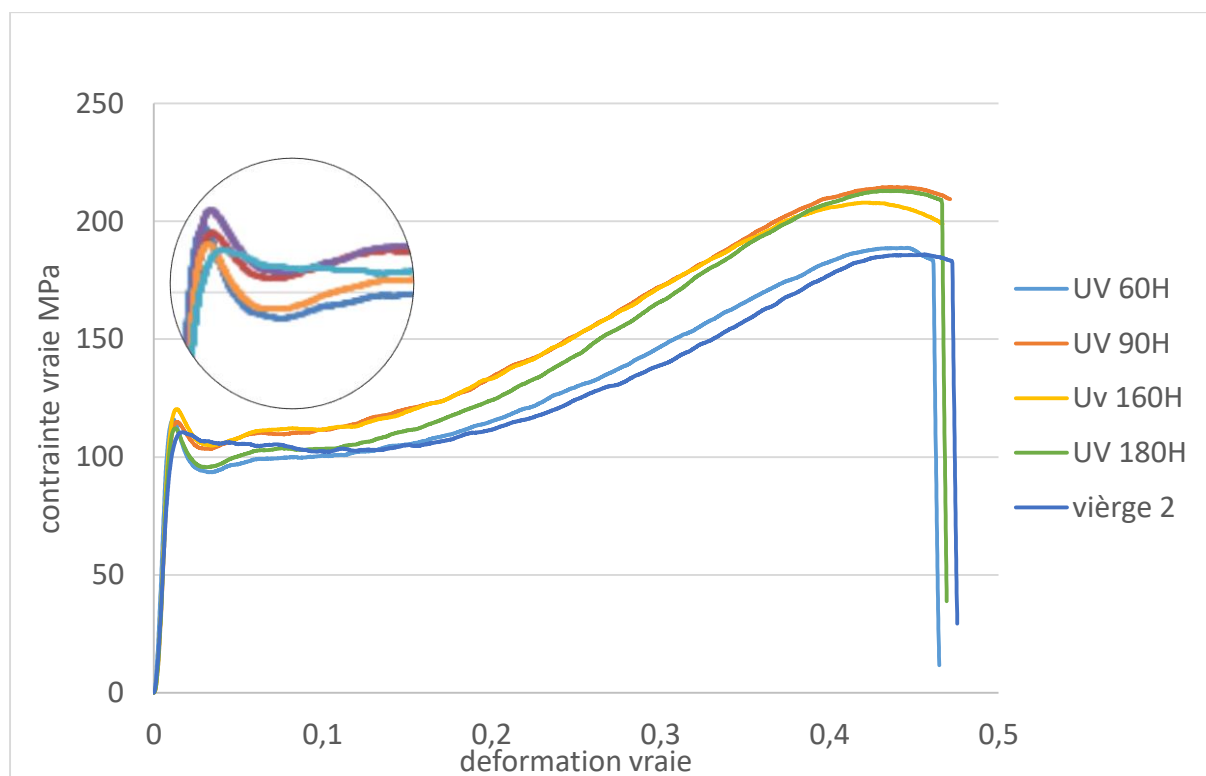


Figure V-2: Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après exposition au rayonnement UV à température ambiante.

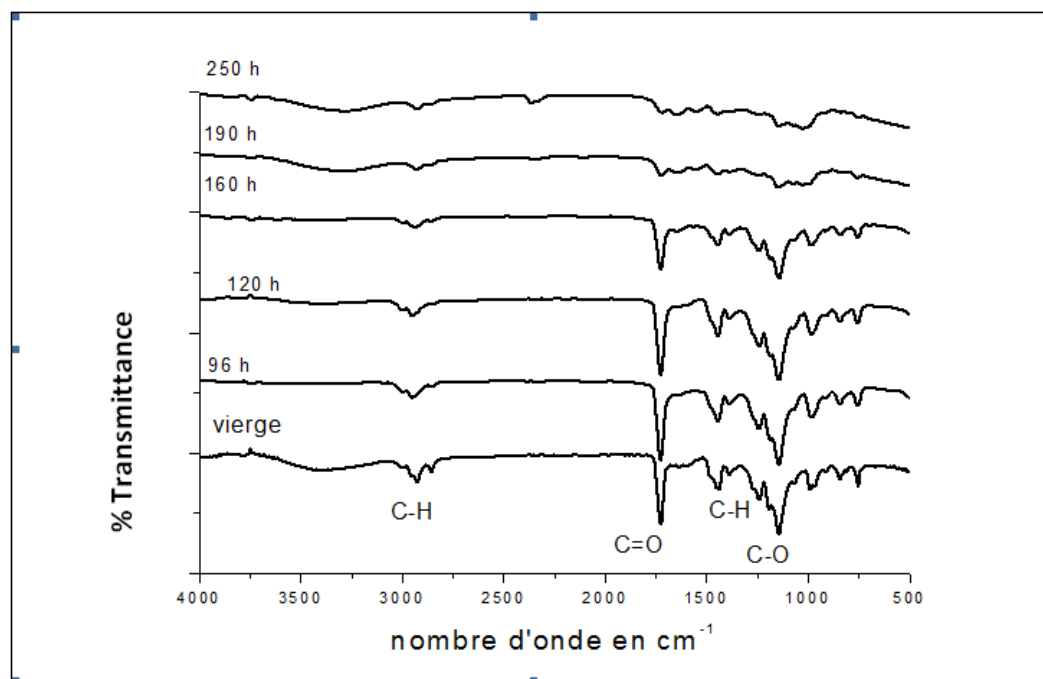


Figure V-3 : Spectre IR du PMMA vierge et PMMA photo dégradé sous UV, $\lambda = 120\text{nm}$ pour des périodes variant de 96 à 250 heures.

Les bandes caractéristiques du PMMA sont observées au voisinage de 1250 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 2950 cm^{-1} et 3850 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons C-O, CH_3 , C=O, C-H, et au groupe hydroxyle du PMMA respectivement.

Nous constatons que l'intensité des bandes de vibration des liaisons est influencée (diminution) à partir de 160H d'exposition au UV, ce qui confirme que notre matériau a eu une dégradation après cette durée. La diminution des pics qui caractérisent les groupes chimique notés précédemment est due aux coupeurs des liaisons.

Ce phénomène est certainement provoqué par la rupture des chaînes polymérique engendrant la dégradation du matériau.

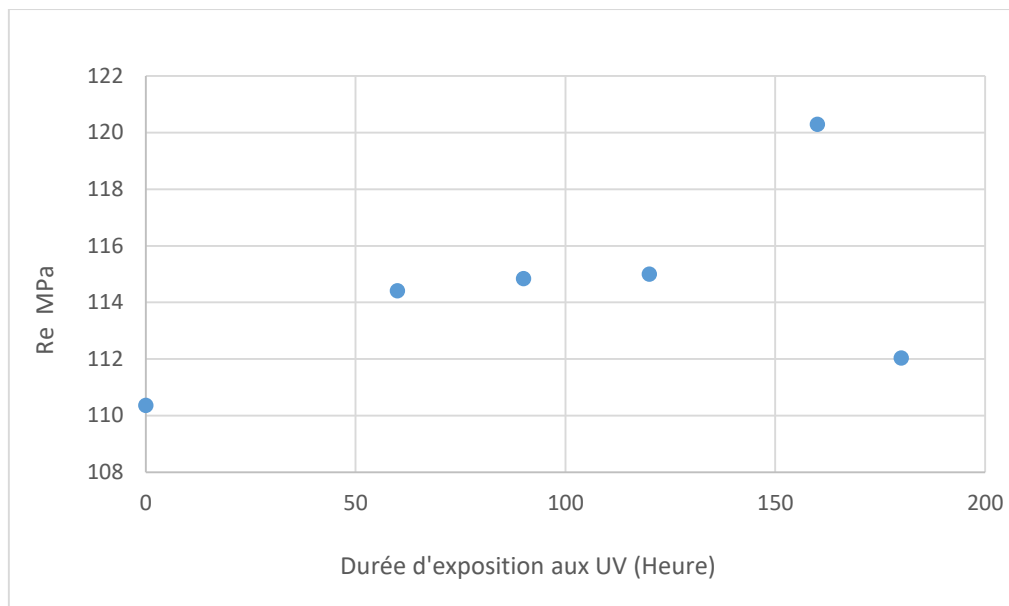


Figure V-4 : Evolution de limite d'élasticité après vieillissement accéléré par UV

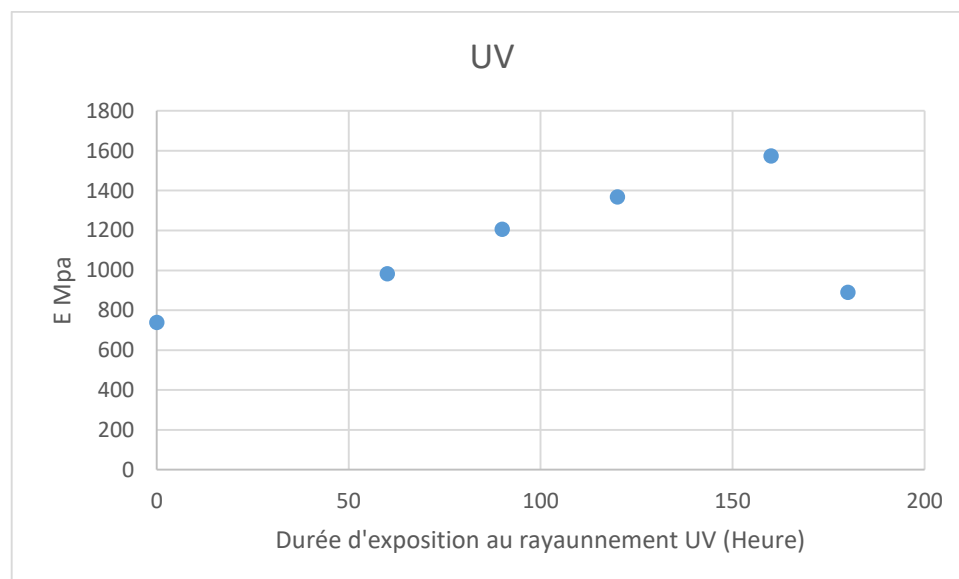


Figure V-5 : Evolution de module d'élasticité après vieillissement accéléré par UV

V-3 Comportement du Poly méthacrylate de méthyle après vieillissement UV à 50°C:

La superposition des courbes de compression obtenues (figure V-6) pour les échantillons vierge et vieillis sous UV+ 50°C, montre une élévation des propriétés mécaniques (limite d'élasticité et module de Young), en fur et à mesure que le temps d'exposition augmente jusqu'à 160 heures, au- delà on remarque une chute de ces dernières.

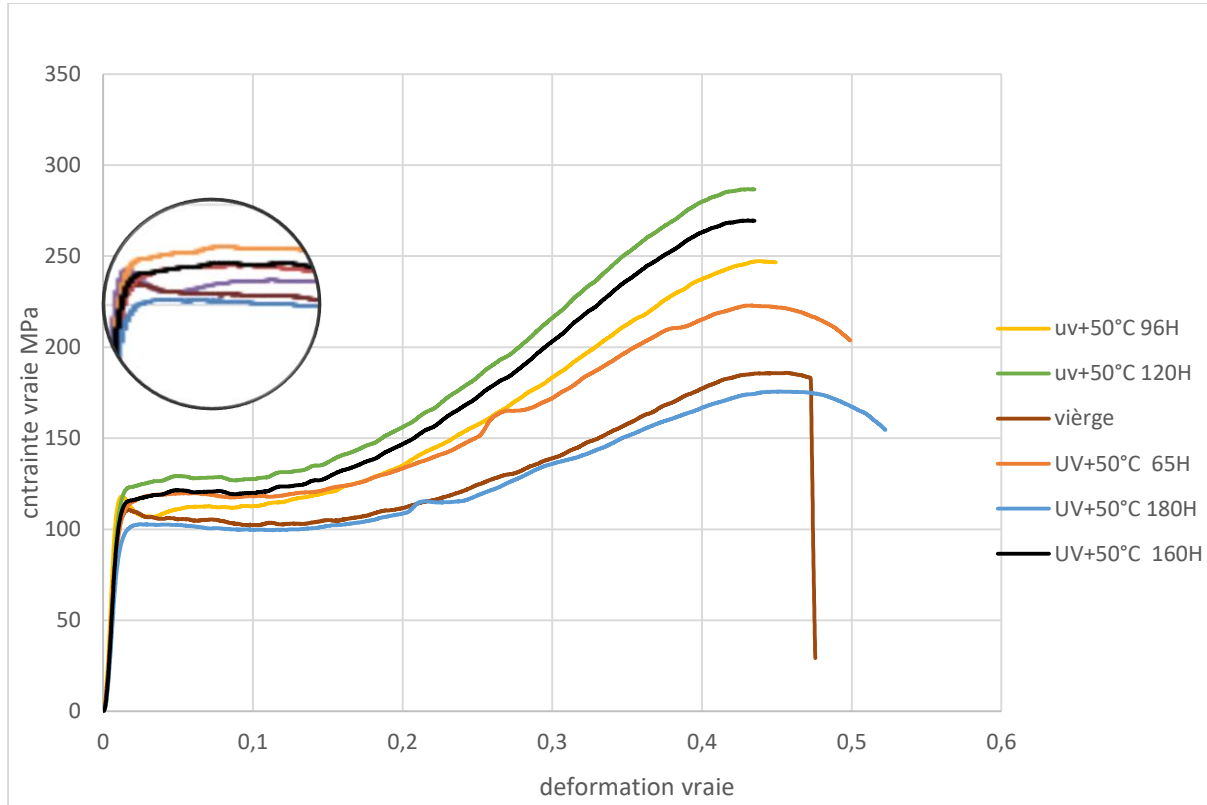


Figure V-6: Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après exposition au rayonnement UV et à une température de 50°C.

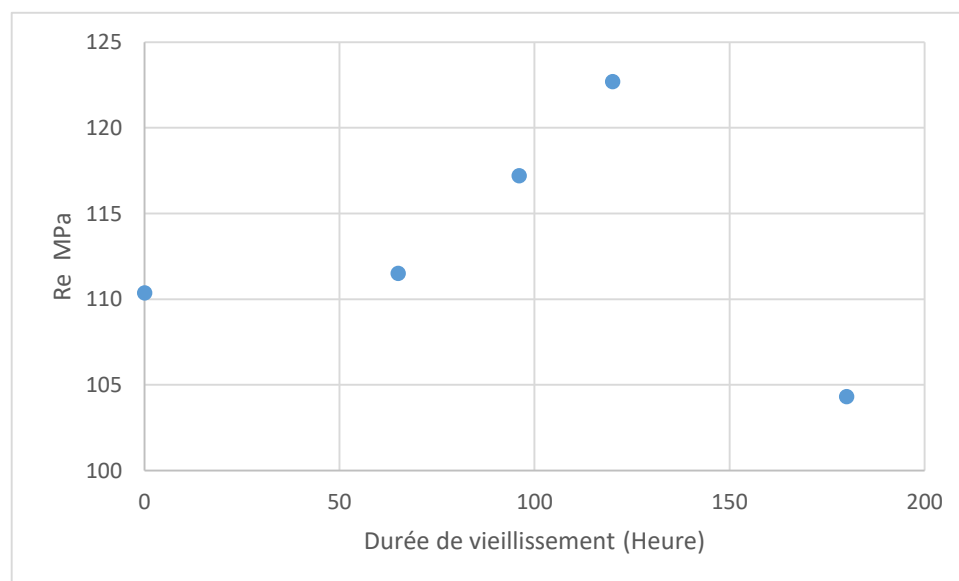
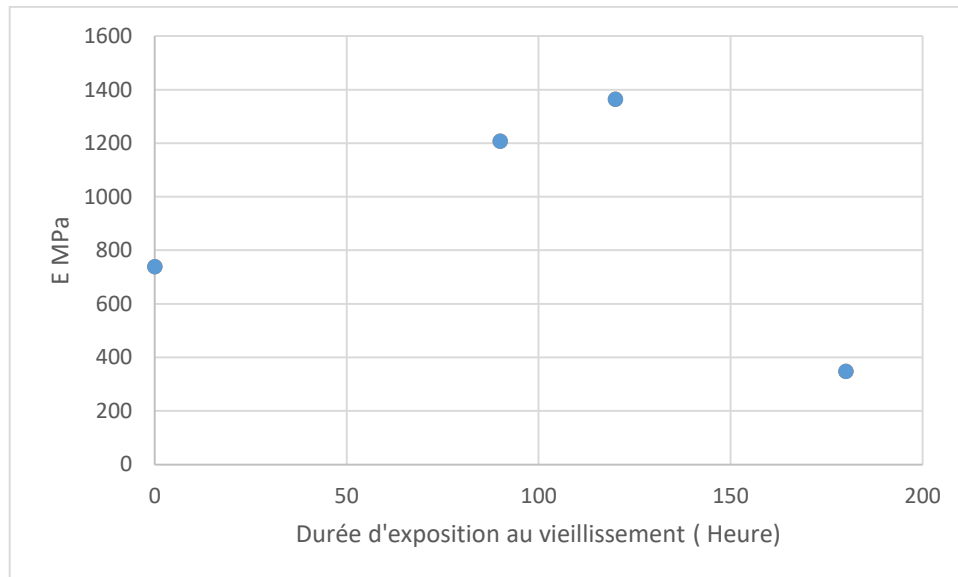


Figure V-7 : Evolution de limite d'élasticité après vieillissement UV+50°C.**Figure V-8 :** Evolution de module d'élasticité après vieillissement UV à 50°C

V-4 Comportement du Poly méthacrylate de méthyle après vieillissement UV à 50°C :

L'évolution de la contrainte vraie- déformation vraie avant et après vieillissement thermique accéléré à 50°C à différents temps de maintien est montrée sur la figure (V-9).

Nous constatons une augmentation des propriétés mécaniques (limite élastique, ainsi que le module de Young), en fonction du temps de vieillissement thermique jusqu'à 120 heures ou on remarque une chute de ces dernières.

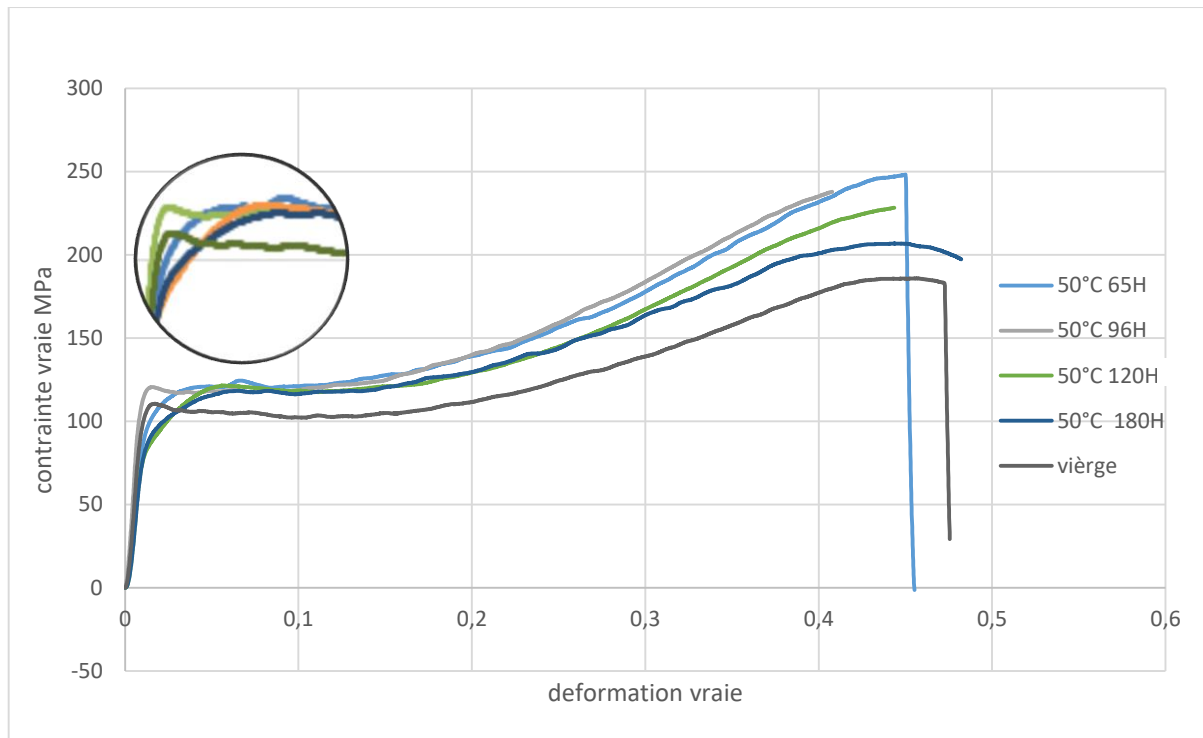


Figure V-9: Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après un vieillissement thermique à 50°C.

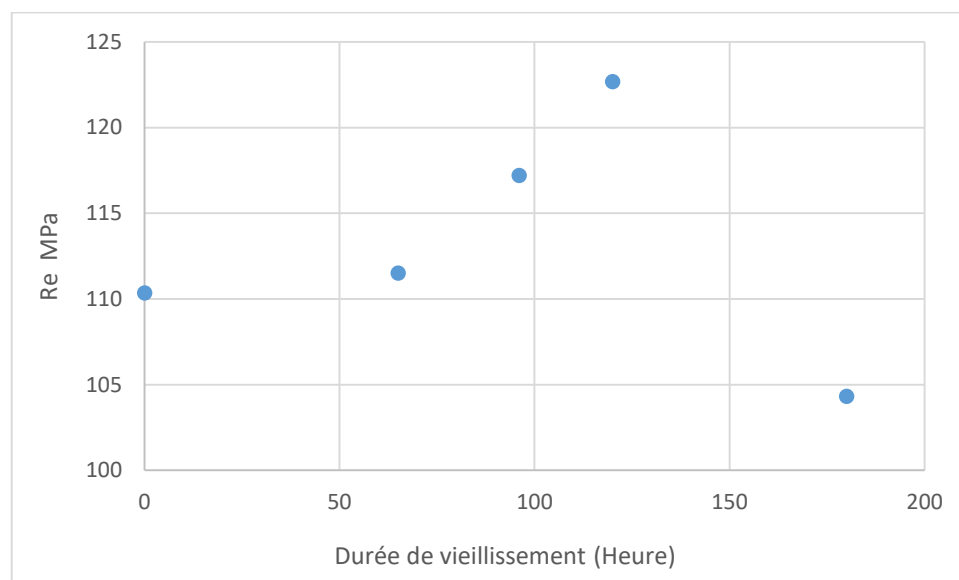


Figure V-10 : Evolution de la limite d'élasticité après vieillissement thermique à 50°C.

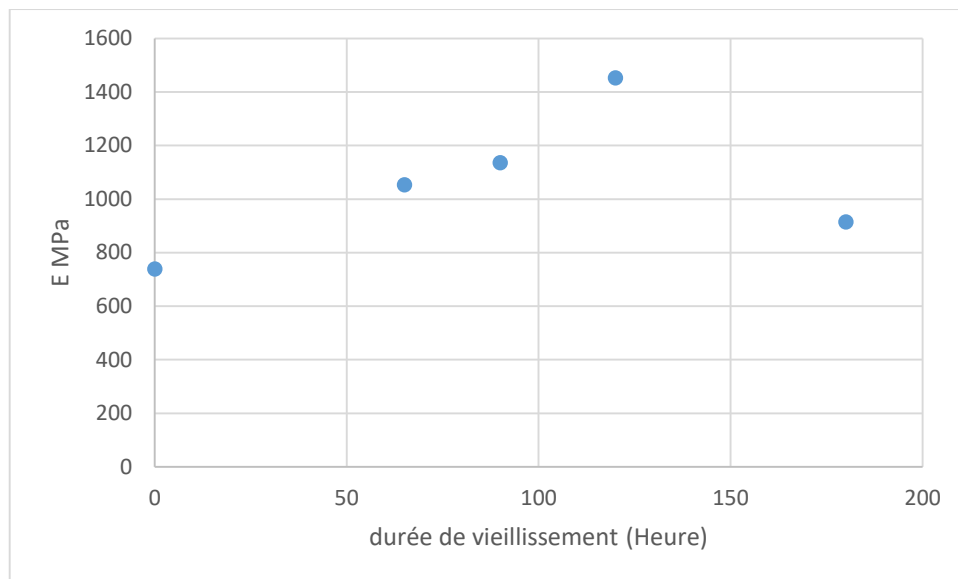


Figure V-11: Evolution du module d'élasticité après vieillissement thermique à 50°C.

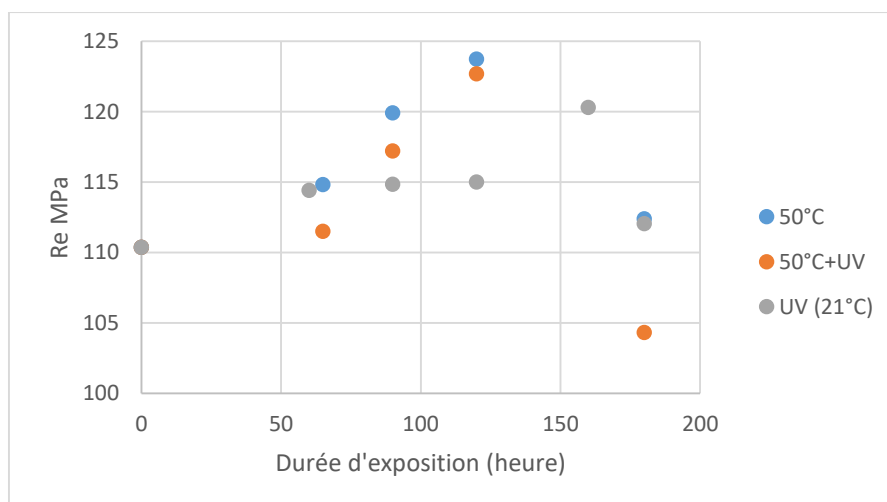


Figure V-12 : Evolution de la limite élastique en fonction des conditions de vieillissement.

La limite élastique du vieillissement thermique à 50°C est supérieure à celle du vieillissement par UV à température ambiante ainsi que celui combiné (UV+50°C) car le matériau à absorber assez d'énergie pour la création de liaisons chimiques. Pour le vieillissement combiné le nombre de coupure de liaison est supérieur au nombre de création de liaison.

Le temps nécessaire pour la dégradation au rayonnement UV à température ambiante est supérieur à celui du vieillissement thermique à 50°C ainsi que celui du combiné (UV+50°C)

V-5 : Comportement du Poly méthacrylate de méthyle après vieillissement UV à 80°C :

L'évolution de la contrainte vraie- déformation vraie avant et après vieillissement accéléré ultraviolet à température 80°C est montrée sur la figure (V-13)

Nous constatons une augmentation des propriétés mécaniques (limite élastique, ainsi que le module de Young), en fonction du temps d'exposition au rayonnement UV à température de 80°C augmente. Au-delà de 90 heures on remarque une chute de ces dernières.

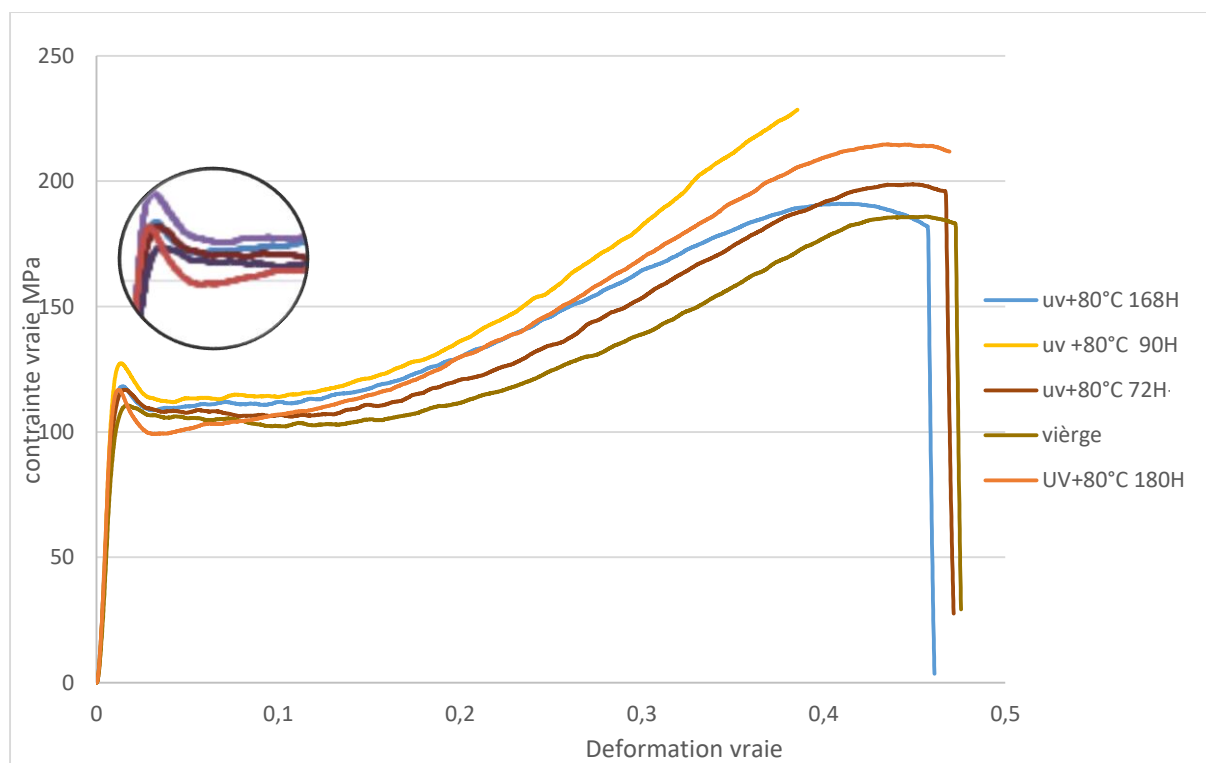


Figure V-13: Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après exposition au rayonnement UV à une température de 80°C.

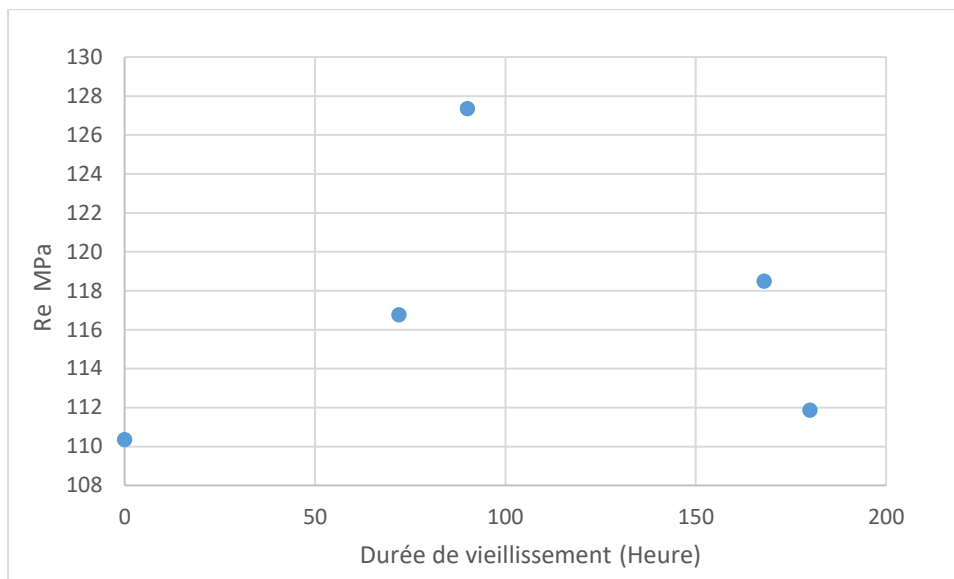


Figure V-14: Evolution de la limite d'élasticité après vieillissement thermique à 80°C +UV.

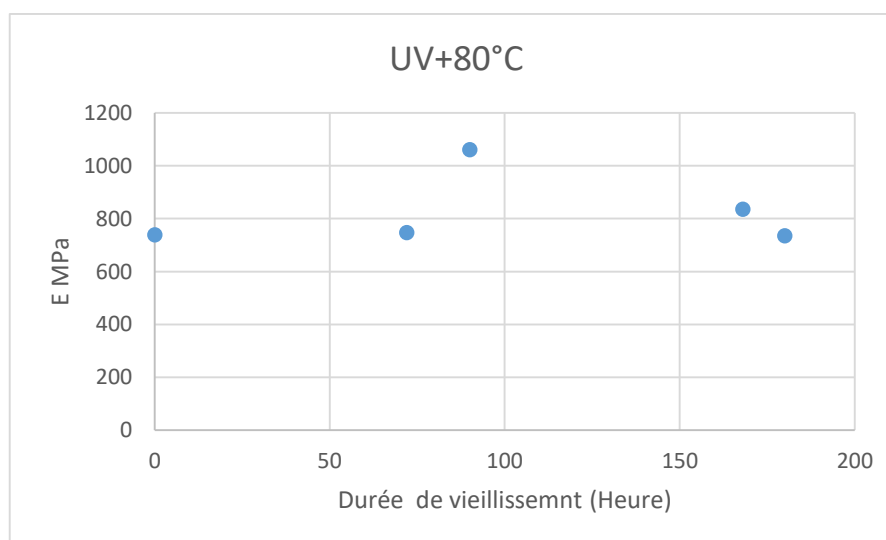


Figure V-15 : Evolution du module d'élasticité après vieillissement thermique à 80°C+UV.

V-6 : Comportement du Poly méthacrylate de méthyle après vieillissement thermique à 80°C :

Une augmentation des propriétés mécaniques (limite élastique, ainsi que le module de Young) est constatée sur les échantillons exposés au UV+80°C en fonction du temps de maintien. À partir de 120 heures, on remarque une diminution de ces dernières. Comme le montre la figure V-16

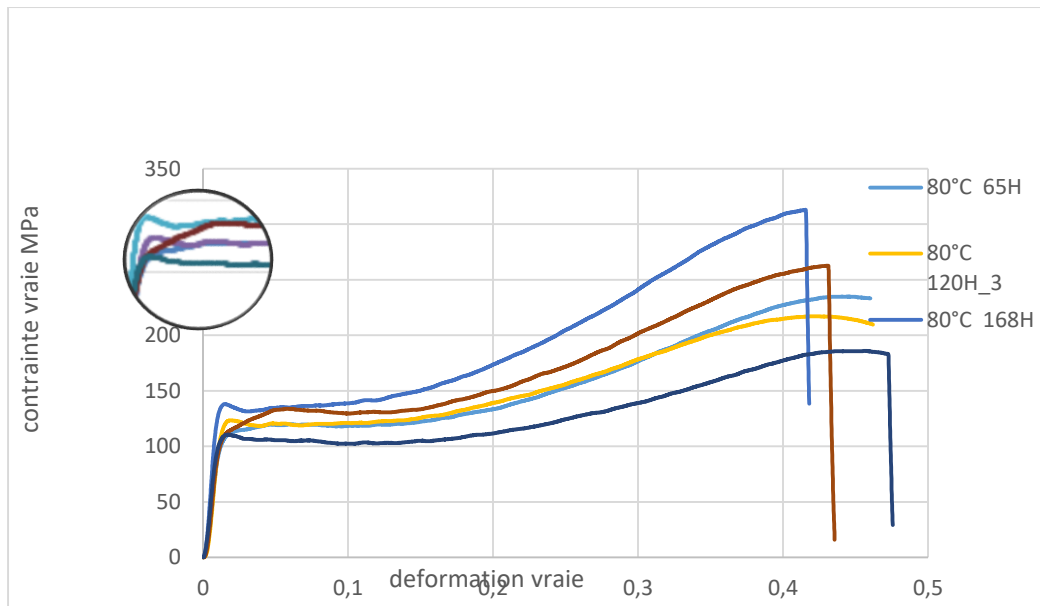


Figure V-16: Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après un vieillissement thermique à 80°C.

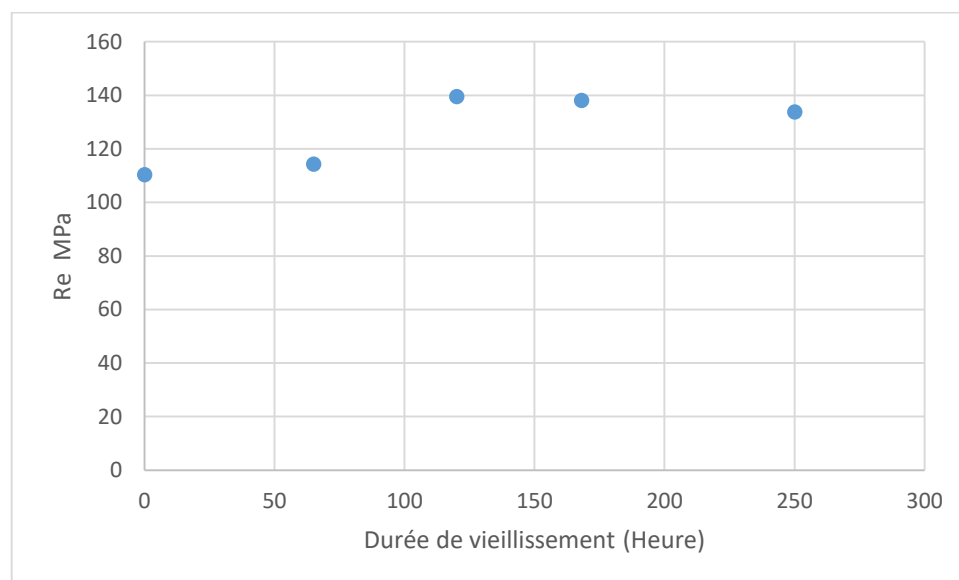


Figure V-17 : Evolution de la limite d'élasticité après vieillissement thermique à 80°C.

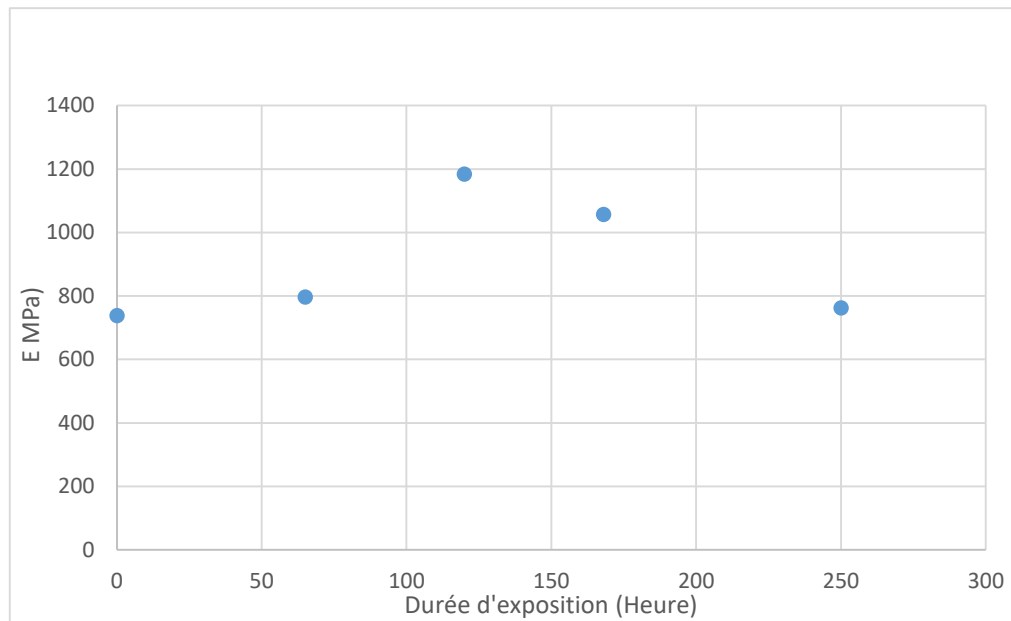


Figure V-18 : Evolution du module d'élasticité après vieillissement thermique à 80°C.

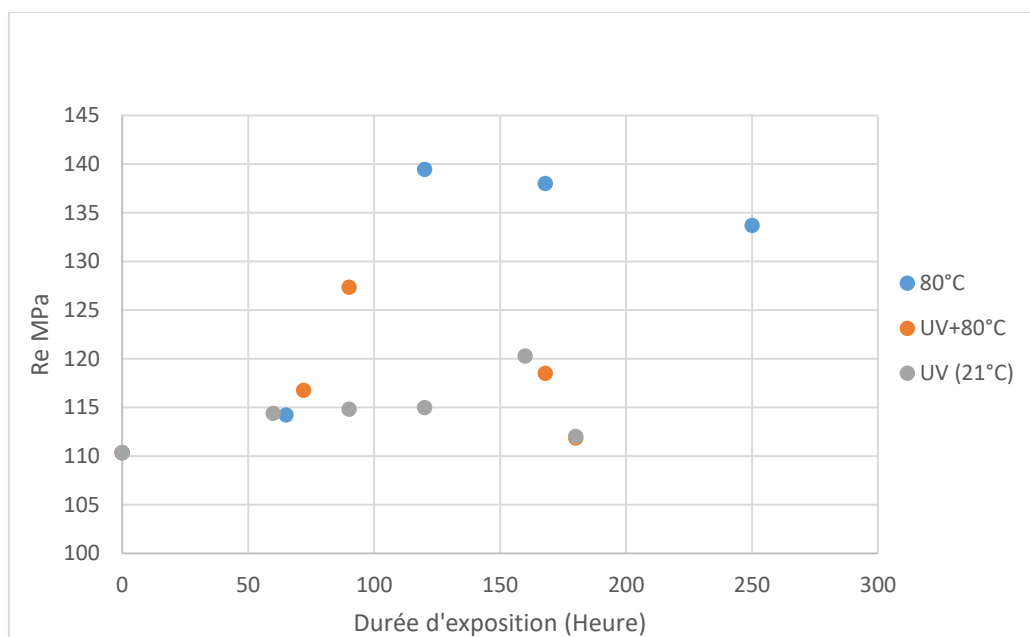
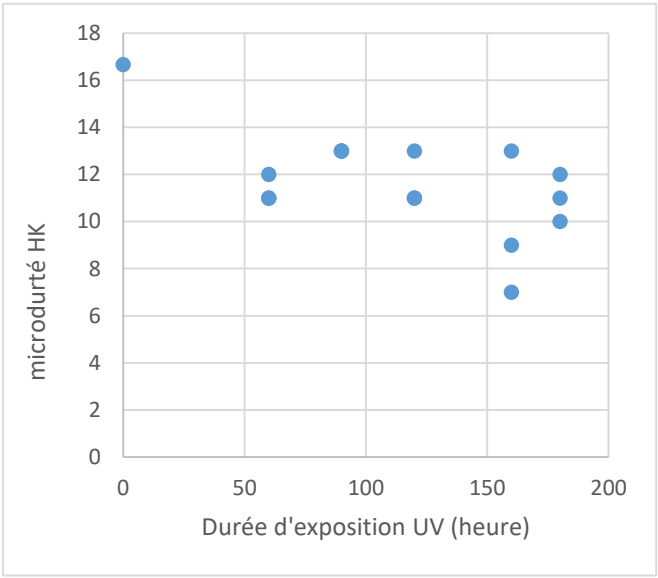
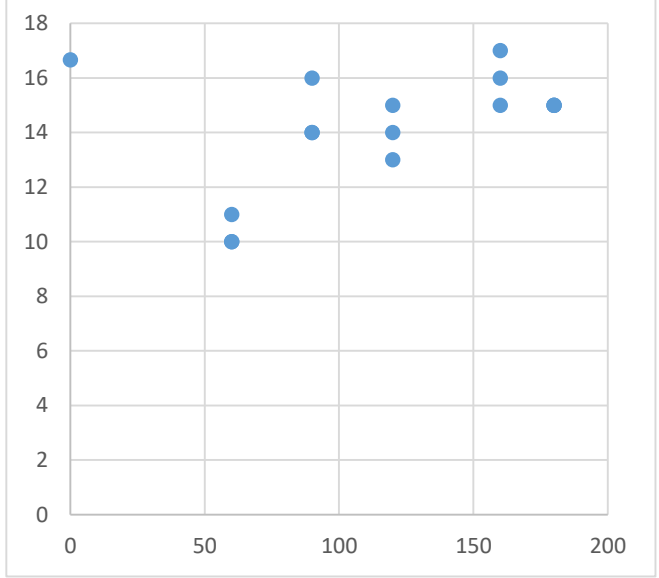
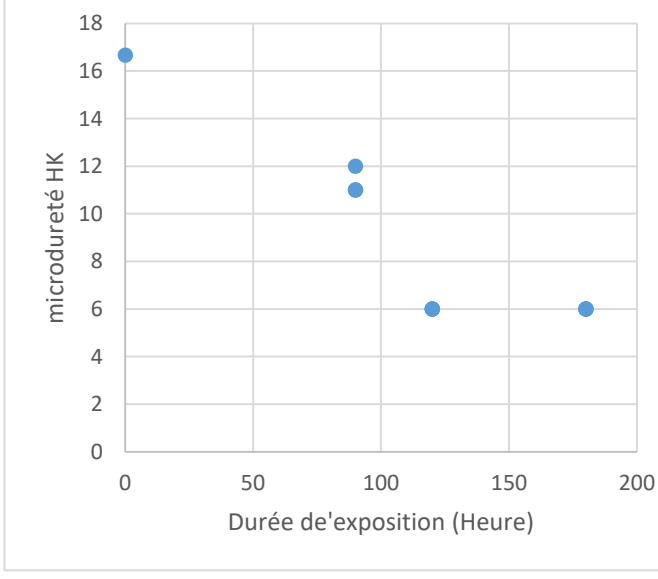
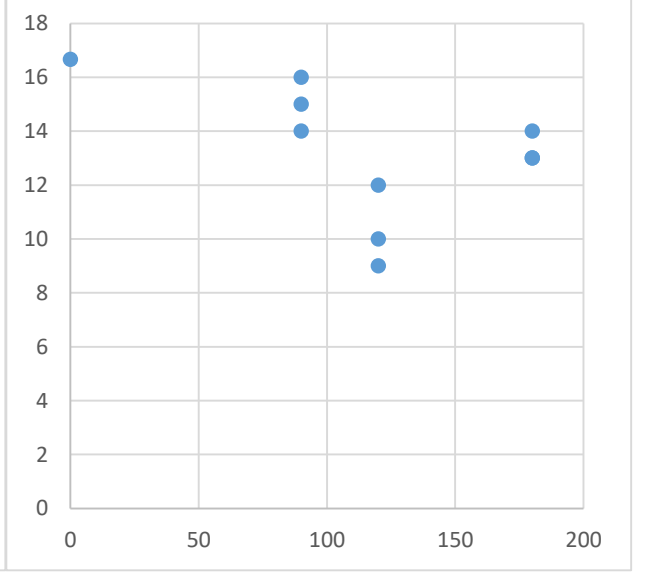
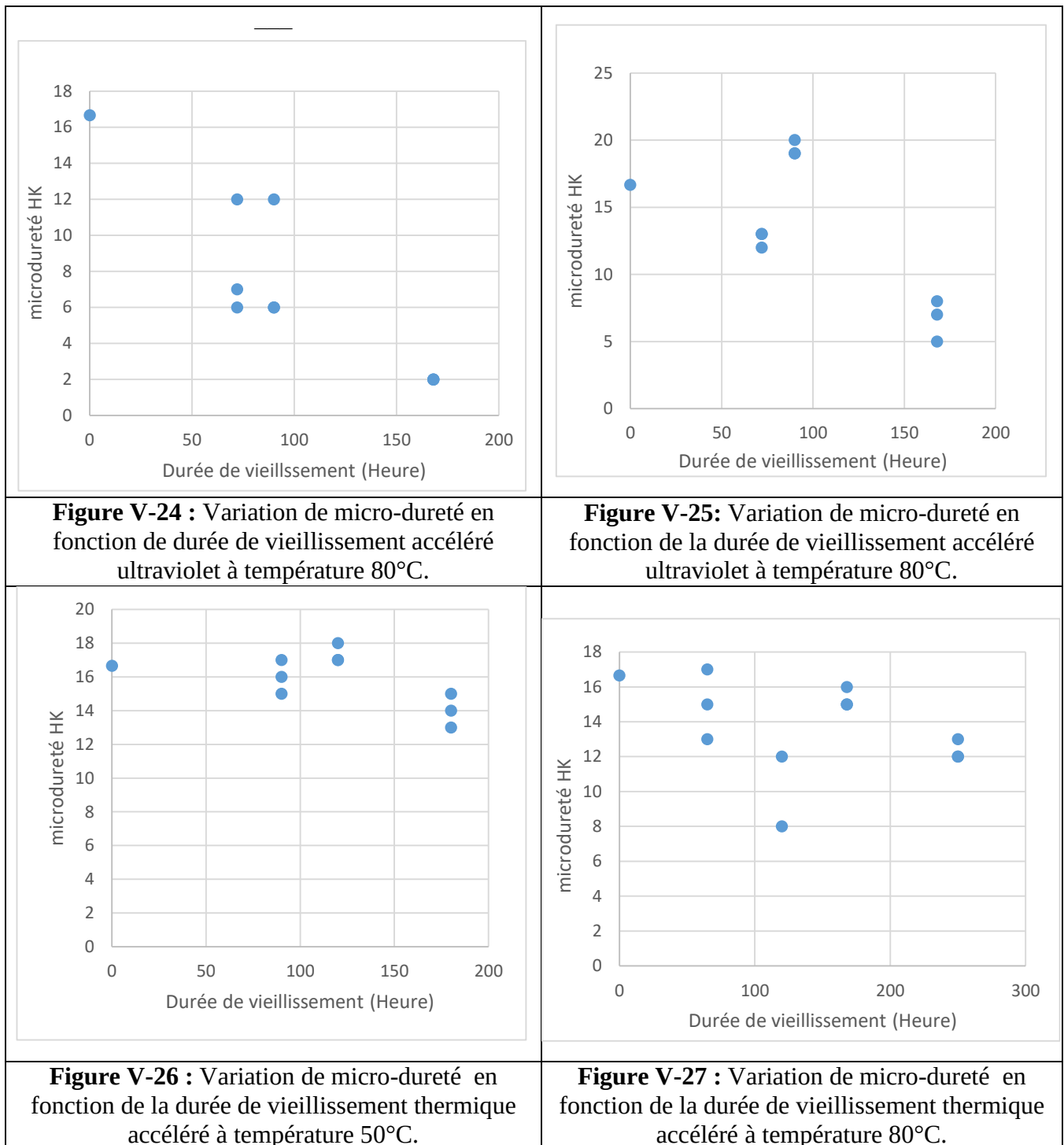


Figure V-19 : Evolution de la limite élastique en fonction des conditions de vieillissement.

V-7 Le comportement de la micro dureté du PMMA en fonction des conditions de vieillissement :

Des mesures de micro dureté de type KNOOP avec une charge de 25gf pendant 20s sont faites sur nos échantillons avant et après différents temps de vieillissement.

La micro dureté de la face exposée	La micro dureté de la face non exposée
	
Figure V-20 : Variation de micro-dureté en fonction de la durée de vieillissement UV	Figure V-21: Variation de micro-dureté en fonction de la durée de vieillissement UV
	
Figure V-22 : Variation de micro-dureté en fonction de la durée de vieillissement UV à 50°C	Figure V-23 : Variation de micro-dureté en fonction de la durée de vieillissement UV à 50°C



Suite aux résultats de mesure de la micro dureté, effectuées sur l'ensemble des éprouvettes mises dans les différentes conditions, nous constatons que la dureté est affectée par les conditions de vieillissement (température et UV)

Nous remarquons une chute des valeurs de micro dureté sur la face exposée pour tous nos échantillons, comme les figures (V-20-22-24-26-27)

Par contre aucune diminution de la dureté au niveau des surfaces non exposées ce qui confirme que la dégradation est surfacique.

Pour les conditions très sévères une diminution de la dureté même sur les surfaces non exposées est observée.

V-8 Absorbance et transmittance

Cette figure montre que l'absorbance est constante pour tous les échantillons aux faibles longueurs d'ondes (entre 200 et 380 nm). Au-delà de cet intervalle, une diminution brutale de l'absorbance est enregistrée à 380 nm tandis qu'elle reste quasi constante jusqu'à 1100 nm pour tous les échantillons. Cependant, il est à noter que dans l'intervalle 380-1100 nm, l'absorbance est relativement plus élevée pour des durées de vieillissement plus importantes. Ceci permet de constater que l'exposition sous UV augmente l'absorbance du matériau en diminuant la transmittance ce qui se traduit par une diminution de la transparence du PMMA. En effet, la figure 2 montre une diminution graduelle de la transparence des échantillons en fonction de la durée de vieillissement.

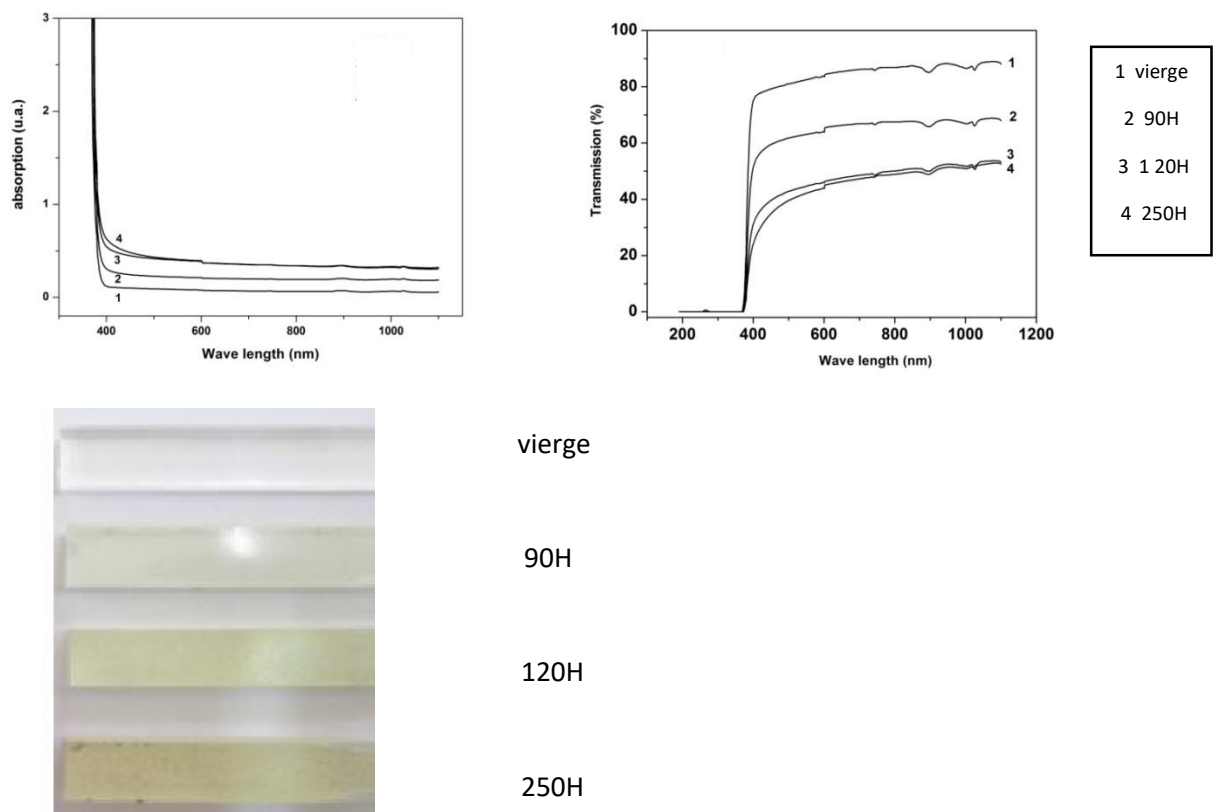


Figure V-28 : Influence du rayonnement UV sur les propriétés optiques du PMMA

a : absorbance, b : Transmittance, c : transparence

Conclusion :

Dans la première partie de ce chapitre, dont nous avons présenté les résultats associés au comportement mécanique en compression à l'état vierge, nous avons extrait et déduit les propriétés mécaniques caractéristiques usuelles telles que le module d'élasticité (E), ainsi que la contrainte à la limite élastique (σ_e).

Les résultats obtenus montrent que les vieillissements effectués pour les durées de maintien à une influence sur le comportement mécanique, physiques et chimiques du PMMA,

Les différents vieillissements effectués nous a permis de constater que le PMMA se dégrade après une cristallisation, cette dernière est attribuée à des réarrangements moléculaires et la création de nouvelles liaisons provoquant une densification.

Pour les vieillissements photochimiques à température ambiante, le vieillissement combiné (UV+50°C) et le vieillissement thermique à 50°C montrent que le PMMA se cristallise respectivement jusqu'à 180 H, 160H, 120H ensuite il commence à se dégrader. Le vieillissement thermique pour les deux conditions à 50°C et 80°C, est plus rapide par rapport au vieillissement combiné (UV et thermique) et vieillissement UV, cela est dû à l'absorption d'énergie nécessaire pour la création de liaison suivi par la dégradation.

Dans la deuxième partie de cette étude, des essais de micro dureté, et une analyse IR ont été réalisés en effet, nous constatons une diminution de micro dureté pour les faces exposées par contre elles sont restées aux voisinages de celles de la vierge pour les faces non exposées et ce pour les vieillissements photochimique et thermique combinés à 50°C.

Pour le vieillissement photochimique par rayonnement ultraviolet à température de 80°C, la diminution de la micro dureté a affecté même les faces non exposées.

Les spectres IR du PMMA vierge et du PMMA dégradé montrent une différence indéniable au niveau de l'intensité de la vibration du groupement carbonyle ce qui confirme que notre matériau a subi une dégradation.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de l'étude que nous venons de présenter avait pour but une caractérisation mécanique et physico-chimique complète de PMMA à l'état vierge et après un vieillissement thermique, ultraviolet et combiné dans une étuve.

Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères en générale et les polymères amorphes en particulier ont été étudiés. On distingue deux types de processus qui sont fortement liés : physique et chimique. La dégradation des polymères (amorphe et semi-cristallin) peut être induite par irradiation UV, température, attaques physico-chimiques (l'eau, l'oxygène, etc.) et effort mécanique. Parfois la pollution environnementale affecte la vie des polymères et ce dû aux réactions chimiques possibles.

Des expériences de compression sur des échantillons vierge et vieillis pendant différentes durées ont été réalisées, nous constatons d'abord une certaine évolution des propriétés intrinsèques (module de Young et limite élastique) de notre matériau jusqu'à 120H de vieillissement, cela est dû probablement à une éventuelle cristallisation de PMMA, ensuite nous avons constaté une chute de ces dernières (dégradation par coupure de chaînes) à des durées plus élevées et à des conditions de vieillissement plus sévères ce qui a été confirmé par les analyses physico-chimique (IR).

Une dégradation plus importante (changement de couleur) a été observée au niveau de la surface exposée aux UV, ce qui a été confirmé par des mesures de micro dureté.

Perspectives :

Les résultats présentés dans ce mémoire permettent d'envisager des extensions possibles à nos travaux sur les différents points abordés. Concernant notre investigation expérimentale, il est intéressant de faire des essais sous microscope électronique à balayage, ses essais in situ, permettraient certainement d'identifier les mécanismes réels de l'endommagement au cours de la sollicitation.

Il est important d'augmenter encore les temps de vieillissement, et de chercher le temps et la température optimale pour pouvoir réaliser des corrélations entre la microstructure et les propriétés mécaniques.

NOMENCLATURE

Symbole	Désignation	Unité
C	Carbone	
H	Hydrogène	
α	Rayonnements	
β	Rayonnements	
γ	Rayonnements	
A	Unité d' homopolymère	
B	Unité de copolymère	
E	Module de Young	MPa
Re	Limite d'élasticité	MPa
ε	Taux de déformation	%
T	Température	°C
Tg	Température de transition vitreuse	°C
Tf	Température de fusion	°C
S ₀	Section initiale de l'éprouvette	mm ²
F	La force appliquée	N
$\Delta L/L_0$	Taux de déformation	%
HK	Dureté Knoop	HK
PP	Polypropylène	
PS	Polystyrène	
PE	Polyéthylène	
PEHD	Polyéthylène haute densité	
PVC	Polychlorure de vinyle	
PC	Polycarbonate	
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle	
F	La charge appliquée	KgF

—

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] F.RENIERS, J.P.LICKES, Y.GEERTS, cours de chimie générale, (2002-2003). Site internet : www.ULB.ac.be/sciences

[2] MAURICE royne. Les plastiques.

[3] Internet :

- http://fr.ekopedia.org/Matières_plastiques
- <http://fr.ekopedia.org/wiki/polymère> »
- <http://fr.ekopedia.org/wiki/recyclage> »
- [http://fr.ekopedia.org/code d'identification des résines](http://fr.ekopedia.org/code_d'identification_des_résines) »
- [http://ocp.asso.fr/wiki/index.php?title=identification et recyclage des plastiques](http://ocp.asso.fr/wiki/index.php?title=identification_et_recyclage_des_plastiques).
- Immiscible polymer Blends.htm
- Fayt,R.,Hadjiandreou,P.and
- Teyssie,P.,J.Polym.Sci.polym.chem.Ed.,1985,23,337.
- <http://www.thermoformage.com>

[4] cours de POLYMERES ORGANIQUES,SPE PCI- Picadie,20/02/2010, fichier pdf sur internet.

[5] Marc Carrega et Coll, matériaux polymères, 2^{ème} édition, Dunod, Paris, 2000,2007.,

[6] Hans-Henning Kausch, Christopher John Plummer, Nicole Heymans, pierre Decroly

Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, press polytechniques et

Universitaires Romandes,Suisse 2001.

[7] Mémoire présenté par OUMERACI Rohallah et OUZZOUG sofiane, étude de l'influence du taux de PS choc broyé sur les caractéristiques du PS choc vierge, UMMTO, Département de Génie Mécanique, TIZI-OUZOU, 2009.

[8] Maurice Reyne , les plastiques, technologie des plastiques, 3^{ème} édition revue et augmentée,1998,Hermes Science publications.

- [9] Jean Bost, Matières plastiques I chimie-Applications 2^{ème} édition revue et augmentée 1985 nouveau tirage 1992
- [10] F. Rietsch, B. Bouette. The compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures, 1990
- [11] J. Richeton. 2005. Modeling and validation of the finite strain response of amorphous polymers for a wide range of temperature and strain rate. Ph. D dissertation, Université Louis Pasteur Strasbourg
- [12] mémoire présenté par N. KAL, Etude expérimentale de comportement mécanique de PMMA à l'état vierge et après vieillissement par UV, université de Tizi Ouzou 2014
- [13] Verdu, J. (2002b). "Différents types de vieillissement chimique des plastiques." techniques de l'ingénieur (AM3152).
- [14] Rachid EL AIDANI, Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en e-ptfe/nomex® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies. (2012)
- [15] Verdu, J. (1990). "Vieillissement chimique des plastiques " techniques de l'ingénieur (A3151).
- [16] Verdu, J. (2002a). "Vieillissement chimique des plastiques." Techniques de l'ingénieur (AM3152).
- [17] "Polymère" Microsoft® Encarta® 2007. [CD]. Microsoft Corporation.
- [18] Maréchal Ernest. Chimie des polymères. Synthèse Réactions, Dégradation. (1996).
- [19] O.W. Webster, D.Y. Sogah, *Comprehensive polymer science*, (1989).
- [20] J. Richeton, S. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers, 2006