

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOU D MAMMERI DE TIZI OUZOU

FACULTÉ DE GENIE DE LA CONSTRUCTION

DÉPARTEMENT DE GENIE MÉCANIQUE



MEMOIRE

De fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de Master en génie Mécanique

Option : Construction Mécanique

thème

**Etude expérimentale de comportement
mécanique de PMMA à l'état vierge et après
vieillessement thermique accéléré**

Proposé et dirigé par :

Mr FERHOUM Rabah

Réaliser par :

Mr ALILI Bachir

Promotion 2014-2015

À mon très cher Père

À ma douce et tendre Mère

À mes Sœurs, fierté de tout ce qui existe sur terre

À mes Amis, compagnons de ma joie et de ma misère

TABLES DES MATIERES

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES POLYMERES

Introduction	2
I.1.1.Définition d'un polymère	3
I.1.2.Définition d'un monomère	3
I.2.Polymérisation	4
I.2.1.Polymérisation en chaîne	4
I.2.1.1.Polymérisation radicalaire	5
I.2.1.2.Polymérisation ionique	6
a-Polymérisation anionique	6
b-Polymérisation cationique	7
I.2.1.3.La polymérisation par coordination	8
I.2.2.Polycondensation	8
a-La polycondensation en masse	9
b- La polycondensation en suspension et à l'état solide	9
c- La polycondensation en solution	9
d- La polymérisation interfaciale	9
I.3.Classification des polymères	10
I.3.1.Classification selon l'origine	10
I.3.2.Classification selon l'architecture	10
I.3.3.Classification selon la structure chimique	12
I.3.3.1.Les homopolymères	12
I.3.3.2.Les copolymères	12
I.3.4.Classification selon le comportement thermique	13
I.3.4.1.Les thermoplastiques	13

TABLES DES MATIERES

I.3.4.2.Les thermodurcissables	13
I.3.4.3.Les élastomères	13
I.4.Masse molaire	13
I.5.Cristallinité des polymères	15
I.6.Comportement des polymères	15
I.6.1.Propriétés mécanique	15
I.6.1.1.la viscoélasticité	16
I.6.1.2.Plasticité des polymères	16
I.6.1.3.Limite élastique	17
I.6.1.4.Ecrouissage	17
I.6.2.Comportement thermique	17
I.7.POLY METHACRYLATE DE METHYLE	19
I.7.1.Historique sur le PMMA	19
I.7.2Définition	19
I.7.3.Propriétés du poly méthacrylate de méthyle	20
I.7.3.1.propriétés physique et mécanique	20
I.7.3.2.Propriétés chimique	21
I.7.3.3.propriétés thermique	21
I.7.3.4.Propriétés électriques	21
I.7.3.5.Propriétés de mise en œuvre	21
I.7.4.Comportement de Poly Méthacrylate de Méthyle	22
I.7.4.1.Effet de la vitesse de déformation	22
I.7.4.2.Effet de la température	22
I.8.CONCLUSION	24

TABLES DES MATIERES

CHAPITRE II : VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

Introduction	25
II.1.Vieillissement des polymères	25
II.1.1.Principes du vieillissement des polymères	25
II.1.2.Vieillissement physique	25
II.1.2.1.vieillissement sans transfert de masse	26
II.1.2.1.1Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie	26
II.1.2.1.2.Autres processus de vieillissement sans transfert de masse	26
II.1.2.2.Vieillissement par absorption de solvant	27
II.1.3.Vieillissement chimique	28
II.1.3.1.Le vieillissement thermochimique	28
II.1.3.2.Le vieillissement photochimique	28
II.1.3.3.Le vieillissement hydrolytique	28
II.1.3.4.Le vieillissement radiochimique	29
II.1.3.5.Les coupures statistiques des chaînes	29
II.1.3.6.La réticulation	29
II.1.3.7Les réactions de dépolymérisation	30
II.1.3.8.Les réactions conservant le squelette macromoléculaire	30
II.2. Processus de vieillissement thermique	31
II.2.1. Vieillissement chimique par effet de la température	31
II.2.2.Effets de la dégradation thermique des polymères	31
II.2.3. Scission de chaînes et réticulation	31
II.2.4. Oxydation surfacique du polymère	32
II.2.5. Dépolymérisation	32
II.2.6. Conclusion	32

TABLES DES MATIERES

CHAPITRE III : METHODE EXPERIMENTALE

Introduction	33
III.1.Matériau d'étude	33
III.2.Dispositif de vieillissement thermique	33
III.2.1.Essai de compression	34
III.2.2.Principe de l'essai de compression	34
III.3.Découpage LASER	35
III.4.Courbe contrainte déformation	36
III.4.1.Expression contrainte-déformation	36
III.4.1.1.Contrainte nominale	36
III.4.1.2.Déformation nominale	36
III.4.1.3.Contrainte vraie	36
III.4.1.4.Déformation vraie	37
III.5.Machine de compression	37
III.6.Microdureté	38
III.6.1.Le microduromètre	39
III.6.2.Condition expérimentale	40
III.6.3.Principe de l'essai	40
III.7.Méthode à facteur d'accélération	40

TABLES DES MATIERES

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV. Résultats et discussions	42
IV.1. Méthodologie	42
IV.2. Comportement du poly méthacrylate de méthyle à l'état vierge	42
IV.3. Sensibilité du PMMA à la vitesse de chargement	43
IV.4. Comportement du Poly Méthacrylate de Méthyle après vieillissement	47
IV.4.1. Essai de compression	47
IV.4.2. Essai de microdureté	50
IV.4.3. Mesure de perte de masse	52
IV.5. Conclusion	53
CONCLUSION GENERALE	54
ANNEXE	55

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE I

Figures I.1: polymères synthétiques.	2
Figure I.2: polymères naturels.	2
Figures I.3 : schéma d'un polymère	3
Figure I.4 : schéma d'un monomère	3

TABLES DES MATIERES

Figures I.5 : Types de polymérisation	4
Figures I.6 : schéma des étapes d'une polymérisation radicalaire	6
Figure I.7: schéma d'une polymérisation anionique	7
Figure I.8: schéma d'une polymérisation cationique	7
Figures I.9: schéma représentant la classification des polymères.	10
Figures I.10: Schéma représentant les différentes architectures des polymères	11
Figure I.11 : types de copolymères	12
Figure a) et b) présentent respectivement la proportion numérique et la proportion massique en fonction de la masse molaire.	14
Figure I.12 : Evolution du module en fonction de la température	16
figure I.13 : polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle	20
Figure I.14 : contrainte vraie-déformation vraie du pmma pour 3 vitesses	22
Figure I.15 : contrainte vraie-déformation vraie du PMMA à $\dot{\epsilon} = 0,1 S^{-1}$ Pour différentes vitesses.	23

CHAPITRE II

Figure II.1 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère	23
Figure II.2: Mise en évidence de l'endommagement sous contrainte en présence de solvant.	28
Figure II.3: Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires	29
Figure II.4: Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel	29
Figure II.5: Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire	30

TABLES DES MATIERES

CHAPITRE III

Figure III.1 : structure chimique unitaire du PMMA	33
Figure III.2 : Etuve: dispositif du vieillissement thermique	34
Figure III.3 : Schéma représentant les dimensions de l'éprouvette.	35
Figure III.4 : Image représentant la machine de découpage LASER	35
Figure III.5 : dispositif de la machine IBERTEST.	38
Figure III.6 : Microduromètre	39
Figure III.7 : Empreinte du pénétrateur sur l'éprouvette.	40
Figure III.8 : Principe de la prédiction de la durée de vie par une méthode à facteur d'accélération	41

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Essais de compression du PMMA à l'état vierge, vitesse de 2mm/mn	42
Figure IV.2 : Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformation	43
Figure IV.3 : Courbe module de Young en fonction des vitesses de déformation	44
Figure IV.4 : Limite d'élasticité en fonction des différentes vitesses de déformation.	45
La figure IV.5 : Courbe limite à la rupture-vitesse de déformation.	46
Figure IV.6 : courbes contrainte vraie-déformation vraie pour différents temps de vieillissement.	47
Figure IV.7 : Module de Young en fonction du temps de vieillissement	48
Figure IV.8 : limite élastique en fonction du temps de vieillissement.	49
Figure IV.9 : limite rupture-temps de vieillissement.	50
Figure IV.10 : microdureté-durée de vieillissement accéléré	51

TABLES DES MATIERES

Figure IV.11 : Perte de masse proportionnellement à la durée de vieillissement thermique accéléré

52

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE:

Les matériaux plastiques sont de plus en plus employés dans l'industrie, de part leurs large gamme d'applications et diversités, d'autre part leurs faible coût de production. Cependant ces matériaux subissent des altérations de leurs propriétés lors de leurs expositions a des environnement agressifs, La dégradation des polymères à une grande influence sur leur comportement mécanique. Plusieurs travaux ont été faits sur l'influence de l'environnement sur la dégradation des matériaux polymères. On distingue deux types de processus qui sont fortement liés: physique et chimique. La dégradation des polymères (amorphe et semi-cristallins) peut être induite par température, irradiation UV, attaques physico-chimiques (l'eau, l'oxygène, etc.) et effort mécanique. Parfois la pollution environnementale affecte la vie des polymères et ce dû aux réactions chimiques possibles. Selon l'interaction chimique, les additifs peuvent modifier leur structure chimique et, par conséquent, réduire leur activité.

L'enjeu de ce travail est d'améliorer la connaissance de comportement mécanique du PMMA (amorphe et transparent), d'étudier l'influence du vieillissement thermique sur les caractéristiques intrinsèques de notre matériau.

Ce travail est constitué de quatre chapitres :

- premier chapitre a englober quelque généralités sur les polymères en général, et du PMMA en particulier;
- deuxième chapitre a pour objet le vieillissement des polymères
- troisième chapitre représente la partie expérimentale, le déroulement des essais est y sont présenter;
- quatrième chapitre enveloppe les différents résultats obtenus lors de l'expérimentation et leurs discussions.
- enfin on terminera par une conclusion générale qui sera le bilan de tout ce travail.

CHAPITRE I :
Généralités sur les polymères

GENERALITES SUR LES POLYMERES

Introduction :

Nous utilisons des polymères depuis des siècles, en effet, les macromolécules étaient d'origine naturelle (animale ou végétale), comme les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... de nos jours, avec l'avancée technologique, on a pu définir la microstructure des polymères et mettons en œuvre des produits synthétisés à partir des petites molécules organique. Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, le PMMA, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides...etc.[1]

Les matériaux plastiques sont de plus en plus employés dans l'industrie en raison de plusieurs avantages tels que le fonctionnement silencieux, le poids léger, la résistance à la corrosion, la facilité de production en série, le faible coefficient de frottement, la capacité de fonctionner sans lubrification externe et leurs possibilités de recyclage.



Figures I.1: polymères synthétiques [1]

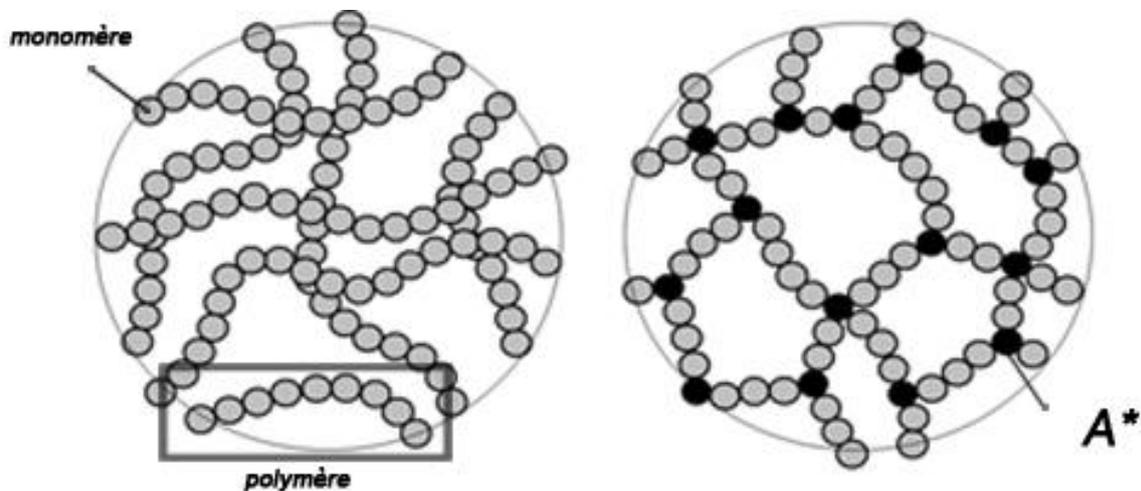


Figure I.2: polymères naturels [1]

I.1.1. Définition d'un polymère :

Un polymère est une grande molécule organique ou inorganique, appelée plus souvent Macromolécules constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Les liaisons covalentes correspondent à la fusion d'orbitales atomiques, ces dernières pouvant être assimilées à des zones de grande densité électronique. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'orbitale atomique de l'unique électron est de symétrie sphérique. Dans le cas de l'atome de carbone, la situation est plus complexe car il se produit une *hybridation* des électrons périphériques que sont les électrons de liaison ; il en résulte trois types d'orbitales atomiques dont la géométrie est essentiellement déterminée par la nature des liaisons (simple, double ou triple) que va développer l'atome de carbone considéré. [2]



Figures I.3 : schéma d'un polymère [4]

I.1.2. Définition d'un monomère :

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

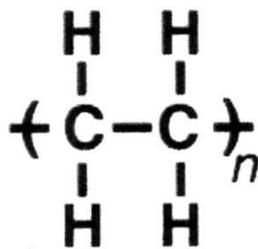


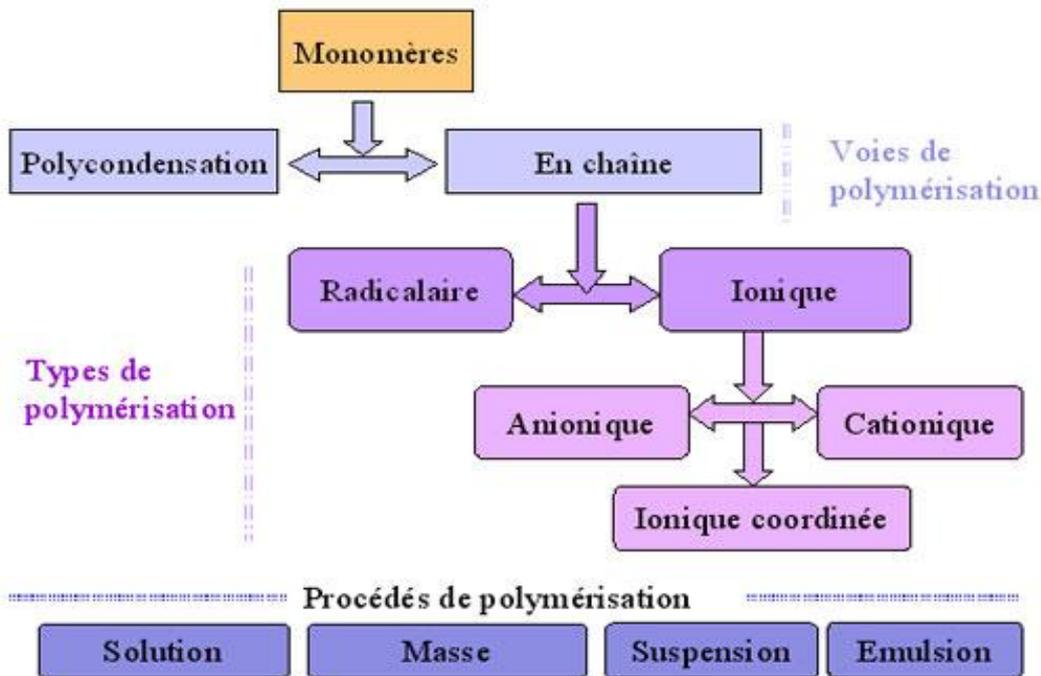
Figure I.4 : schéma d'un monomère

I.2.Polymérisation :

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Les chimistes organiciens ont créé d'innombrables macromolécules qui n'existent pas dans la nature, en vue d'application techniques dont certaines étaient auparavant l'apanage des macromolécules naturelles. [5]

Il existe deux types de polymérisation, polymérisation en chaîne et la polymérisation par étape (polycondensation), comme le montre la figure suivante:



Figures I.5 : Types de polymérisation [5]

I.2.1.Polymérisation en chaîne :

Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif. Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes :

- un radical : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.

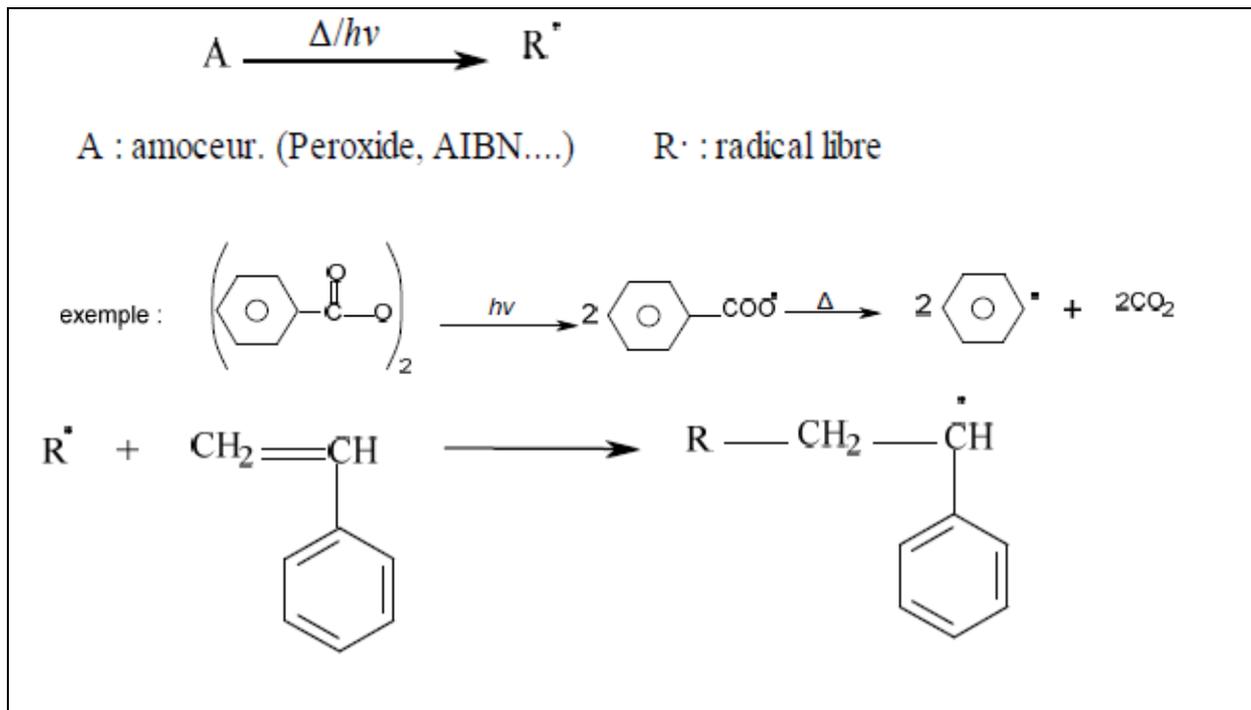
GENERALITES SUR LES POLYMERES

- un carbanion: donnant lieu à une polymérisation anionique.
- un carbocation: donnant lieu à une polymérisation cationique.

I.2.1.1. Polymérisation radicalaire :

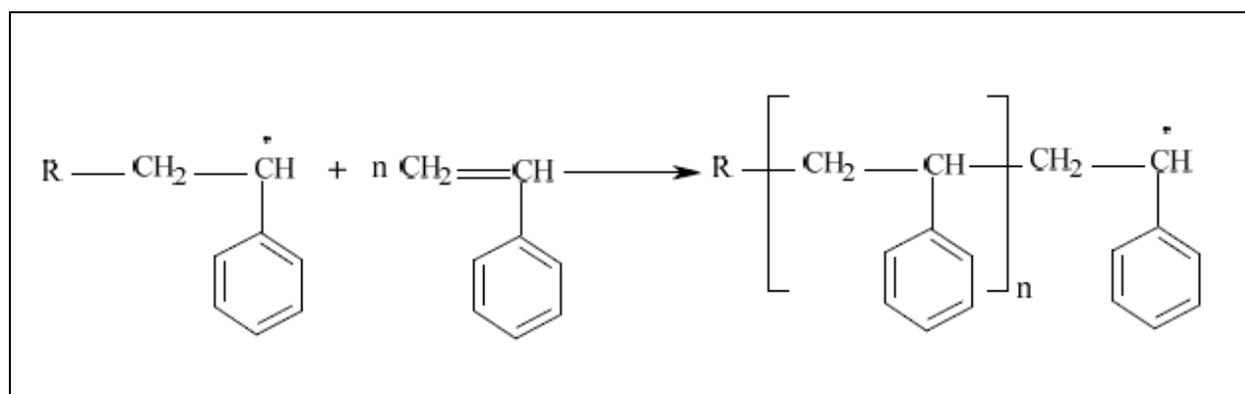
La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui permet la formation d'un polymère à partir d'un monomère vinylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) en présence des radicaux libres, chaque radical effectue en un temps très court ($\sim 0,1$ s) un grand nombre de réactions chimiques élémentaires (1000 à 10000) puis disparaît par réaction mutuelle avec un autre radical. La polymérisation radicalaire comporte généralement trois étapes : on désigne par $\text{R}\cdot$, les radicaux libres et par $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ le monomère ; ou $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOCH}_3$ et $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Amorçage :

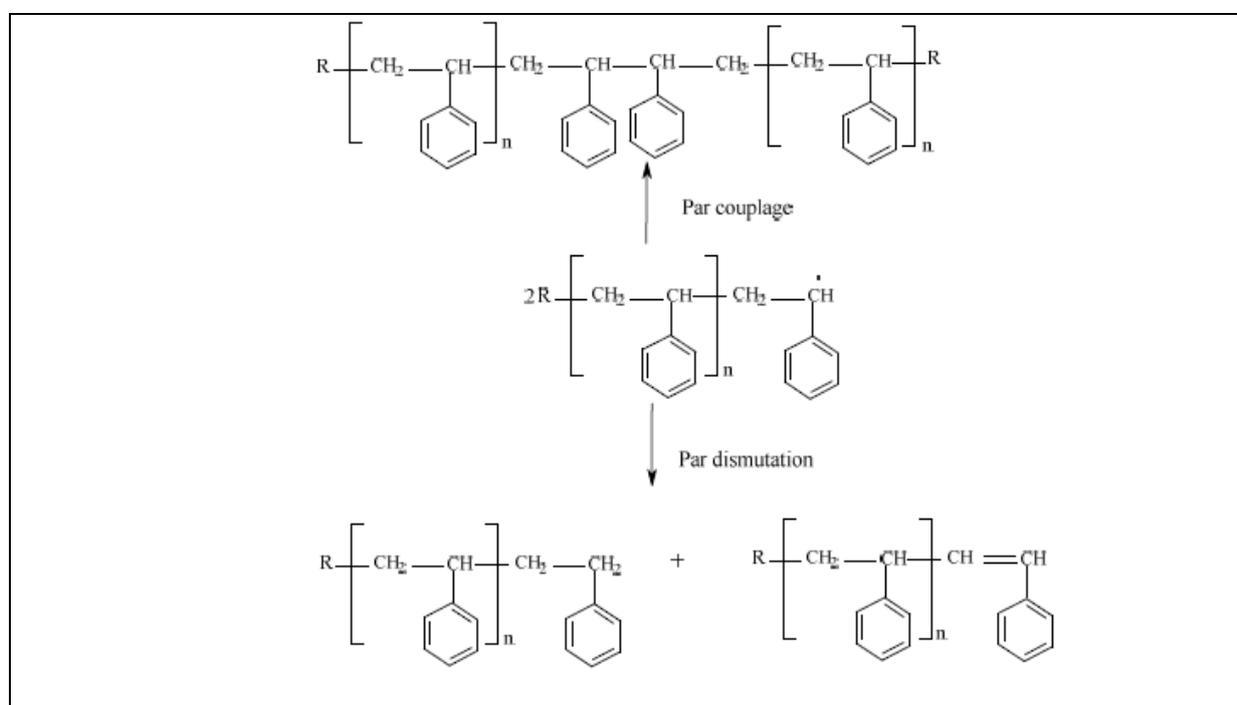


GENERALITES SUR LES POLYMERES

Propagation :



Terminaison :



Figures I.6 : schéma des étapes d'une polymérisation radicalaire

I.2.1.2. Polymérisation ionique :

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

- a) **Polymérisation anionique** : Parmi les amorceurs utilisés sont les bases fortes nucléophiles telles que naphthalène.

GENERALITES SUR LES POLYMERES

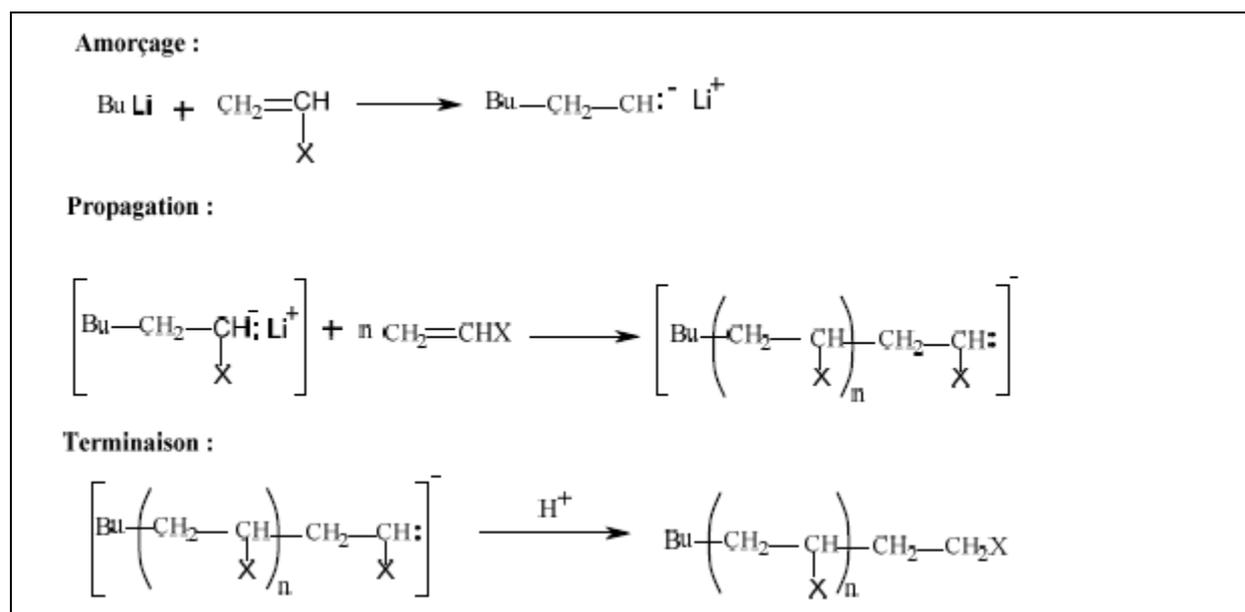


Figure I.7: schéma d'une polymérisation anionique

b) Polymérisation cationique :

Les catalyseurs du type Friedel – Crafts: Chlorure d'aluminium (AlCl₃), fluorure de bore (BF₃). Ils sont accepteurs d'électrons et peuvent se fixer par coordination sur les doubles liaisons en créant un ion carbanium qui permet l'amorçage de la double liaison. La propagation se fait par addition successive de monomère sur l'ion carbanium et l'interruption de la croissance de la chaîne intervient par perte d'un proton repris par l'anion et apparition d'un chaînon terminal non saturé.

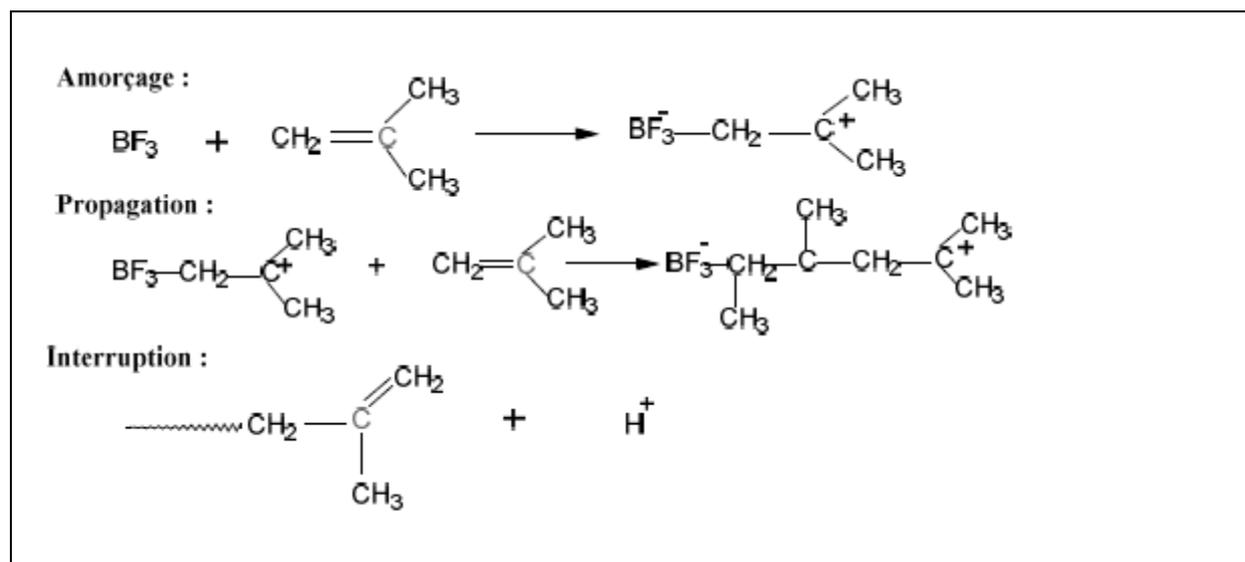


Figure I.8: schéma d'une polymérisation cationique

I.2.1.3. La polymérisation par coordination :

La polymérisation par coordination est une réaction de croissance en chaîne résultant de la fixation des électrons π d'un monomère éthylénique ou de fixation des électrons d'un monomère hétérocyclique sur une orbitale vacante d'un atome de métal de transition. En plus de l'intérêt des structures (polyéthylènes linéaires, haute, moyenne et basse densité, polypropylène isotactique, etc.), l'utilisation des catalyseurs de polymérisation par coordination accélère ou même rend possible la polymérisation de certains monomères moins ou peu sensibles à l'action des amorceurs classiques (dérivés allyliques, par exemple). Cette addition est stéréospécifique : elle est régulière. Quatre types de catalyseurs, sont utilisés industriellement:

- Les catalyseurs zeigler – natta,
- Les catalyseurs intermédiaires des métallocènes,
- Les catalyseurs Philips,
- Les catalyseurs métathèse.

I.2.2. Polycondensation :

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

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

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

On distingue quatre techniques de polycondensation: La polycondensation en masse; la polycondensation en solution ; La polycondensation en suspension et à l'état solide ; la polycondensation interfaciale.

a-La polycondensation en masse :

C'est évidemment la méthode la plus couramment employée. Les réactions sont généralement lentes à température ambiante, il est intéressant d'opérer à des températures suffisantes pour que les monomères et polymères soient fondus ; dans ces conditions, le milieu réactionnel est toujours homogène et la polymérisation se trouve facile. Mais outre la dépense énergétique supplémentaire correspondant à ce chauffage ; il apparaît des risques de dégradation des produits. La polycondensation en masse présente l'avantage de conduire à un polymère sec directement utilisable, mais malheureusement l'opération est assez lente, elle nécessite une importante dépense d'énergie [12].

b- La polycondensation en suspension et à l'état solide :

L'association de ces deux types de polycondensation a été utilisée dans la préparation de polyamides en deux étapes. Un dicarboxylate de phényle est d'abord polycondensé avec une diamine en suspension dans un hydrocarbure aromatique. Le phénol et le polymère précipitent dans le dispersant qui doit dissoudre le dicarboxylate de diphenyle sans gonfler le polyamide formé. Cette polycondensation en suspension donne un prépolymère (1000 à 4000) qui est ensuite pulvérisé et polycondensé à l'état solide [12].

c- La polycondensation en solution :

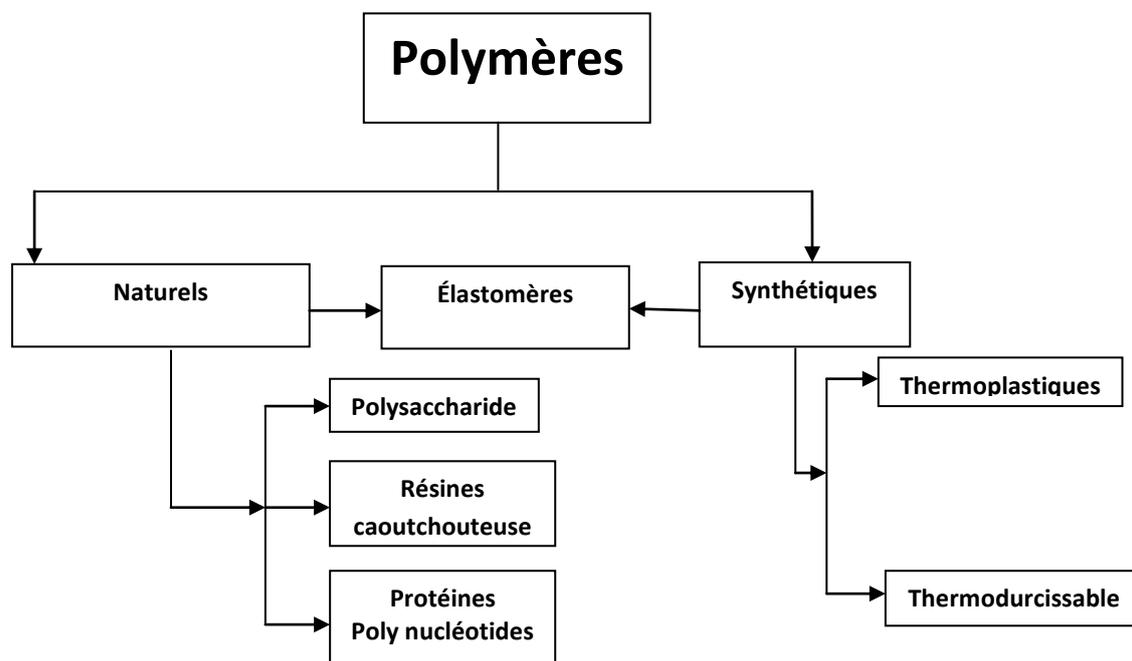
Bien qu'il s'agisse d'une méthode très développée en laboratoire, son utilisation industrielle est limitée. Son importance relative devrait cependant croître compte tenu du développement des nouveaux polymères aromatiques à températures de transition (T_g) et (T_f) élevées. Le mélange solvant contient en général un composé inerte vis-à-vis des réactifs et un agent gonflant du polymère ; un capteur de proton (pyridine, triéthylamine) est ajouté pour fixer le chlorure d'hydrogène formé. Le pouvoir solvant de ces composés organiques est fortement accru par l'introduction de sels minéraux tels que LiCl ou CaCl₂ [17].

d- La polymérisation interfaciale :

La polycondensation interfaciale est une méthode de polymérisation rapide et irréversible utilisée pour la préparation des polyuréthanes, polyamides et polyarylates ester.

Cette méthode met généralement en jeu des systèmes biphasiques liquides constitués d'une phase aqueuse et une phase organique qui dissolvent sélectivement les deux monomères. Les monomères utilisés sont plus souvent très réactifs [12].

I.3. Classification des polymères :



Figures I.9: schéma représentant la classification des polymères. [7]

Les polymères peuvent être classifiés de différentes manières, selon l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

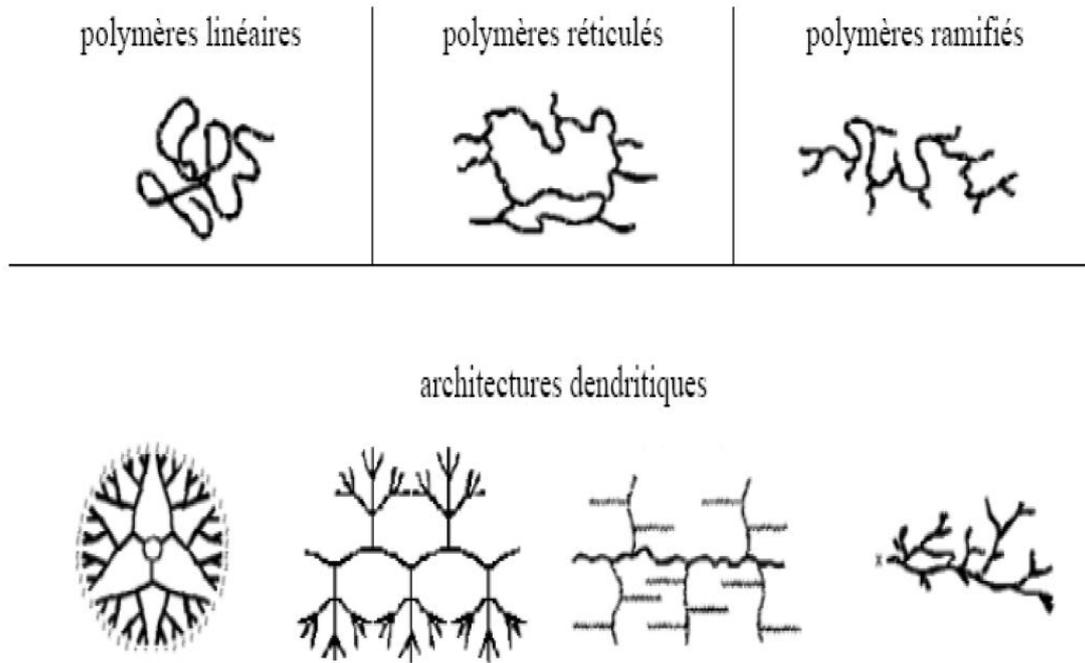
I.3.1. Classification selon l'origine :

Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

- Des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- Des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.
- Des polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs. [7]

I.3.2. Classification selon l'architecture:

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



Figures I.10: Schéma représentant les différentes architectures des polymères

I.3.2.1. Les polymères d'architecture linéaire : sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne ou par des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels).

I.3.2.2. Les architectures ramifiées : découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Poly Méthacrylate de Méthyle (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.

I.3.2.3. Les architectures réticulés : Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

I.3.2.4. Les architectures dendritiques :

C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des **dendrimères** à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry". Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle [6] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia et Newkome.

Remarque: certaines polymérisations appelées *stéréospécifiques* conduisent à une régularité configurationnelle des motifs : les polymères correspondants sont appelés **stéréoréguliers**. Cette possibilité de régularité configurationnelle des macromolécules est appelée **tacticité**. [8]

I.3.4. Classification selon le comportement thermique :

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

I.3.4.1. Les thermoplastiques: ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes. Citant comme exemple : le poly Méthacrylate de Méthyle, PVC, PP, PC... etc. [8]

I.3.4.2. Les thermodurcissables: les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel. Exemple : bakélite, galalithe... etc. [8]

I.3.4.3. Les élastomères: ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Exemple : polybutadiène...etc. [10]

I.4. Masse molaire :

Les substances macromoléculaires présentent, à de rares exceptions près, une hétérogénéité considérable de taille et de masse. On n'est plus en présence d'espèces moléculaires bien définies comme en chimie classique, mais de macromolécules qui se distinguent par leur degré de polymérisation, nombre de motifs élémentaires enchaînés

GENERALITES SUR LES POLYMERES

entre eux. L'échantillon de polymère est polymoléculaire. Dans le cas le plus simple d'un homopolymère synthétique linéaire ou ramifié, la diversité de taille des macromolécules s'explique par le comportement cinétique de la réaction de polymérisation et, en particulier, par l'importance des réactions de transfert de chaîne, de terminaison, de greffage, et éventuellement de dégradation. Si la réaction de polymérisation conduit à un réseau tridimensionnel (réticulation), le concept de degré de polymérisation et de masse molaire devient indéfini. [16]

Cette polymolécularité intervient en partie dans les différences de propriétés physiques et mécaniques observables sur des échantillons de la même substance macromoléculaire, mais préparés différemment. La caractérisation d'un échantillon polymère nécessite donc, outre la connaissance des valeurs moyennes du degré de polymérisation et de la masse molaire, l'évaluation de l'homogénéité de la substance considérée, c'est-à-dire la détermination de la courbe de distribution des masses molaires des différentes macromolécules constitutives.

Pour obtenir la masse molaire en nombre, On répartit les chaînes en série puis on détermine la proportion numérique des chaînes de cette série.

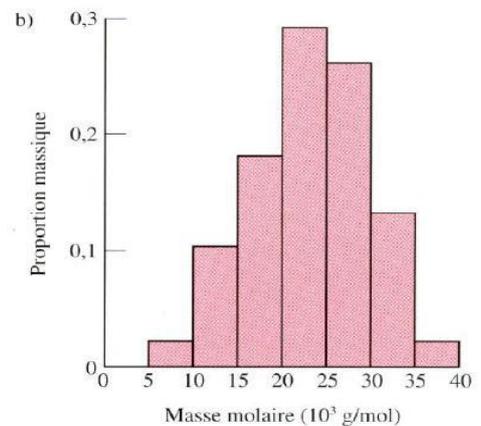
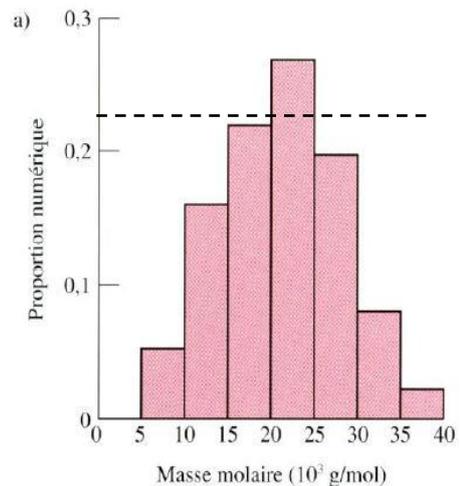
La masse molaire en nombre est donnée par la formule suivante :

$$\bar{M}_n = \sum_{i=0}^n x_i M_i \quad (1)$$

\bar{M}_n : Masse molaire moyenne en nombre

M_i : Masse molaire moyenne de i espèces

x_i : Proportion des chaînes de i espèces



La masse molaire en masse est dépendante de la proportion massique des molécules faisant partie de diverses séries de masse molaire, on la calcule avec l'équation suivante :

$$\bar{M}_m = \sum_{i=0}^m f_i M_i \quad (2)$$

\bar{M}_m : Masse molaire moyenne en masse

f_i : Proportion massique des molécules de i espèces

M_i : Masse molaire moyenne de i espèces

Figure a) et b) présentent respectivement la proportion numérique et la proportion massique en fonction de la masse molaire.

I.5.Cristallinité des polymères:

La cristallinité est l'arrangement organisé des molécules, les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte, ainsi, le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Les petites molécules sont soit entièrement cristallines, soit entièrement amorphe, contrairement aux polymères, il arrive fréquemment qu'ils soient partiellement cristallins appelés généralement semi-cristallins, par définitions, elles comportent des régions cristallines dispersées au sein du matériau amorphe.

Le taux de cristallinité peut être calculé en utilisant les deux équations suivantes:

En masse	En volume
$x_c = \frac{M_c}{M} \quad (3)$	$v_c = \frac{V_c}{V} \quad (4)$

ou M_c, V_c, M, V sont respectivement la masse et le volume du cristal et la masse et le volume de l'échantillon considéré.

I.6.Comportement des polymères:

I.6.1.Propriétés mécaniques:

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations telles que pressions, étirement, torsion, frottements, cisaillements, chocs ou sous l'effet de la pesanteur.

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

I.6.1.1. la viscoélasticité:

Les polymères solides sont formés d'unités structurales liées entre elles par des liaisons intra-intermoléculaire, un tel agrégat montre nécessairement un comportement à la fois élastique (qui est dominant aux basses températures et aux vitesses de sollicitations élevées) et visqueux (qui devient dominant dans les conditions inverses). Toutefois les matériaux polymères combinent ces deux aspects, cette dualité du comportement nommée **viscoélasticité** constitue l'un des avantages fondamentaux des matériaux polymères.

I.6.1.2. Plasticité des polymères :

La déformation plastique, ou plus précisément la ductilité apparente, est accessible par l'amorçage local dans l'amorphe, de micro domaines déformés qui autorisent, suivant les matériaux, des processus élémentaires de type craquelures, bandes de cisaillement ou plus complexes de type cavitation.

La phase cristalline se comporte comme tout cristal à la différence que certains systèmes de glissement sont interdits par la présence de la molécule qui est plus ou moins parallèle à un axe de la maille.

Cette multiplicité des processus donne à la « plasticité » des polymères des caractéristiques que nous résumerons ici :

- Forte sensibilité à la température et à la vitesse de sollicitation ; C'est-à-dire que le seuil est d'autant plus élevé que la vitesse est grande ou la température est basse ;
- L'existence de transition « ductile / fragile », car tous les processus de plasticité locaux ne conduisent pas à une même ductilité apparente. Ces transitions seront visibles :
 - Soit en température ;
 - Soit en vitesse ;
 - Soit avec les modes de chargement, tous les processus n'étant pas amorcés par les mêmes termes du tenseur des contraintes ; Ainsi le polymère peut apparaître fragile en traction et ductile en compression ou cisaillement. Notons que généralement un chargement triaxial peut fragiliser les polymères.
- La dépendance des surfaces de charge avec le terme de pression hydrostatique ou, en d'autres termes, la dépendance du seuil de plasticité envers le mode de sollicitation (plus élevé en compression qu'en traction par Exemple) ;
 - L'existence de variations de volume en cours de déformation plastique, ce qui a une répercussion forte sur la modélisation du comportement des polymères.

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

En conclusion, dans la famille des polymères on peut trouver une multitude de comportements différents. On ne devrait pas parler du comportement des polymères mais DES comportements des polymères.

Cette complexité explique certaines difficultés de dimensionnement de structures polymères.

I.6.1.3.Limite élastique:

Certains polymères ne représentent pas de limite élastique évidente, en effet, les polymères fragiles rompent au cours du stade viscoélastique, ou bien des élastomères, caractérisées par leurs comportements hyperélastique.

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

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

I.6.1.4.Ecrouissage :

Le matériau écroui présente une microstructure perturbée et inhomogène, cela est dû à sa déformation plastique. Par définition, lorsqu'un matériau se déforme plastiquement, il présente généralement un durcissement, sa force de supposé à cette déformation le rend ce qu'on appelle en mécanique écroui. Il existe deux types d'écrouissage :

- écrouissage isotrope correspond à une augmentation de la limite d'élasticité identique dans toutes les directions. Dans l'espace des contraintes, cela correspond à une dilatation;
- écrouissage cinématique correspond à une translation du domaine d'élasticité dans l'espace des contraintes. ainsi, à l'augmentation de la limite d'élasticité de traction après une pré-déformation de traction, est associé une diminution en module de la limite d'élasticité en compression, cet effet étant communément appelé effet BAUCHINGER.

I.6.2.Comportement thermique

La température joue un rôle important dans le comportement mécanique des polymères. La figure suivante présente l'évolution du module en fonction de la température aux alentours de la transition α .

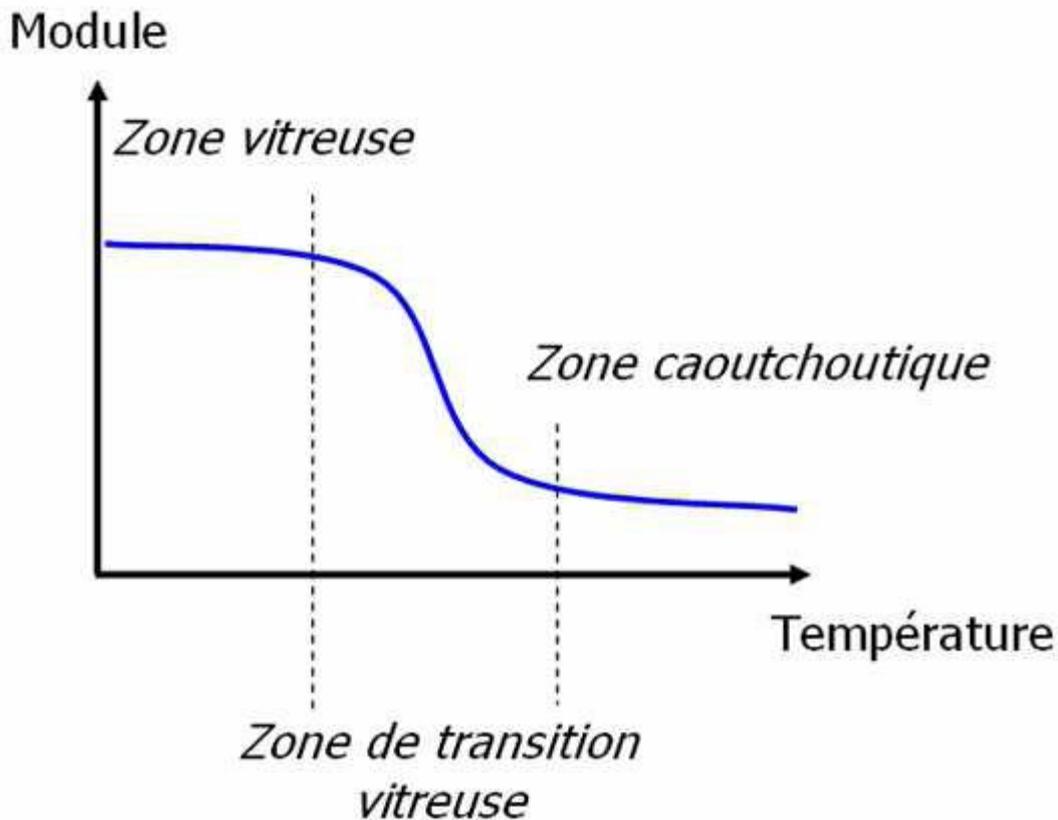


Figure I.12 : Evolution du module en fonction de la température

On distingue usuellement trois zones :

- Dans la zone vitreuse, les polymères sont rigides, avec des modules très importants, pouvant dépasser le GPa. Leurs comportements sont souvent peu ductiles, ils peuvent se fissurer et présentent des ruptures fragiles, à des niveaux de déformation faibles par rapport à ceux rencontrés dans les zones à plus haute température. Dans cette zone, les polymères présentent un comportement proche de l'élasto-plasticité endommageable.
- Dans la zone de transition vitreuse, les molécules présentent une faible mobilité. Les comportements viscoélastiques, viscoplastiques, puis hyperélastiques deviennent progressivement prépondérants dans cette zone de transition. La chute rapide du module met en évidence ce passage d'un comportement vitreux à un comportement caoutchoutique. La température de transition T_g correspond à cet état transitoire, entre vitreux et caoutchoutique.
- Dans la zone caoutchoutique, le module de raideur est plus faible, et les déformations à rupture sont plus grandes. Le comportement est très fortement empreint d'hyperélasticité.

I.7.POLY METHACRYLATE DE METHYLE :

I.7.1.Historique sur le PMMA : [20]

1843 : découverte de l'acide acrylique.

1900 : mise en oeuvre par le chimiste Röhm de polyacrylate de méthyle

1912 : Röhm dépose un brevets sur la vulcanisation du polyacrylate de méthyle par le soufre

1920 : les chimistes sont attirés par le decouverte de Staudinger sur cette nouvelle chémie macromoléculaire.

1927 : Après la decouvрте de Staudinger, Röhm met au point un procédé industrialisable et démarre une petite production pilote d'esters acryliques; au Etats-Unis, l'industrialisation d'acrylates a lieu en 1931, par Röhm également.

1928 : On assiste a une explosion de nombre de brevets déposés par la société Röhm und Haas, en Allemagne, france, Angleterre, et les Etats-unis.

1934 : la société Röhm und Haas travail sur l'acide méthacrylique dont le premier terme l' α -méthyl acrylate de méthyle (méthacrylate de méthyle). il presente des propriétés particulièrement intéressante (transparent, rigide, propres à la fabrication de vitrage dont il a les qualités optiques; voir supérieur; sans le défaut de fragilité).

1936 : Plexiglas fut le nom de marque déposé par Röhm und Haas de darmstadt pour les plaques de poly méthacrylate de méthyle (la production était destinées aux hublots et cockpits des avions militaires, 50 tonnes pour l'année 1938)

2000 : usine de Deep Park(Texas) production mondiale d'ordre de 250 000 tonnes de MMA

Jusqu'aujourd'hui, les différentes qualités du PMMA sont commercialisées sous les nom des marques suivantes:

- Plexiglas a l'origine
- plaques coulées: Altuglas pour l'Europe et l'asie, et Plaxiglas pour l'amérique.
- plaques extrudées: Altulex
- poudre a mouler: Altulite
- granulés: Oroglas (compact-disc, baignoire).

I.7.2Définition :

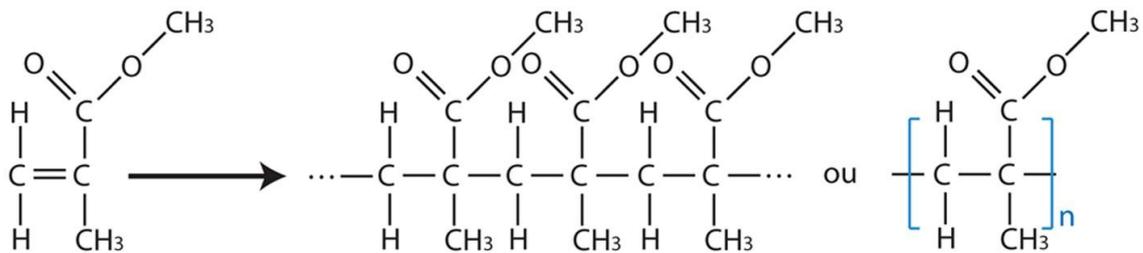
le PMMA est un polymères thermoplastique hautement transparent, il s'obtient à partir du monomère méthacrylate de méthyle grâce à des radicaux qui engendrent une polymérisation radicalaire en chaîne. Une polymérisation radicalaire fonctionne en deux

GENERALITES SUR LES POLYMERES

étapes: La première est la génération de radicaux dits primaires et la seconde est l'addition du radical sur un monomère pour former le début de la chaîne polymère en croissance.

Trois types de polymérisation : en masse, en suspension et en coulant le monomère entre deux plaques de verre.

Le plexiglas peut être moulé par soufflage, compression, injection, extrusion et coulée.



méthacrylate de méthyle

polyméthacrylate de méthyle

figure I.13 : polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle

le PMMA est plus transparent que le verre, Quand les vitres en verre sont trop épaisses, il devient difficile de voir à travers. Mais les vitres en PMMA peuvent avoir jusqu'à 33 cm d'épaisseur, et restent parfaitement transparentes. Cela fait du PMMA un merveilleux matériau pour faire de grands aquariums, dont les vitres doivent être assez épaisses pour supporter la pression de millions de litres d'eau. D'ailleurs, la plus grande vitre du monde, une vitre d'observation au California's Monterey Bay Aquarium, est faite d'un seul morceau de PMMA de 16,6 m de long, 5,5m de haut et 33 cm d'épaisseur.

I.7.3. Propriétés du poly méthacrylate de méthyle :

I.7.3.1. propriétés physique et mécanique :

Ce polymère, essentiellement amorphe, est d'une transparence remarquable (92% de transmission lumineuse). L'angle de réflexion totale sur une surface intérieure est de 41 à 42° (réalisation de la fibre optique...etc.) son indice de réfraction est de 1,51 à 20°C ce qui le rend adaptable à la fabrication d'optiques.

A température ambiante, il est dur, rigide, cassant avec faible allongement. Le PMMA est hygroscopique et dans des conditions extrêmes, l'eau absorbée agira comme un plastifiant et modifiera les propriétés du matériau. Son fluage est assez limité. Au-delà de contraintes critiques, le PMMA est sujet au fendillement (crazing). Ce phénomène est même accentué en présence d'agents agressifs (alcools, essences...). La résistance au choc est relativement faible et le polymère est cassant. Celle-ci peut-être améliorée par l'adjonction, d'agent antichoc. Le PMMA résiste bien à la rayure dans des conditions normales d'usage.

Cependant lors de nettoyages fréquents ou d'utilisation en milieu poussiéreux, il peut se rayer. Les PMMA se polissent facilement.

I.7.3.2. Propriétés chimique :

le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants (alcool, eau oxygénée, pétrole, naphtha) . Sa résistance au vieillissement lumière est très bonne.

I.7.3.3. propriétés thermique :

Le PMMA a une température de transition vitreuse inférieure soit 110 à 120°C, son utilisation est limitée à 70°C, sa température de fusion est $T_f=200^\circ\text{C}$ et sa température de dépolymérisation est $T_{dépolymérisation} =130$ à 140°C environ, Son coefficient de dilatation linéaire étant très différent de celui des métaux et son élasticité faible, il sera déconseillé de prévoir des inserts métalliques dans une pièce en PMMA injecté. on ajoute aussi que le PMMA est combustible et brûle sans fumée excessive.

I.7.3.4. Propriétés électriques :

Les propriétés électriques peuvent être nettement affectées par la reprise d'humidité. Sa résistance à l'arc est excellente. Le PMMA est électrostatique, ce qui peut nuire à sa présentation (attraction de poussière) ; on peut pallier cet inconvénient en utilisant des produits antistatiques.

I.7.3.5. Propriétés de mise en œuvre :

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

I.7.4.Comportement de Poly Méthacrylate de Méthyle :

La température, ainsi que la vitesse de déformation présentent de une grande influence vis à vis du comportement mécanique du PMMA. En effet, une augmentation de la vitesse de déformation entraîne inévitablement l'augmentation du module de Young et la contrainte seuil d'écoulement alors que la diminution de la vitesse de déformation diminue ces deux quantités.

I.7.4.1.Effet de la vitesse de déformation :

L'effet de la vitesse de déformation peut être déterminé en effectuant un ensemble d'essais de différentes vitesses de déformations.

Les courbes contrainte-déformation sont obtenues par des essais de compression uni axiale effectuée pour une température constante ($T=25^{\circ}\text{C}$) et différentes vitesses de déformation. Les courbes montrent que la contrainte d'écoulement augmente lorsque la vitesse de déformation augmente et spécialement pour les vitesses de déformations les plus élevées. [22]

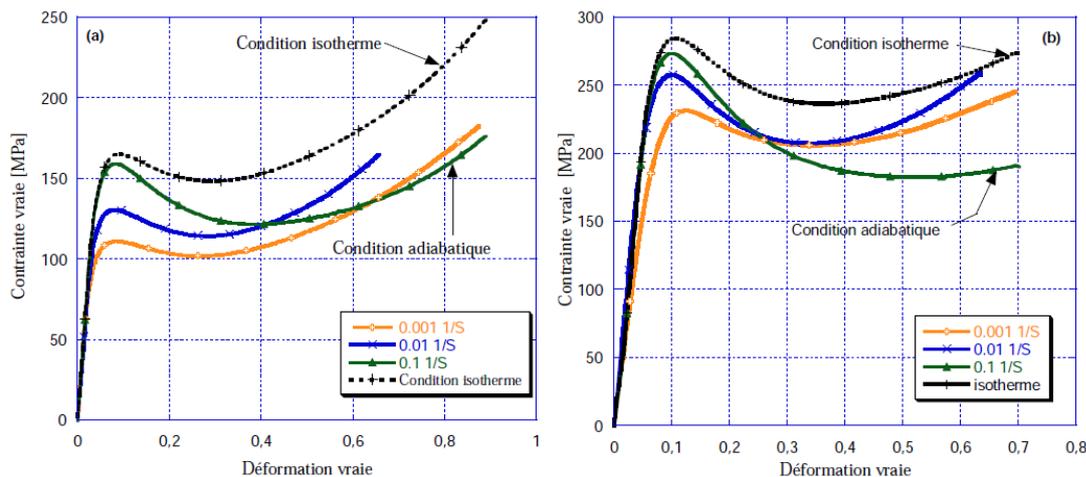


Figure I.14 : contrainte vraie-déformation vraie du pmma pour 3 vitesses de déformation (résultats du graphe "a" à 25°C et "b" à 40°C). [21]

I.7.4.2.Effet de la température :

Le PMMA présente de multiples propriétés mécaniques : fragile à basses températures, et devient ductile et viscoélastique à mesure que la température augmente, puis caoutchouteux et enfin visqueux à haute température. Il est bien connu que les relaxations caractéristiques traduisent l'activation de mécanismes moléculaires différents suivant la température.

La figure I.15 montre des courbes expérimentales contrainte-déformation qui, à leurs tours, montrent l'influence de la température sur le comportement mécanique du PMMA. Lorsque la température augmente, la limite élastique, le module de Young ainsi que le durcissement diminuent. [22]

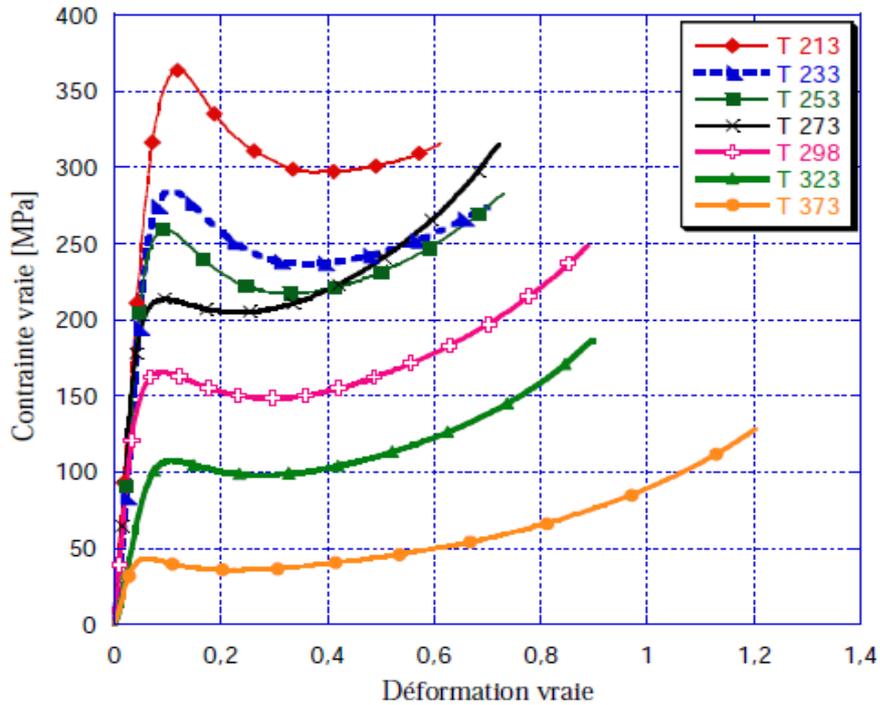


Figure I.15 : contrainte vraie-déformation vraie du PMMA à $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ s}^{-1}$

Pour différentes température. [21]

Figure I.14 et figure I.15 montrent la forte dépendance du comportement mécanique du PMMA à la température et à la vitesse de déformation.

I.8.CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique sur les polymères en générale et sur les thermoplastiques en particulier, leurs ampleurs et leurs larges gammes d'application, cependant ces matériaux sont complexes par leurs structures en comparaison avec les matériaux métalliques.

Nous avons aussi motionné l'influence de la vitesse de déformation et de la température sur le comportement mécanique du PMMA, suivi des résultats des essais appropriés a ces deux grandeurs.

CHAPITRE II :

Vieillessement des polymères

Introduction :

Les polymères ont une large gamme d'applications, leurs propriétés intrinsèques leur permettent de prendre toutes les formes, toutefois, ils sont plus ou moins aisément dégradables pendant leurs mises en forme et pendant leur durée de vie.

II.1.Vieillessement des polymères:

II.1.1.Principes du vieillissement des polymères

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

Les praticiens peuvent être confrontés à toutes sortes de problèmes de vieillissement, cependant, grâce à une considérable accumulation de connaissances d'origines industrielle et universitaire, l'étude du vieillissement se constitue en discipline scientifique à part entière, branche de la physico-chimie macromoléculaire possédant une multitude de ramifications dans des domaines aussi divers que la chimie radicalaire, la photochimie et la radiochimie, la physique de l'état amorphe, la théorie des interactions solvant-soluté, la mécanique des polymères, etc.

Il s'agit, en effet, tout d'abord de reconnaître le caractère complexe du phénomène de vieillissement et de tenter de démêler l'écheveau des nombreux mécanismes physiques et chimiques simultanément à l'œuvre. Supposons que le phénomène principal soit un processus chimique ; son analyse nécessitera bien sûr des connaissances dans le domaine des mécanismes réactionnels, mais aussi dans celui des phénomènes de transport (cinétiques contrôlées par la diffusion des réactifs) et dans celui des relations structure-propriétés des polymères. Par conséquent, une analyse bien détaillée du problème et des connaissances approfondies sont exigées aux praticiens afin d'évaluer le processus du vieillissement. [23]

Les différents mécanismes de vieillissement seront classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

II.1.2.Vieillessement physique :

Nous conviendrons d'appeler vieillissement physique tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier. On reconnaîtra donc un vieillissement physique par l'absence de modifications de la structure chimique. [23]

II.1.2.1.vieillessement sans transfert de masse :

II.1.2.1.1 Vieillessement par relaxation de volume et d'enthalpie :

Les variations de volume et d'enthalpie sont en fait deux aspects différents (mais parallèles) d'un même phénomène d'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire à l'état vitreux. Lorsque, au cours de sa mise en œuvre, le polymère est refroidi, sa viscosité augmente brutalement lors du franchissement de la zone de transition vitreuse ; la mobilité moléculaire devient trop faible pour que le polymère adopte sa configuration d'équilibre, le matériau « se fige » avec un excès de volume et d'enthalpie. À une température pas trop basse au-dessous de T_v , la mobilité résiduelle va cependant permettre une évolution du matériau vers l'équilibre. Cette évolution est Appelée vieillessement par relaxation de volume (abrégeé en VRV), dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- le VRV n'existe, par définition, qu'à l'état vitreux.
- la vitesse de VRV devient nulle aux températures inférieures à T_β , température juste au-dessous de T_v , car a cette température, la mobilité locale qui est le "moteur" du vieillessement, devient négligeable.
- le VRV est *autoralenti* puisque la vitesse d'évolution est directement fonction de la mobilité, elle-même liée à la fraction de volume libre qui diminue au cours du processus ;
- le VRV est un phénomène très général, qui se manifeste dans toutes les substances amorphes à l'état vitreux, du glucose au verre minéral ;
- la vitesse et l'amplitude du VRV sont d'autant plus grandes que le polymère est initialement loin de l'équilibre, c'est-à-dire, essentiellement, qu'il a été refroidi rapidement à partir de l'état liquide ou caoutchoutique. [23]

II.1.2.1.2. Autres processus de vieillessement sans transfert de masse :

- ❖ **Relaxation d'orientation** : ce type de vieillessement se traduit essentiellement par des modifications dimensionnelles, on observe un retrait dans la direction d'orientation et un gonflement dans les directions perpendiculaires (si l'orientation est unidirectionnelle). On rencontre bien sûr également des cas de vieillessements par, relaxation de contrainte avec des caractéristiques très similaires, la conséquence principale étant une déformation des pièces, accélérée par une élévation de température.
- ❖ **Postcristallisation** : Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, on sait que le taux de cristallinité maximal n'est atteint qu'au terme de recuits prolongés. Le vieillessement thermique à une température comprise entre celle de fusion et celle de transition vitreuse ($T_f > T > T_v$) d'un polymère mis en œuvre dans des conditions normales (c'est-à-dire ayant subi une trempe plus ou moins brutale) pourra, dans ce cas, se traduire par une augmentation du taux de cristallinité (postcristallisation), avec des

VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

conséquences bien connues, en particulier sur l'augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement et sur le retrait, la phase cristalline étant plus compacte que la phase amorphe.

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

II.1.2.2. Vieillissement par absorption de solvant :

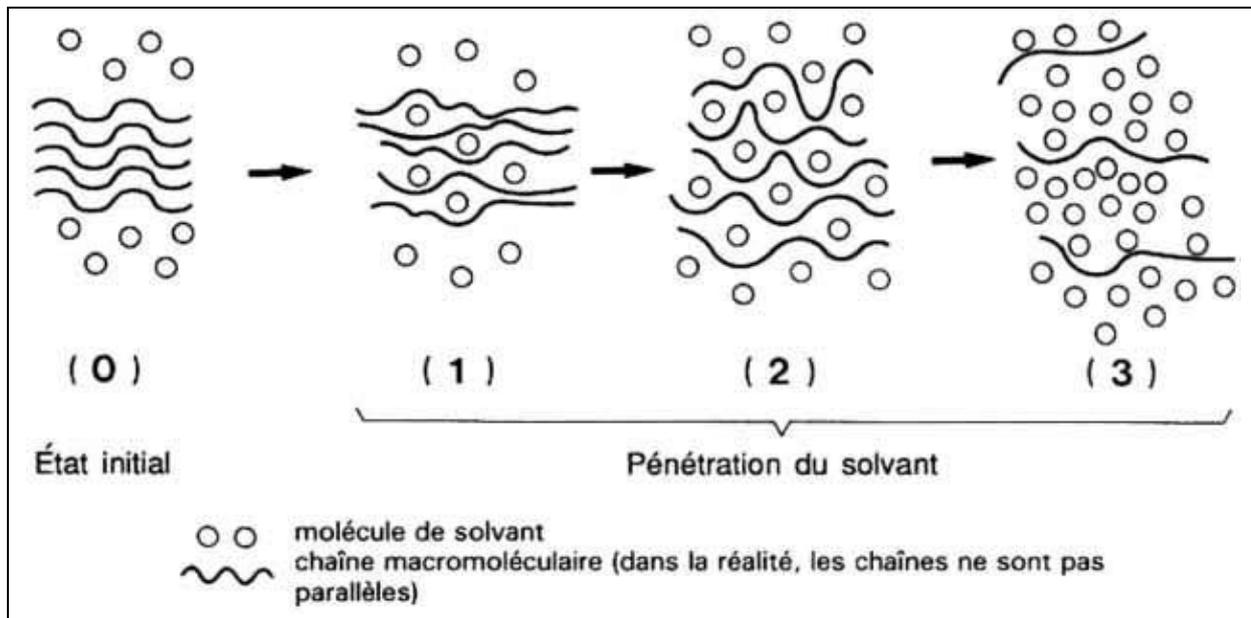


Figure II.1 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère[23]

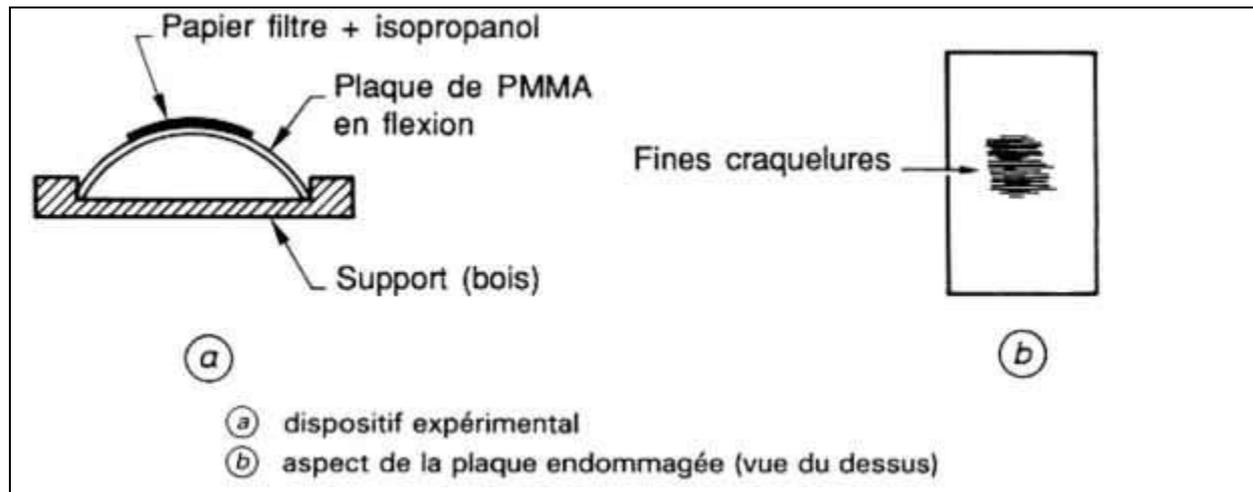


Figure II.2: Mise en évidence de l'endommagement sous contrainte en présence de solvant. [23]

II.1.3.Vieillessement chimique :

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage.

Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

Le vieillissement chimique comprend :

II.1.3.1.Le vieillissement thermochimique : qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse. [25]

II.1.3.2.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.

$A + h\nu \rightarrow [A]^*$ avec $h\nu$: l'énergie du photon

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. [25]

II.1.3.3.Le vieillissement hydrolytique : s'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus

VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau. [25]

II.1.3.4. 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 (mécanochimique), etc. [25]

II.1.3.5. 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.

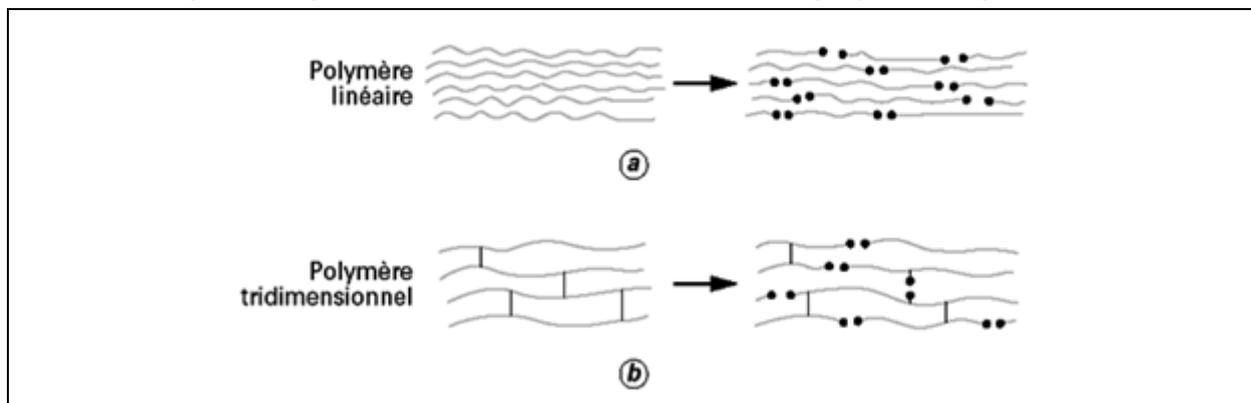


Figure II.3: Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires[24]

II.1.3.6. 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.

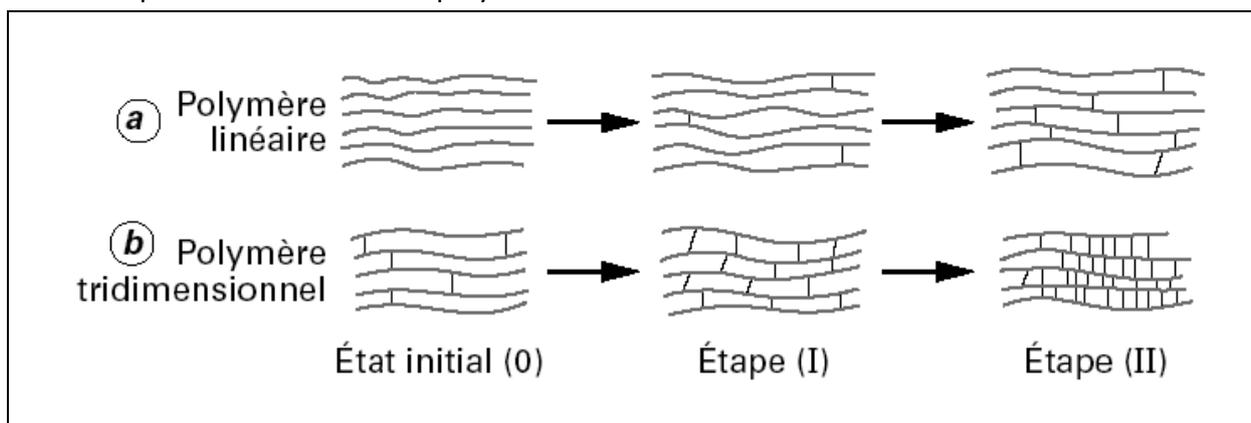


Figure II.4: Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel

VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

Si certains polymères réagissent essentiellement par coupures de chaînes (polyméthacrylate 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.

II.1.3.7 Les réactions de dépolymérisation : sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique. Les différences avec la réaction de coupure statistique sont, pour une même vitesse de coupure, que :

- la variation de masse molaire du polymère est beaucoup plus faible;
- par contre, le *rendement en gaz* est beaucoup plus élevé puisque chaque acte chimique de dépolymérisation conduit au dégagement d'une molécule de monomère gazeux. Lorsque l'on s'intéresse au comportement à long terme des plastiques, les processus de dépolymérisation sont purement anecdotiques, car ils n'interviennent pratiquement qu'à température élevée, loin des conditions usuelles d'utilisation. On sait qu'ils se produisent plus facilement dans les polymères ayant des liaisons dans la chaîne à faible énergie de dissociation : PMMA, poly (α méthylstyrène), poly(isobutylène), poly(oxyméthylène), poly(hexafluoropropylène). [24]

II.1.3.8. 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 intramolécule comme la montre la figure II.5. [24]

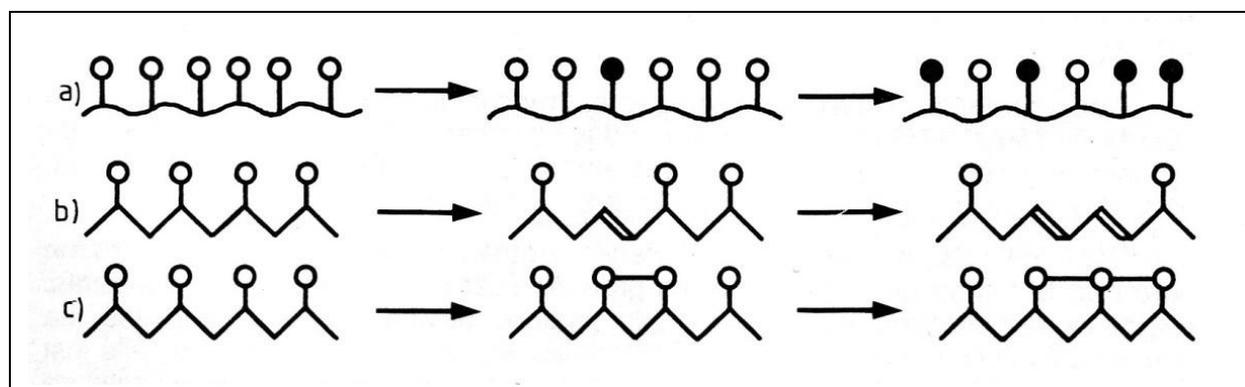


Figure II.5: Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire

II.2. Processus de vieillissement thermique :

On appelle vieillissement thermique, tout phénomène à l'exception des phénomènes purement mécanique tels que le fluage ou la fatigue, se traduisant d'une évolution lente et irréversible des propriétés d'un matériau, cette évolution ne fait intervenir que le matériau, l'atmosphère et la température. Comme elle peut faire intervenir aussi des phénomènes purement physiques: évolution de la morphologie, dégazages, migration de plastifiants,... ou des phénomènes chimiques. Ces phénomènes peuvent affecter la structure chimique des polymères ou dans certains cas seulement les additifs. Le vieillissement thermique peut être continu ou par cycle. [23]

II.2.1. Vieillissement chimique par effet de la température :

Lorsqu'un polymère est porté à des températures élevées, il subit des phénomènes de dégradation thermique. Le vieillissement chimique s'accompagne de modifications structurales irréversibles du réseau macromoléculaire.

Selon l'environnement gazeux considéré, il est nécessaire de tenir compte de la dégradation par thermolyse, processus purement thermique, et de la thermo-oxydation en cas de présence d'oxygène qui implique les effets combinés de la température et de l'oxydation. [23]

II.2.2. Effets de la dégradation thermique des polymères :

sous une atmosphère inerte, les avis divergent sur l'importance relative à accorder aux mécanismes purement thermique de thermolyse. D'après Van Krevelen, les effets les plus importants de la dégradation thermique sont la dépolymérisation et les coupures statistiques de chaînes. [26]

Par contre, Jacques Verdu distingue quatre familles de processus à savoir : les coupures statistiques de chaînes qui interviennent dans le réseau, la dépolymérisation c'est-à-dire la reformation des unités structurales initiales, la réticulation et les réactions au niveau des groupements latéraux. [27]

II.2.3. Scission de chaînes et réticulation :

Le processus de réticulation est caractérisé par la formation de ponts covalents, entre les segments de chaînes voisins, qui réduit la souplesse de l'isolant et son aptitude à l'allongement, ce qui a pour effet de le rendre cassant. Dans le cas des polymères tridimensionnels, la réticulation se traduit par une augmentation de la température de transition vitreuse T_g et du module d'élasticité d'un côté, et par une diminution du taux de gonflement de l'autre côté.

Le vieillissement thermique des polymères peut conduire à la formation de radicaux libres susceptibles de se recombinaison et donc d'augmenter le degré de réticulation du réseau macromoléculaire. [28]

II.2.4. Oxydation surfacique du polymère :

En présence d'oxygène, le polymère subit un phénomène de thermo- oxydation qui s'accompagne généralement d'un changement de couleur en surface. Piccireli explique ce phénomène par la diffusion de l'oxygène de l'air au sein du polymère suivi par des réactions d'oxydation qui conduisent à la formation d'une couche oxydée en surface. [29]

II.2.5. Dépolymérisation :

Des réactions de dépolymérisation peuvent prendre naissance même en l'absence d'oxygène. L'évaporation de produits de scission de plus bas poids moléculaire a une double conséquence, d'une part un rétrécissement du matériau, d'autre part la formation de produits volatiles susceptibles d'être à l'origine de bulles gazeuses, elles même responsables de décharges partielles dans les isolants à haute tension.

La présence d'oxygène lors du vieillissement thermique a un effet bénéfique en permettant une sur- réticulation ou un effet dégradant par oxydation. Ces deux effets peuvent aussi être simultanés tel qu'il est prouvé par Lazari et Chiantore dans leur étude sur les résines acryliques, en observant une perte de masse consécutive à des scissions de chaînes et en même temps une réticulation du réseau. [30]

II.2.6. Conclusion :

La dégradation thermique peut être décomposée en trois stades, une perte de masse initiale et rapide due au départ des produits volatils dont l'eau, suivie d'une prise de poids par diffusion de l'oxygène au sein du polymère. Cet oxygène peut se lier chimiquement au réseau ou être piégé dans le volume. Finalement une perte de masse par rupture des chaînes et départ des produits de dégradation volatils formés. Les effets de la dégradation thermique sont nombreux et varient fortement en fonction du type de polymère et des conditions de vieillissement considérées.

CHAPITRE III :
Méthode expérimentale

Introduction :

Notre méthodologie de travail est divisé en plusieurs étapes, tout d'abord, nous avons étudié le comportement de notre matériau a l'état vierge sous les effets de la vitesse de déformation. La deuxième partie a fait l'objet d'étude de l'influence de la dégradation par vieillissement thermique accéléré sur le comportement mécanique et microstructurale de PMMA, différents essais ont été effectués afin d'évaluer notre matériau: essais de compression, pesée et microdureté.

III.1.Matériau d'étude :

Le matériau utilisé dans notre étude est le Poly Méthacrylate de Méthyle IG840, c'est un thermoplastique amorphe vitreux et transparent de type extrudé sous forme de feuille de 3mm d'épaisseur, fabriqué par DECOPLAST, sa structure chimique est représentée par la figure III.1.

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

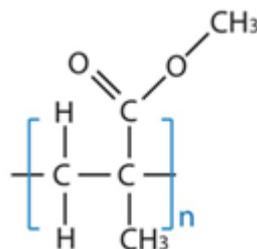


Figure III.1 : structure chimique unitaire du PMMA

III.2.Dispositif de vieillissement thermique :

Pour effectuer un vieillissement thermique accéléré, nous avons utilisé une étuve de type MEMMERT, c'est une enceinte chauffante fonctionnant sous atmosphère contrôlée, donc on peut effectuer des traitements thermiques à température régulée. La température maximale est de l'ordre de 500°C, au-delà on parlera plutôt du four. L'étuve est équipée d'un chauffage électrique et d'un système de ventilation afin de rendre la température d'enceinte la plus homogène possible.

Nous avons déposés les échantillons dans l'étuve, au moment du prélèvement en évite une diminution de température de maintien. Les caractéristiques du traitement sont les suivantes:

- vitesse du chauffage est de l'ordre de $2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$
- maintien des échantillons a 100°C pendant de différentes durées (24h, 72h, 168h, 260h, 288h)
- un refroidissement a air

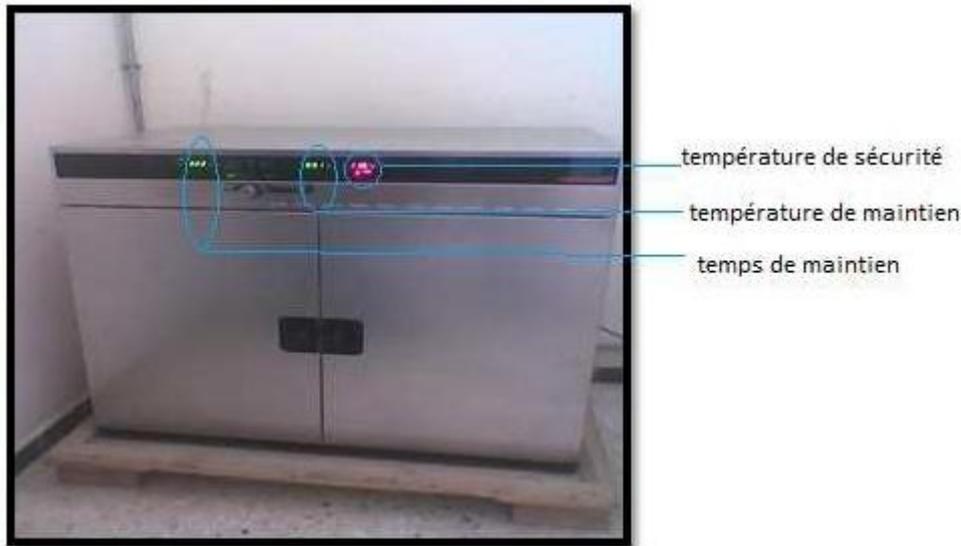


Figure III.2 : Etuve: dispositif du vieillissement thermique

III.2.1.Essai de compression :

L'essai de compression est considéré comme l'un des essais les plus fondamentaux en mécanique, 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 et l'allongement à la rupture, dans le chapitre IV nous présenterons les résultats associés à cette technique expérimentale.

III.2.2.Principe de l'essai de compression :

Il s'agit de solliciter les éprouvettes à un effort de compression uniaxial, allant jusqu'à leur rupture.

Les éprouvettes utilisées sont d'une géométrie bien définie, prélevées dans le sens axial des plaques de 3mm d'épaisseur, leurs formes finales sont obtenues par découpage laser.

L'éprouvette est posée entre deux mors, l'un de ces mors est fixe, l'autre est mobile (sur lequel a été déposée l'éprouvette) relié à un système à vitesse de déplacement imposée ainsi qu'à un système dynamométrique. Une petite quantité de graisse a été appliquée sur la face de l'éprouvette adhérente avec la surface du mors, pour éviter un pic sur la courbe

METHODE EXPERIMENTALE

résultante de la force en fonction du déplacement fournis par la partie informatique de la machine.

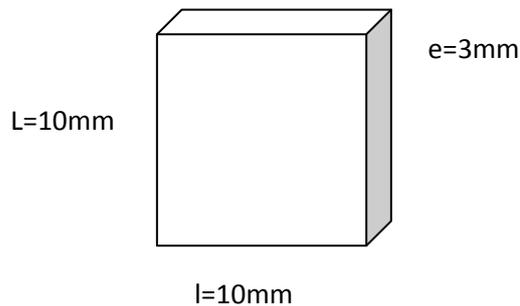


Figure III.3 : Schéma représentant les dimensions de l'éprouvette.

III.3.Découpage LASER:

La machine de découpage laser est de marque RAYJET (figure III.4) Pilotée avec un logiciel de dessin nommé COREL DRAW, la manipulation de ce logiciel est simple, il suffit juste de dessiner les formes des éprouvettes et introduire leurs cotations, ensuite, cette machine découpe les éprouvettes avec une très grande précision, la vérification se fait avec un pied à coulisse et elle est plus que convaincante.



Figure III.4 : Image représentant la machine de découpage LASER

III.4. Courbe contrainte déformation :

III.4.1. Expression contrainte-déformation :

La machine de compression délivre quelques grandeurs; la force $F(t)$ et le déplacement $\delta(t)$ en fonction du temps t , l'obtention des mesures de déformation et de contrainte sont interdites.

Si on suppose des états de contrainte uniformes, ces grandeurs peuvent être calculées à partir des mesures globales de l'éprouvette. Les expressions des composantes nominales et vraies de la déformation et de la contrainte suivant l'axe d'application de la sollicitation sont données par les relations suivantes (les indices n et v correspondent respectivement aux valeurs nominales et vraies).

III.4.1.1. Contrainte nominale :

La contrainte nominale σ_n est obtenue par le rapport de la force F en fonction du temps sur la section initiale de l'éprouvette s_0 :

$$\sigma_n = \frac{F(t)}{s_0} \quad (5)$$

III.4.1.2. Déformation nominale :

La déformation nominale ε_n est donnée par le rapport de l'allongement Δl de l'éprouvette par la hauteur initiale de l'éprouvette l_0 . Pour l'essai de compression cette déformation est donnée par :

$$\varepsilon_n(t) = \frac{\Delta l(t)}{l_0} = \frac{l_0 - l(t)}{l_0} \quad (6)$$

III.4.1.3. Contrainte vraie :

La contrainte vraie est définie par la ratio de la force F par la section transversale instantanée au cours de l'essai.

$$\sigma_v = \frac{F(t)}{S(t)} \quad (7)$$

En faisant l'hypothèse de déformation à volume constant (plasticité), la contrainte vraie peut être reliée à la contrainte nominale par la relation suivante :

$$sl = s_0 l_0 \quad (8)$$

$$\sigma_v = \frac{F}{S} = \frac{F}{s_0} \frac{l}{l_0} = \sigma_n (1 - \varepsilon_n) \quad (9)$$

III.4.1.4. Déformation vraie :

La déformation vraie est définie par la somme de toutes les déformations nominales instantanées :

$$\varepsilon_v = \int d\varepsilon_n = \int \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} \quad (10)$$

La déformation vraie peut également être déterminée à partir de la déformation nominale:

$$\varepsilon_v = \ln (1 + \varepsilon_n) \quad (11)$$

Pour résumer, la contrainte vraie et la déformation vraie peuvent être exprimées en fonction de la contrainte et de la déformation nominales via les relations suivantes :

$$\begin{cases} \sigma_v = \sigma_n (1 - \varepsilon_n) \\ \varepsilon_v = \ln (1 + \varepsilon_n) \end{cases} \quad (12)$$

A partir du déplacement $\delta(t)$ et de la force $F(t)$ qui sont les résultats obtenus au cours de l'essai de compression, nous pouvons calculer la contrainte vraie et la déformation vraie avec lesquelles nous obtiendrons la réponse mécanique de notre matériau (PMMA).

III.5. Machine de compression :

Les essais de compression ont été réalisés par la machine hydraulique universelle de type IBERTEST mode UIB.100/W, les bords d'essais UIB sont équipés de deux plateaux :

- plateau supérieur, logé en siège sphérique et tenu par un bouton qui fixe l'ensemble.

- plateau inférieur qui repose la base de cadre mobile.



Figure III.5 : dispositif de la machine IBERTEST.

La machine est caractérisée par une vitesse de chargement qui varie allant jusqu'à 200 mm/mn et une capacité de 100 kN. Elle est pilotée par un ordinateur en temps réel qui permet l'acquisition des données et leurs traitements rapides à l'aide d'un logiciel.

III.6. Microdureté :

La dureté est une caractéristique mécanique quantifie la résistance d'un matériau à la pénétration sous une charge F , elle est fonction de la déformation élastique et plastique, les forces de frottements sur la surface du matériau, la force appliquée ainsi que la géométrie du pénétrateur.

Il existe plusieurs types de test de dureté, citant BRINELL, VICKERS ET KNOOP.

Ces contrôle ne font intervenir ni mouvement, ni de choc pour la mesure, ils sont donc statique.

La réalisation de mesure de dureté exige certaines précautions, et cela, quelque soit la méthode d'essai choisit;

- opérer sur une surface plane et polie
- la charge doit être appliquée perpendiculairement à la surface et sans choc

III.6.1. Le microduromètre :

Le microduromètre utilisé est de marque ZWICK/ROELL Indentec (figure III.5). Il a une capacité de chargement maximal de 1Kgf fonction de durée de chargement allant jusqu'à 60s ainsi qu'un zoom optique X100. Équipé de deux curseurs manuelles mesurant le diamètre de l'empreinte laissée par le pénétrateur sur la surface du matériau, et un logiciel qui calcule et donne directement la dureté de ce matériau, la relation utilisée par ce logiciel est la suivante:

$$Dureté = \frac{cste \times F}{d^2} \quad (13)$$

Dureté : dureté Knoop en HK

Cste : constante propre au microduromètre

F : force appliquée sur la surface du matériau en Kgf

D : diamètre de l'empreinte laissée par le pénétrateur en μm

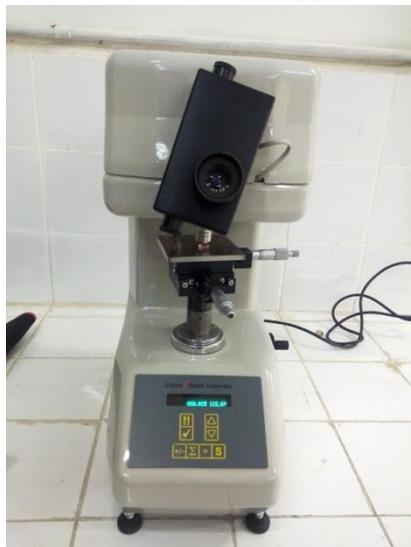


Figure III.6 : Microduromètre.

Le microduromètre est constitué de :

- d'un bâti rigide muni d'une base mobile qui permet de centrer l'éprouvette;
- d'une partie microscope pour voir l'empreinte laissée par le pénétrateur qui exerce l'effort à l'aide d'un moteur électrique;
- d'un écran et d'un pavé digital qui permettent d'entrer les paramètres relatifs à l'essai et de lire les résultats;

III.6.2. Condition expérimentale :

Les essais de dureté ont été réalisés à température ambiante (298K), sur des éprouvettes plates, avec une force de chargement constante $F=25\text{gf}$ (soit 0,025 kgf) appliquée pendant 20s.

Les dimensions des éprouvettes sont 10 mm de longueur, 10 mm de largeur et 3 mm d'épaisseur.

III.6.3. Principe de l'essai :

L'essai consiste, en premier lieu, à soumettre une éprouvette à un effort de compression uni axiale, à l'aide d'un pénétrateur (de forme pyramidale, pour les essais Knoop) pendant en certains temps, puis il faut déplacer les curseurs afin de mesurer le diamètre de l'empreinte qui nous donnera par la suite, la valeur de la dureté.

La figure III.6 suivante montre l'empreinte laissée par le pénétrateur sur l'échantillon afin de déterminer la dureté de notre matériau.

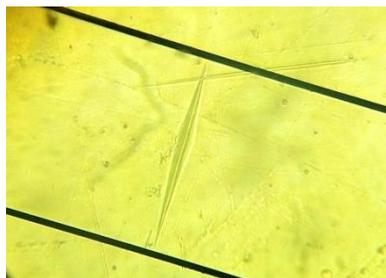


Figure III.7 : Empreinte du pénétrateur sur l'éprouvette.

III.7. Méthode à facteur d'accélération :

C'est une approche avec laquelle nous pouvons calculer la température de vieillissement de notre matériau d'une façon à ce que ça sera accéléré, autrement dit un temps de vieillissement très inférieur au vieillissement naturel.

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

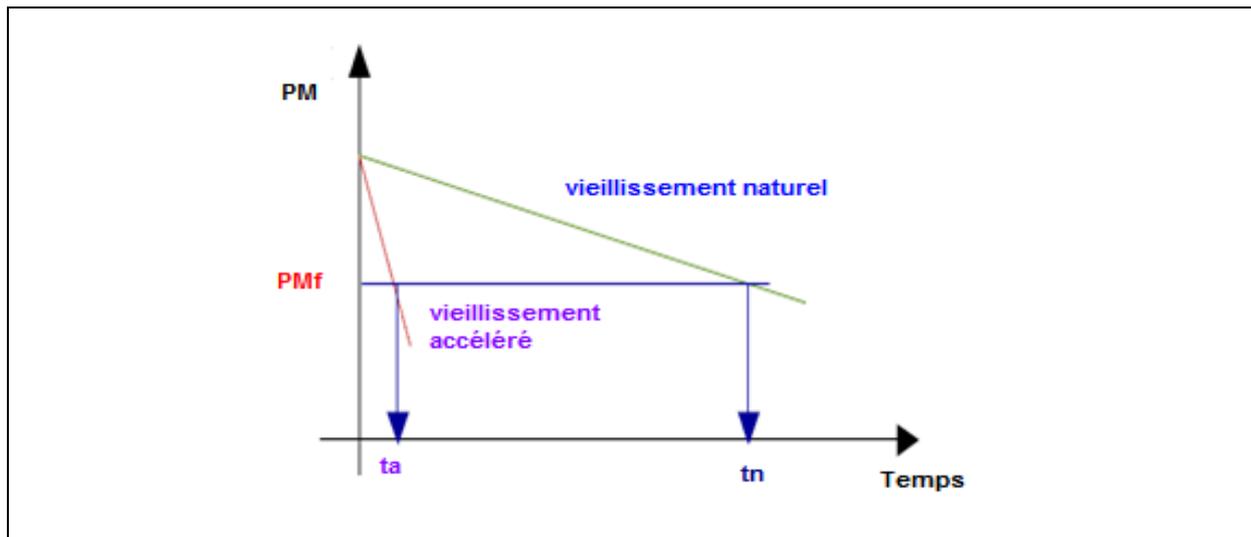


Figure III.8 : Principe de la prédiction de la durée de vie par une méthode à facteur d'accélération

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

$$t_n = F_A \cdot t_a \quad (14)$$

t_n : Temps de vieillissement naturel.

t_a : Temps de vieillissement accéléré.

F_A : Facteur d'accélération.

CHAPITRE IV :
Résultats et discussion

IV. Résultats et discussions :

IV.1. Méthodologie :

Tout d'abord, nous réalisons des essais de compression sur des éprouvettes vierge afin d'évaluer leurs comportement mécanique sous l'effet de plusieurs vitesses de déformation, ainsi que des essais de microdureté et de pesée pour les comparer avec des éprouvettes vieillis.

Ensuite, nous allons exposé les éprouvettes a une température constante soit 100°C pendant un intervalle de temps de 288 heures (soit douze jours de vieillissement), celles-ci seront retirées a des intervalles de temps différents (24h, 92h, 188h, 260h, 288h) pendant lesquelles nous allons réaliser des essais de compression, microdureté, ainsi que la pesée afin d'évaluer le comportement mécanique de notre matériau.

IV.2. Comportement du poly méthacrylate de méthyle à l'état vierge :

La figure suivante a été déduite par un essais de compression, le résultat de cette essais nous permis de mettre en évidence la particularité de la réponse du PMMA à un chargement uniaxial statique, le domaine plastique comporte différentes régions I,II et III :

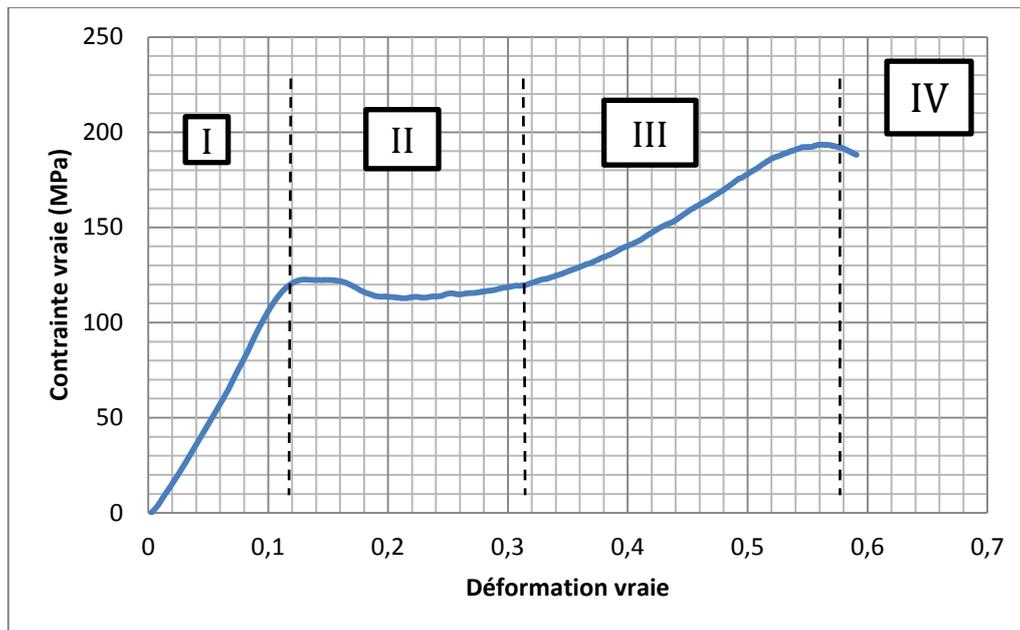


Figure IV.1 : Essais de compression du PMMA à l'état vierge avec une vitesse de 2mm/mn

I représente le premier palier, caractérisé par un comportement viscoélastique non linéaire réversible, causé certainement par la rotation des intermoléculaire, qui se termine ensuite par un crochet d'écoulement.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

II correspond au palier plastique, il est caractérisé par une augmentation progressive de la déformation d'une manière irréversible pour une contrainte quasiment constante.

III correspond à la zone du durcissement.

IV correspond à la zone de début de la rupture.

IV.3. Sensibilité du PMMA à la vitesse de chargement :

Nous avons réalisé des essais de compression à différentes vitesses de déformation afin de déterminer le comportement et la sensibilité du PMMA à ces changements de vitesses, en traçant sur un même graphe les différentes courbes obtenues pour trois vitesses de déformation soit 2, 20, et 50 mm/mn.

Le figure IV.2 montre la superposition des courbes contrainte vraie-déformation vraie obtenues :

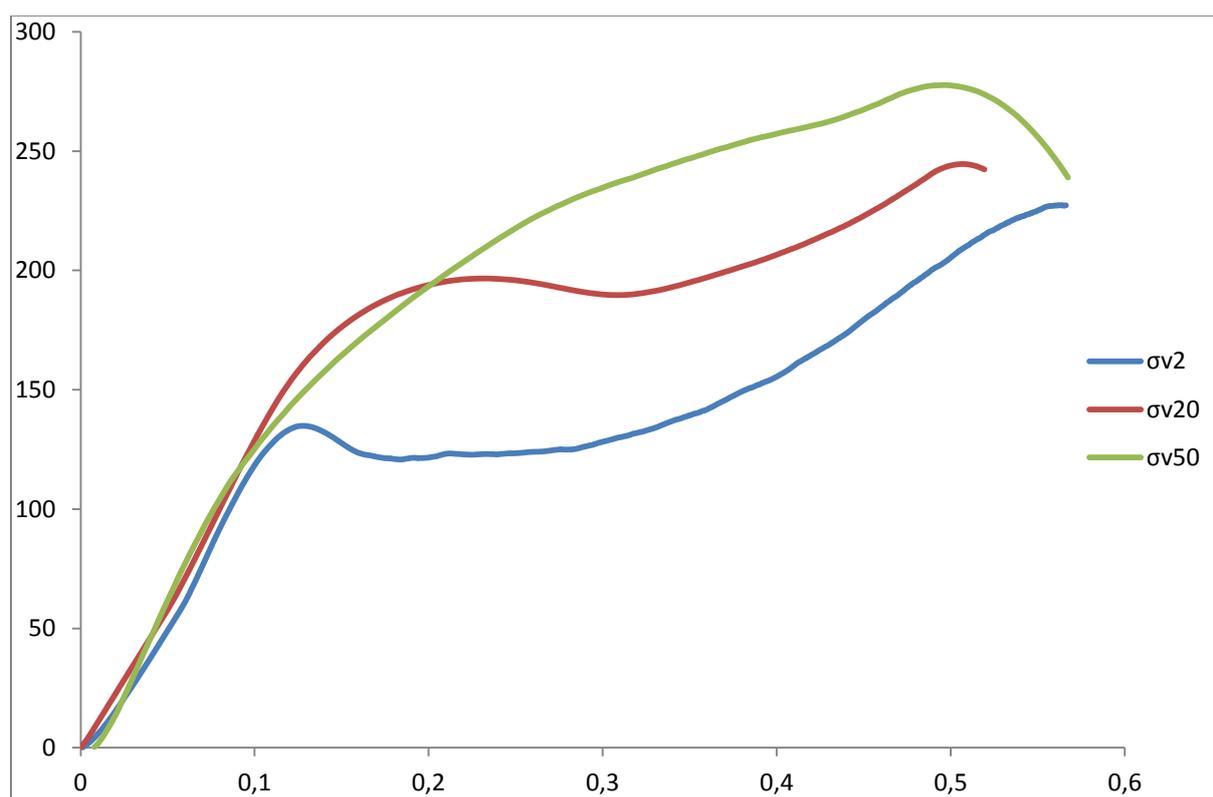


Figure IV.2 : Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformation.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Il est bien évident que plusieurs paramètres peuvent être relevés, prenant le module de Young, il peut être déterminé en calculant la pente de la droite qui se trouve dans la première zone, qui est une zone élastique réversible comme nous l'avons mentionné auparavant.

aussi faut il remarquer les valeurs de la limite d'élasticité et la limite à la rupture qui sont des paramètres essentiels dans l'analyse du comportement mécanique d'un matériau.

La figure IV.3 montre l'évolution du module de Young proportionnellement à la vitesse de déformation :

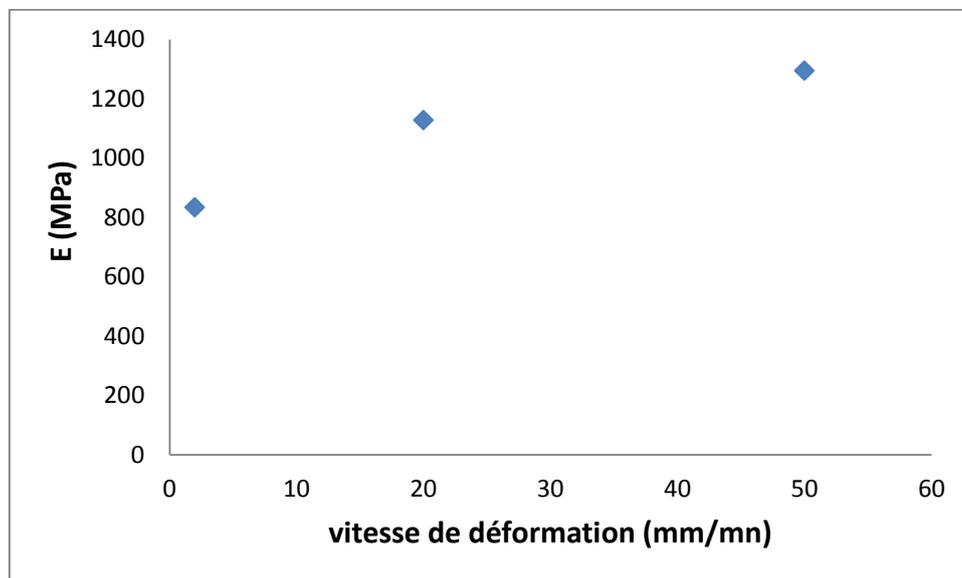


Figure IV.3 : Courbe module de Young en fonction des vitesses de déformation

Nous constatons que le module de Young est sensible au changement de la vitesse de déformation, son influence est du fait qu'à chaque fois que la vitesse de déformation augmente le module de Young augmente aussi.

ainsi cette augmentation est expliquée par une rigidité du matériau face à cette charge, en effet, l'augmentation de la vitesse de chargement implique l'augmentation de la pente d'érouissage, ce qui rend le comportement de notre matériau plus dur donc plus fragile.

Figure IV.4 montre l'évolution de la limite élastique en fonction de la vitesses de déformation

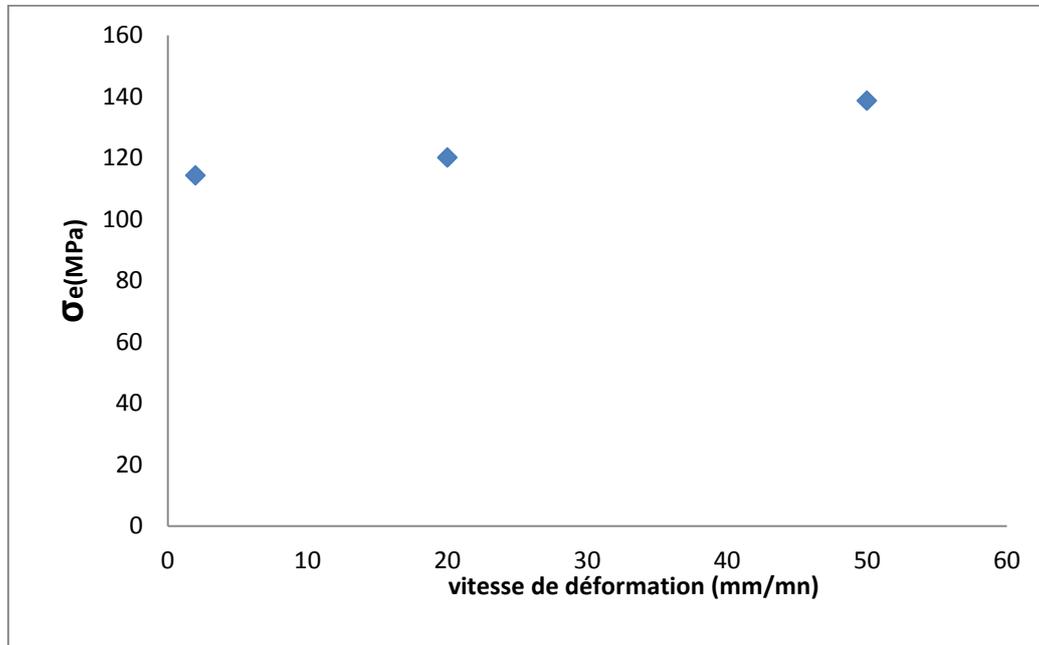
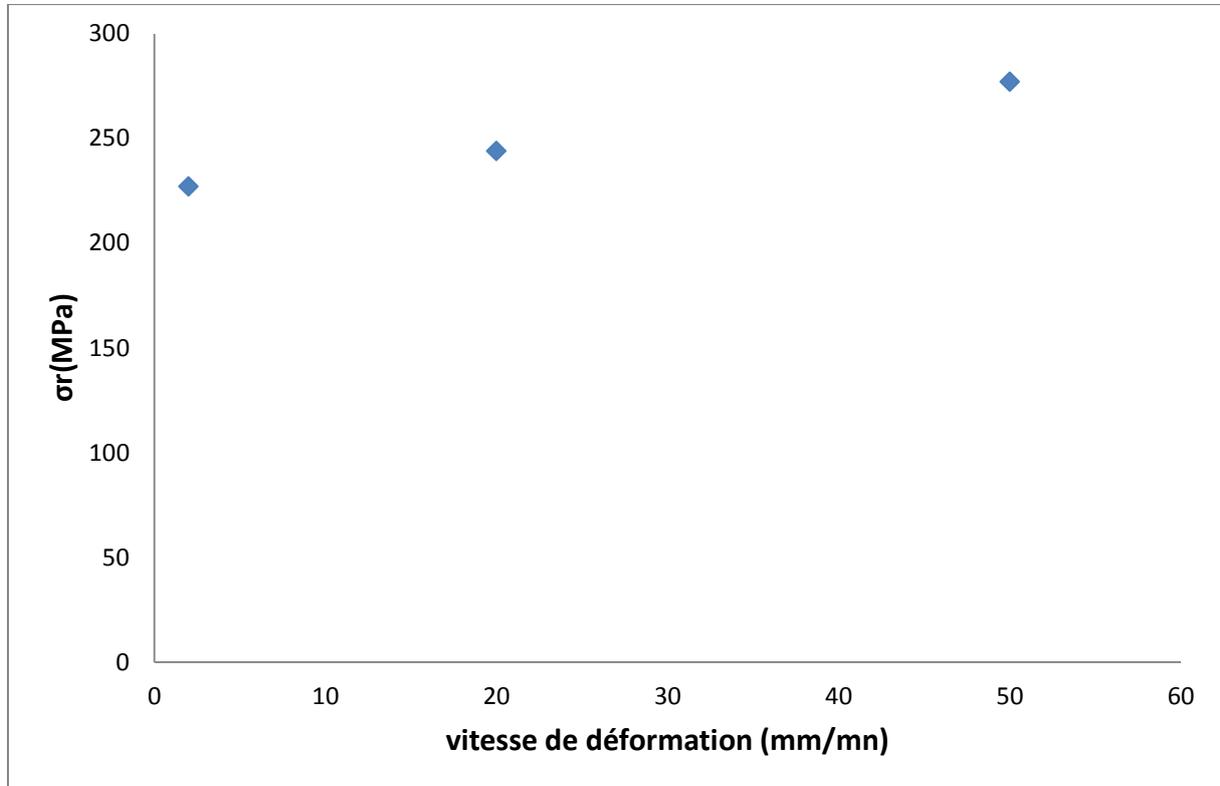


Figure IV.4 : Limite d'élasticité en fonction des différentes vitesses de déformation.

l'augmentation de la vitesse de déformation entraîne automatiquement l'augmentation de la limite élastique, cette augmentation est expliquée par le réarrangement de la structure du polymère, avant cette limite, les chaînes soumises aux sollicitations subissent des déformations réversibles, autrement dit, à faibles vitesses, les chaînes trouvent le temps pour se réorganiser.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure IV.5 montre l'évolution de la limite à la rupture en fonction de la vitesse de déformation.



La figure IV.5 : Courbe limite à la rupture-vitesse de déformation.

nous observons l'augmentation de la limite à la rupture à chaque augmentation de la vitesse de déformation, cela est proportionnelle à la croissance de la limite élastique, dans ce cas là, en pourra déduire que la cause de l'augmentation de la limite à la rupture est du même fait causé à la limite élastique.

IV.4. Comportement du Poly Méthacrylate de Méthyle après vieillissement thermique accéléré :

IV.4.1. Essai de compression :

Des essais de compression ont été réalisés à une vitesse de déformation qui vaut 2mm/mn à une température ambiante soit de 25°C à chaque échantillon à des intervalles différents allant de l'état vierge jusqu'à l'état vieilli de 288 heures d'exposition à 100°C (24h, 92h, 188h, 260h, 288h).

la figure IV.6 montre l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie tout le long du vieillissement thermique;

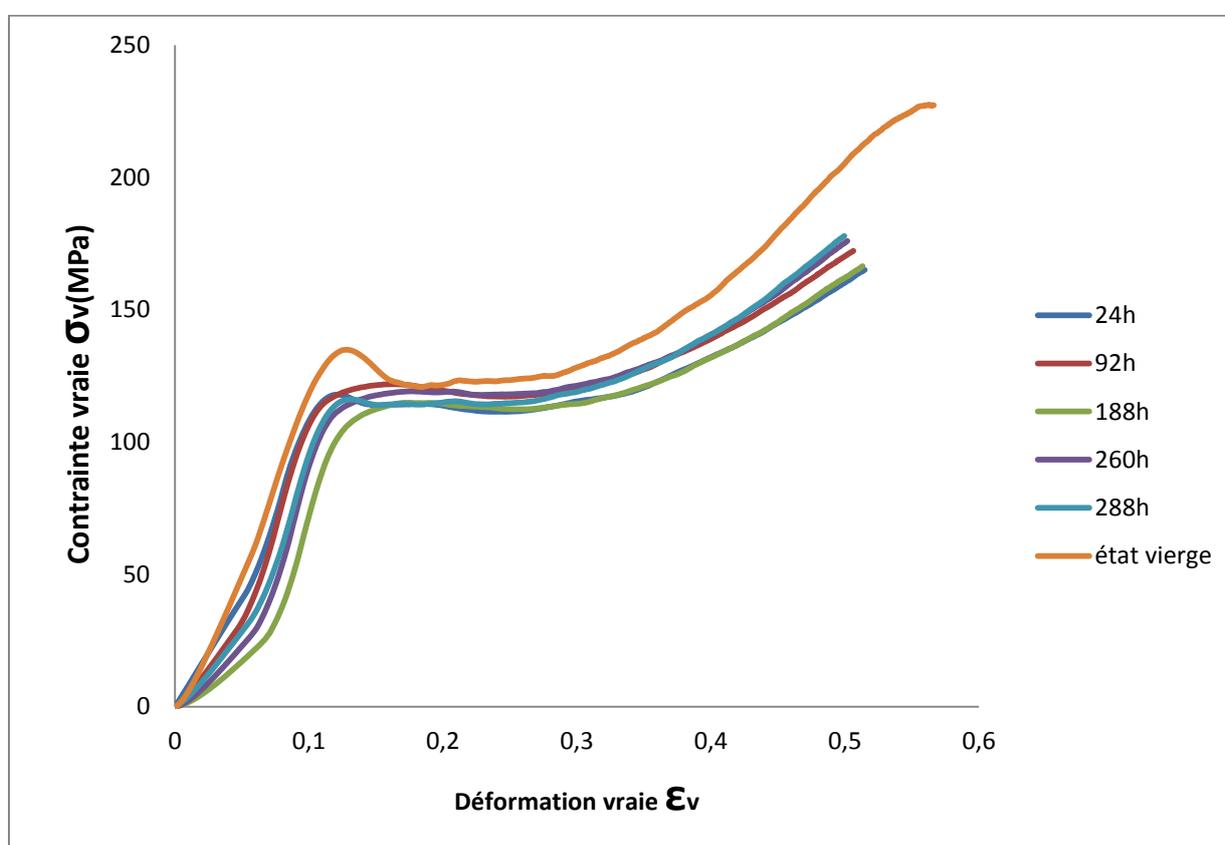


Figure IV.6 : courbes contrainte vraie-déformation vraie pour différents temps de vieillissement.

La figure représentée ci-dessus indique que le vieillissement thermique a marqué un effet sur la réponse de notre matériau, nous constatons ainsi une chute des propriétés mécaniques dont la limite élastique, limite à la rupture et le module de Young au fur et à mesure que le temps d'exposition augmente à une température constante soit 100°C.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

la figure IV.7 montre l'évolution du module de Young proportionnellement au temps de vieillissement thermique.

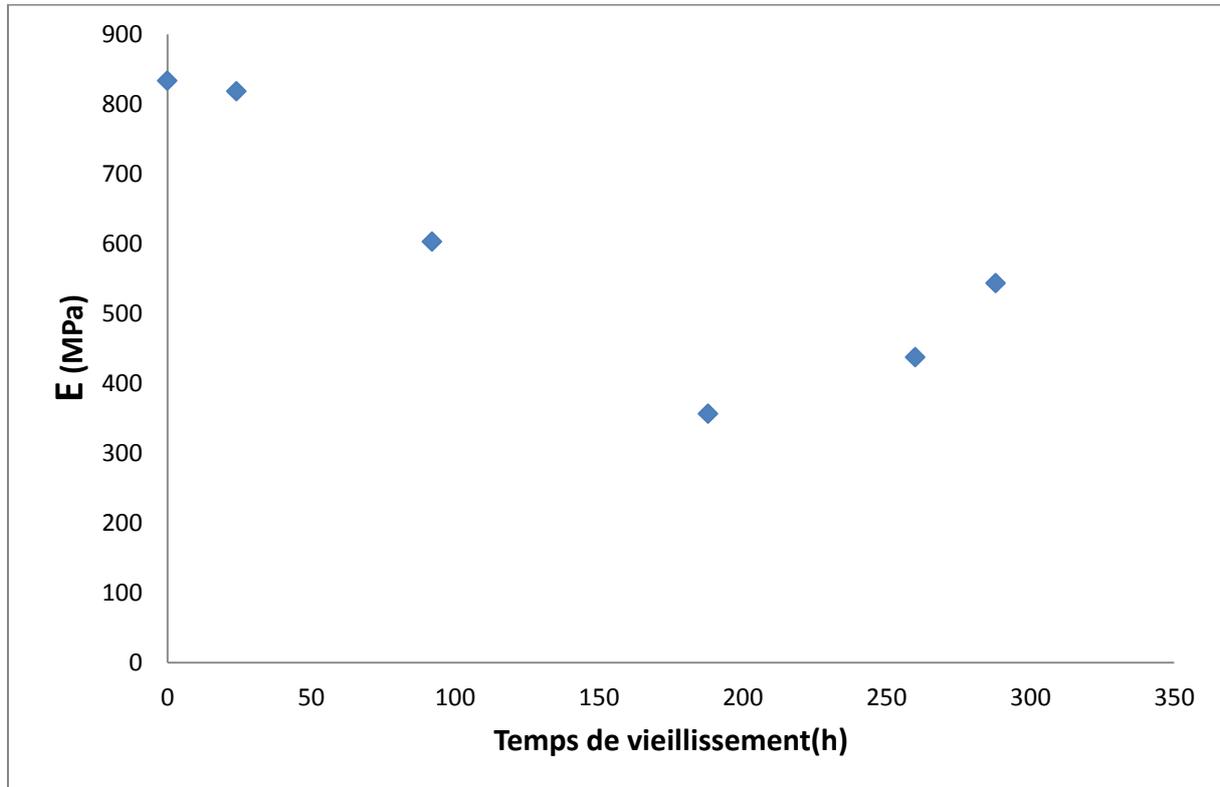


Figure IV.7 : Module de Young en fonction du temps de vieillissement

tout d'abord, nous remarquons une diminution du module de Young de l'état vierge jusqu'à l'état vieilli à 188h, ce qui est logique en vu des principes de dégradation thermique des polymères, ensuite, une légère augmentation de cette constante apparait après 188h allant jusqu'à 288h de vieillissement, **ce phénomène inexpliqué reste ouvert au divers constations et critiques.**

RESULTATS ET DISCUSSIONS

la figure IV.8 montre l'évolution de la limite élastique proportionnellement au temps d'exposition à 100°C

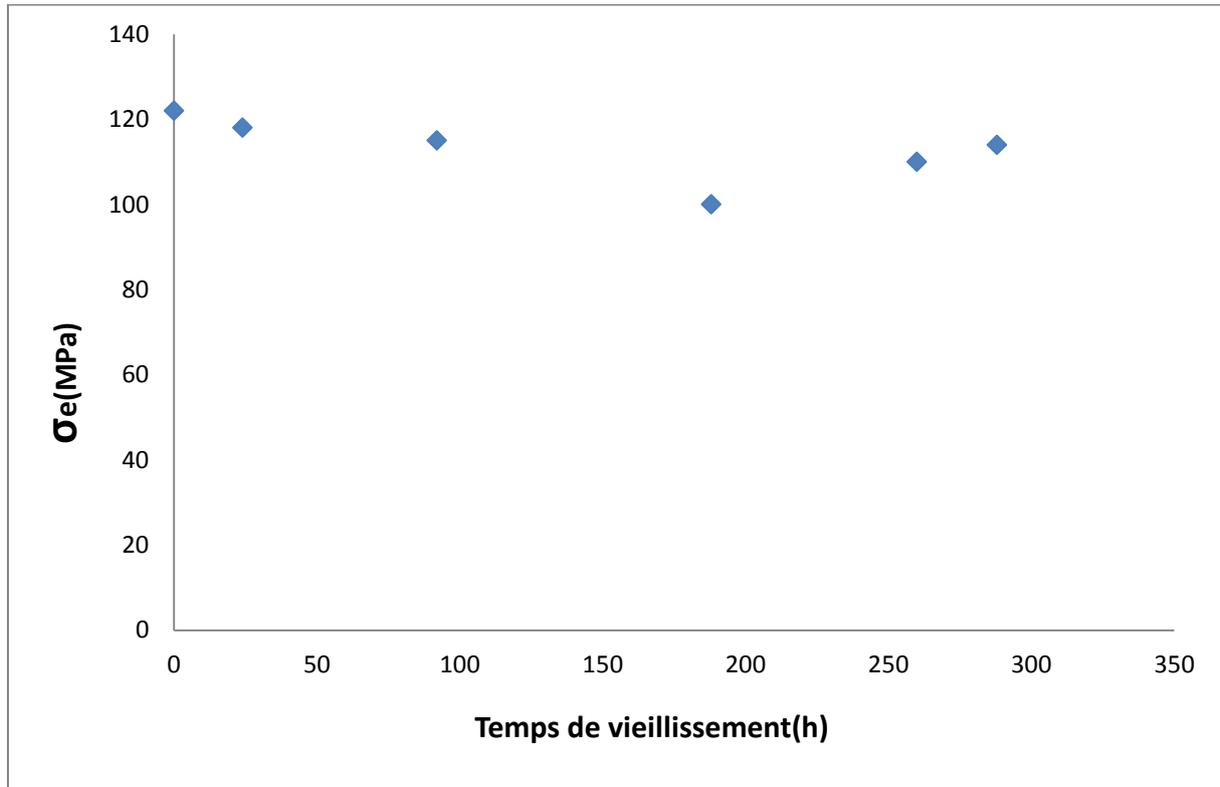


Figure IV.8 : limite élastique en fonction du temps de vieillissement.

Une diminution de la limite élastique est remarquée de 0 à 188 heures du vieillissement, une augmentation est apparue de 188 à 288 heures comme un phénomène physique influençant sur le module de Young de la même manière vu précédemment.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

la figure IV.9 montre l'évolution de la limite à la rupture en fonction du temps de vieillissement

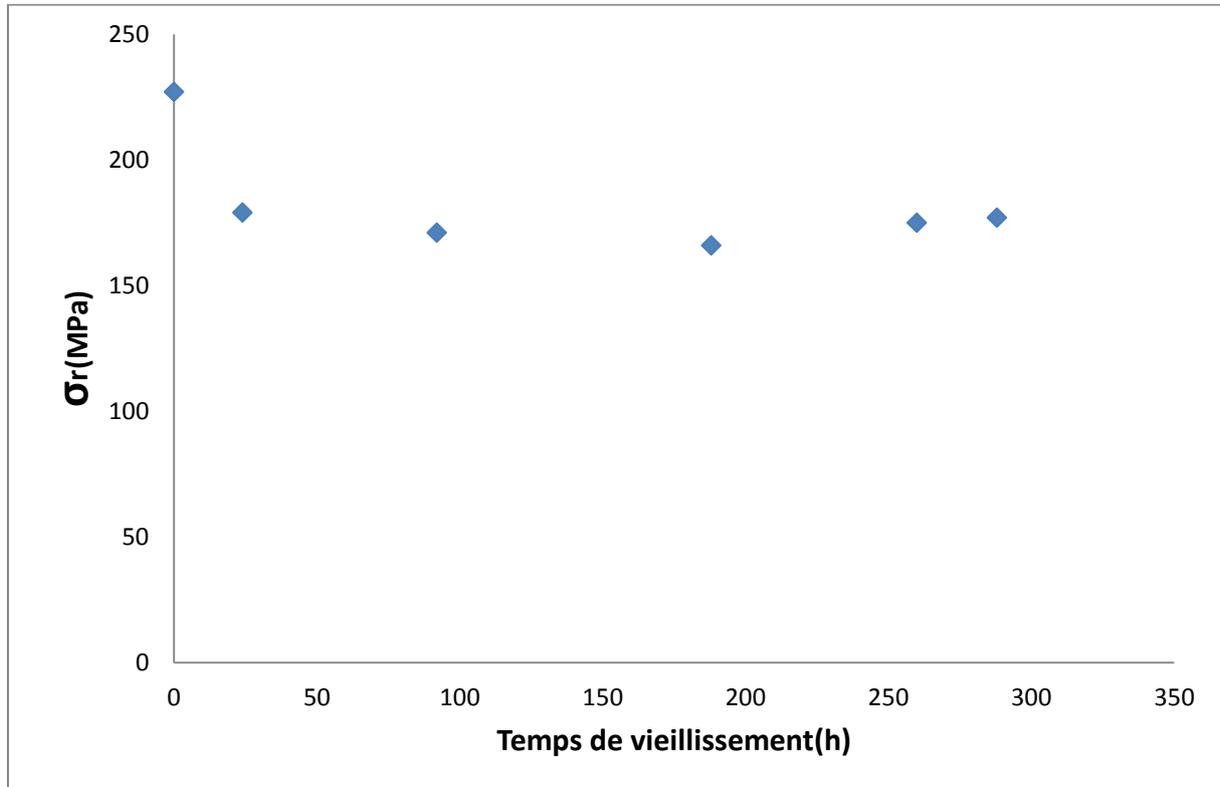


Figure IV.9 : limite rupture-temps de vieillissement.

la limite à la rupture représente le même changement que le module de Young et la limite élastique, diminution de 0 à 188 heures et augmentation au delà de 188 heures jusqu'à 288 heures.

IV.4.2. Essai de microdureté :

Des essais de microdureté de type KNOOP (propre aux polymères) ont été effectués utilisant une charge de 25gf pendant une durée de 20 secondes sur nos échantillons avant et après vieillissement thermique accéléré.

rappelons que cette charge est statique et différents essais ont été appliqués sur un seul prélèvement afin de confirmer les résultats obtenus.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure IV.10 montre la variation de la microdureté à l'état vierge et après vieillissement thermique accéléré.

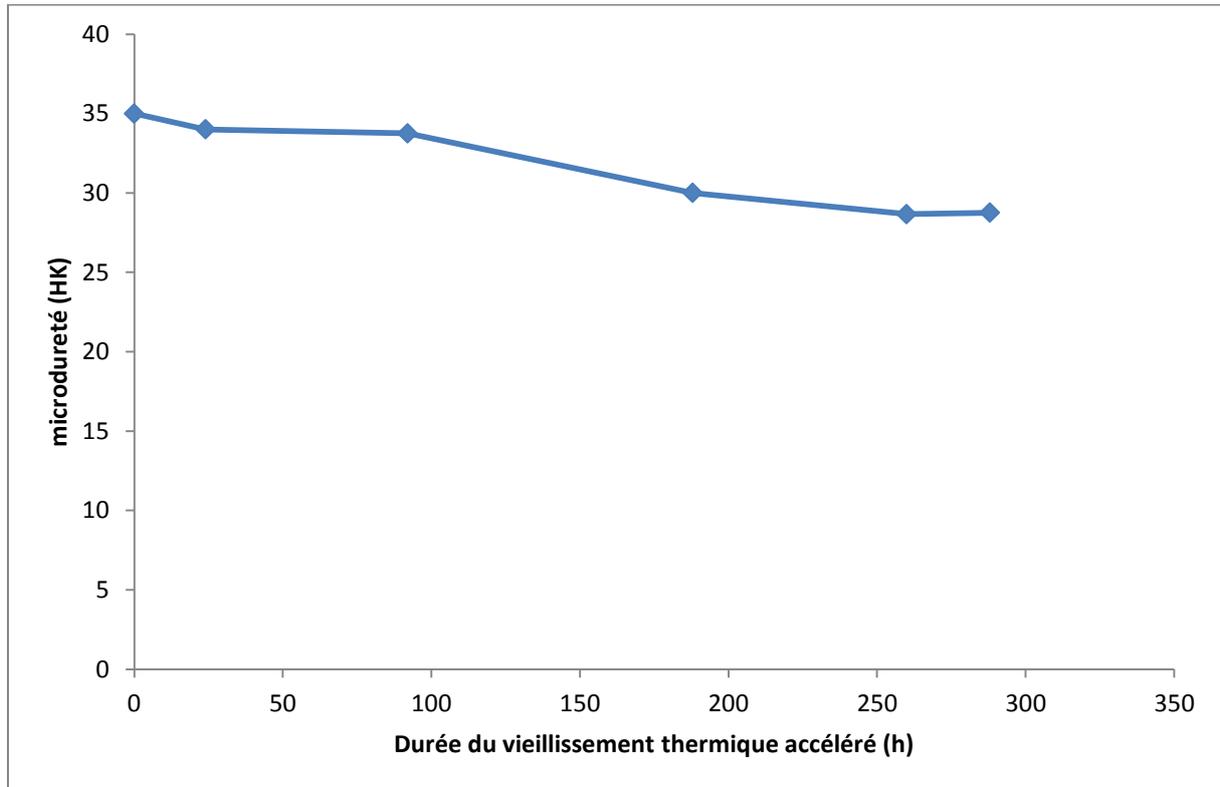


Figure IV.10: microdureté-durée de vieillissement accéléré.

Nous observons une diminution de la microdureté d'ordre d'environ 18% (de 35 à 28,75) après 288 heures de vieillissement. cette diminution est certainement dû à des coupures statistiques des chaînes provoquée par le vieillissement.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.4.3. Mesure de perte de masse :

Afin d'évaluer les pertes de masse de notre matériau, nous avons effectué des essais de pesée sur nos échantillons à l'état vierge et pendant les différentes périodes de vieillissement.

La figure IV.11 montre un graphe représentant une perte de masse en fonction de la durée du vieillissement.

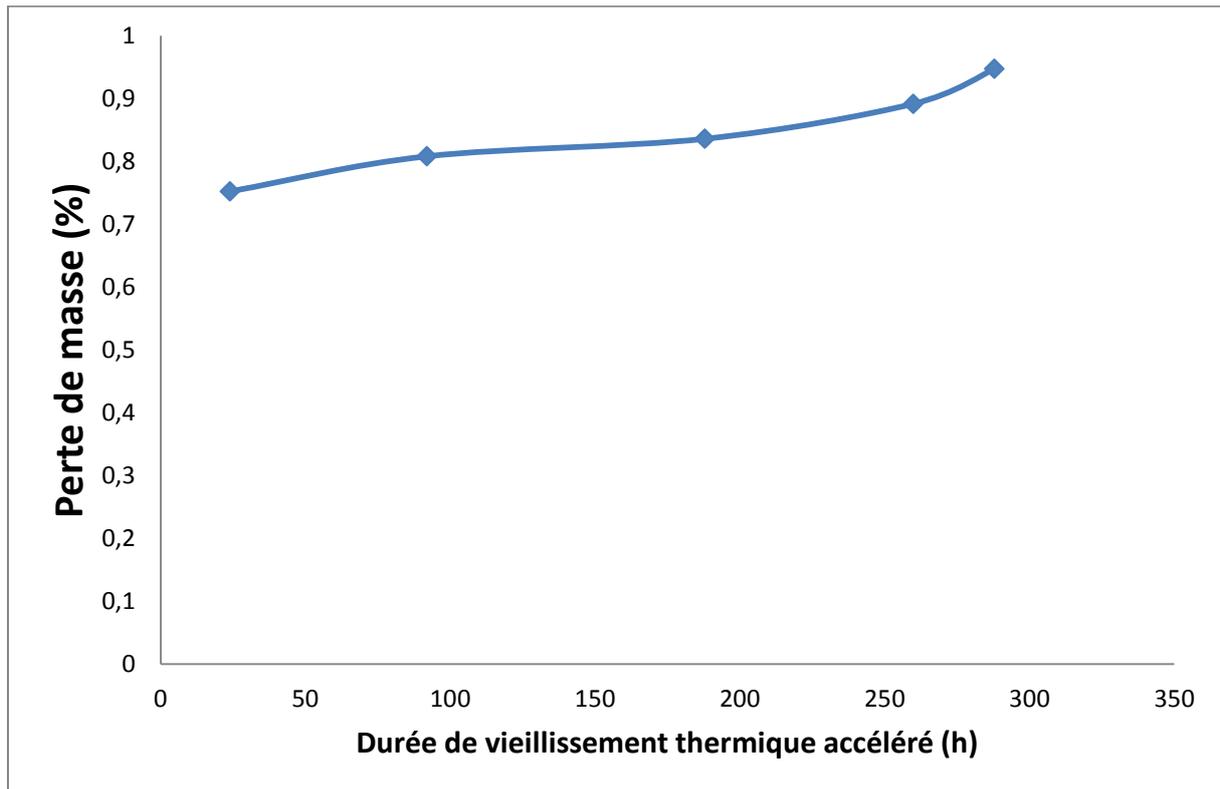


Figure IV.11 : Perte de masse proportionnellement à la durée de vieillissement thermique accéléré.

Une chute de masse a été observée après vieillissement thermique. cela est dû au coupure des liaisons covalentes et libération des molécules monomères à un état gazeux (autrement dit dépolymérisation des macromolécules).

IV.5. Conclusion :

Dans le premier point dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur le comportement mécanique du PMMA à l'état vierge, les résultats associés nous procurent différentes caractéristiques mécaniques dont nous pouvons conclure. Le module de Young, la contrainte limite élastique et la contrainte limite à la rupture sont des paramètres déduits par les essais de compression uniaxial a température ambiante, les résultats y sont représentés.

toutefois, nous observons l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement de notre matériau, l'élévation de ce dernier entraîne avec lui l'augmentation du module de Young ainsi que les deux contraintes limites, élastique et rupture.

dans Le deuxième point, nous avons caractérisés les effets du vieillissement thermique accéléré sur le comportement mécanique du polyméthacrylate de méthyle, des essais de compression, de microdureté et de pesée ont été effectuer. Les résultats montrent que le vieillissement thermique accéléré a une température constante soit de valeur de 100°C pour des durée de maintien allant jusqu'à 288 heures (24h, 92h, 188h, 260h,288h) à une influence sur le comportement mécanique, physique et chimique du PMMA, en effet nous constatons une évolution de plusieurs paramètres dont le module de Young, la limite élastique, la limite à la rupture et de microdureté. apparition des pertes de masse de notre matériau qui mettent en évidence l'influence du vieillissement sur ses propriétés physique.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

à l'ère de l'industrialisation intensive des polymères on trouve que le PMMA est l'une des synthèses les plus importantes. initialement, dans ce travail, nous avons mis l'accent sur les différents caractères rendant son utilisation aussi massive comme sa transparence et le fait qu'il soit complètement amorphe. nous avons parlé aussi de ses faiblesses, ses défauts et plus particulièrement, le vieillissement thermique qui est l'un des principaux facteurs à l'origine de la dégradation des polymères.

dans notre étude, nous avons caractérisé le comportement du PMMA pour différentes vitesses de déformation. cette caractérisation a été le fruit des essais de compression uniaxial approuvant ainsi une évolution des propriétés intrinsèques de notre matériau en fonction des vitesses de déformation.

Nous nous sommes intéressé aux comportements mécanique du Poly Méthacrylate de Méthyle (PMMA) à l'état vierge et après vieillissement thermique accéléré. des essais de compression uniaxial, de microdureté et de pesée ont été effectuées sur les éprouvettes vierges et vieilles. les données récoltées, nous ont permis de dresser des graphes pour évaluer ainsi le comportement de notre matériau.

Le vieillissement thermique du PMMA a affectées plusieurs propriétés mécanique du matériau dont le module de Young, les deux contrainte limite (élastique et rupture), la microdureté et perte de masse, cela est dû au changement microstructurale (effet de coupure statistique des chaînes).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Deterre R., Froyer G. : Introduction aux matériaux et polymères. Technique et documentations, 1997, Paris
- [2] "structures moléculaires et morphologie des polymères" technique de l'ingénieur AM 3042
- [3] G. Champetier et L. Monnerie, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson, Paris (1969)
- [4] G.W. Ehrenstein et F. Montagne, *Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications*, Hermès, Paris (2000)
- [5] G. Champetier, « synthèse des macromolécules », Encyclopédie Universalis, corpus 11, 428.
- [6] G. Odian, «*La polymérisation. Principes et applications*», traduction française par E. Franta, Polytechnica, Paris (1994)
- [7] C. Oudet, «*Polymères-Structures et Propriétés-Introduction*», Masson, Paris (1994)
- [8] J. Rault, «*Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins*», Cépaduès Editions, Toulouse (2002)
- [9] P. Rempp et E.W. Merrill, «*Polymer synthesis*», Hüthig & Wepf Verlag, Bâle (1986)
- [10] R.Harry, A.Cock, F.W.Lampes, J.E.Marck, «Contemporary polymer chemistry : chap1- Synthesis and reactions of polymers-Ionic and coordination polymerization», Ed Pearson education, 2003.
- [11] Gottfried,W.Ehrenstein, F.Montagne, «Matériaux polymères : Structure, propriétés et application», Ed Hermes Science, 2000.
- [12] P.Frajman, J.M.Urbain, «Chimie organique et polymères», Ed Nathan, 2007, pp 37,390-396.
- [13] J.L.Halary, F.Lauprêtre « De la macromolécule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaînes », Ed Belin,2007.
- [14] J.P.Mercier, E.Marechal, «Chimie des polymères 13-chimie des polymères : Synthèse réaction de dégradation»,1ère édition, Presse polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [15] M.Biron, «Elastomères thermoplastiques », Techniques de l'ingénieur, 2000, vol AM3400.
- [16] M.Fontanille, J.P.Vairon, «Polymérisation»,Techniques de l'ingénieur, 1994, vol A3040, 4-6.

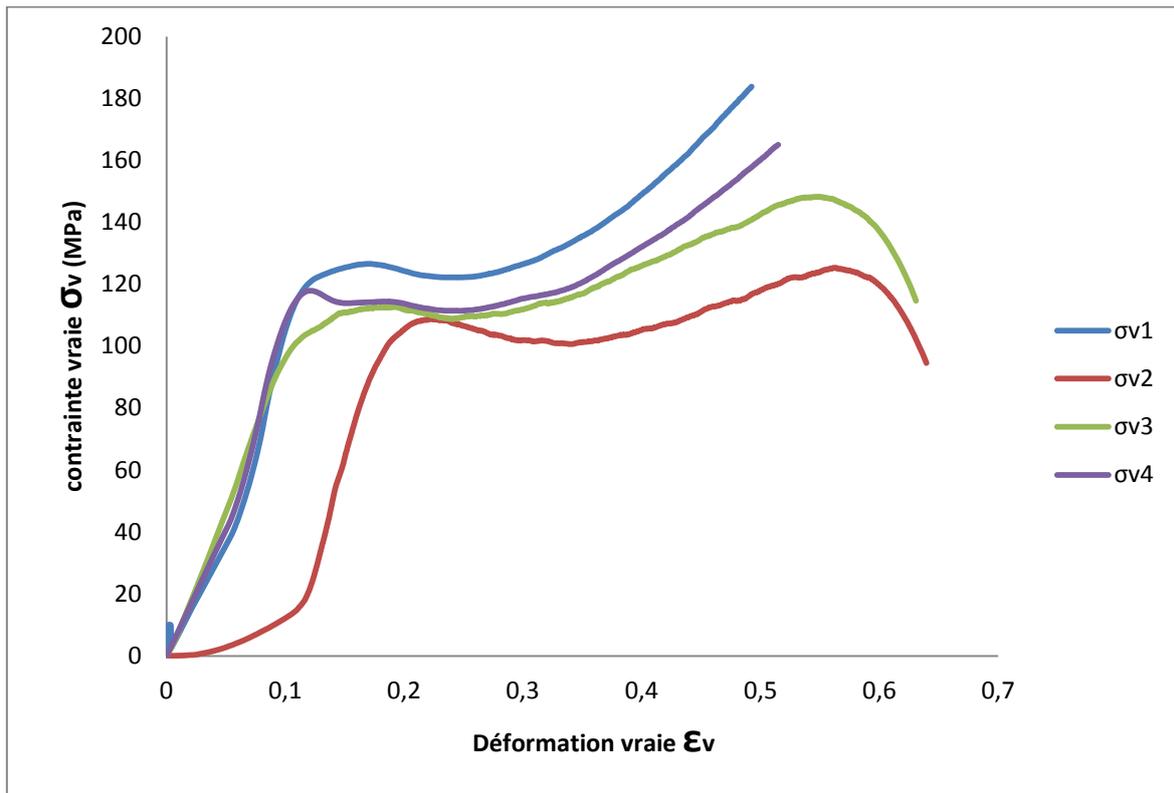
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [17] C.Chassanieux, H.Lefebvre, S.Pascual, «Indispensable en polymère», Ed Bréal, 2008, pp 42-44,111.
- [18] J.P. Mercier et E. Maréchal, *Traité des Matériaux, vol. 13, Chimie des Polymères*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1993)
- [19]"Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [20] "contribution à l'histoire industrielle des polymères" jean marie michel.
- [21] J. Richton. modeling and validation of the finite strain response of amorphous polymers for a wide range of temperature and strain rate. Ph. D dissertation, université Louis Pasteur Strasbourg I. 2005
- [22] O.w. Webster, D.Y. Sogah, *comprehension polymers science*, 1989.
- [23] Jacques VERDU "Vieillissement physique des plastiques" technique de l'ingénieur A3150
- [24] Jacques VERDU "Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux" technique de l'ingénieur AM3151
- [25] Jacques VERDU "Différents types de vieillissement chimique des plastiques" technique de l'ingénieur AM3152
- [26] D. W. Van Krevelen « Properties of polymers: their correlation with chemical structure», Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [27] J. Verdu , « Matériaux polymères, relations, structure-propriétés », cours ENSAM, Paris, 1992
- [28] J.C. Patterson- Jones, «The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine cured glycidyl ether type epoxy resins». J . Appl. Poly. Sci, 19, pp. 1539-1547, 1975.
- [29] T.K.Tsotsis, «Thermo-oxydative ageing of composite materials». J. Comp. Mat, 29 (3), pp. 410-422, 1995.
- [30] M. Nedjar, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension », Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,1991.

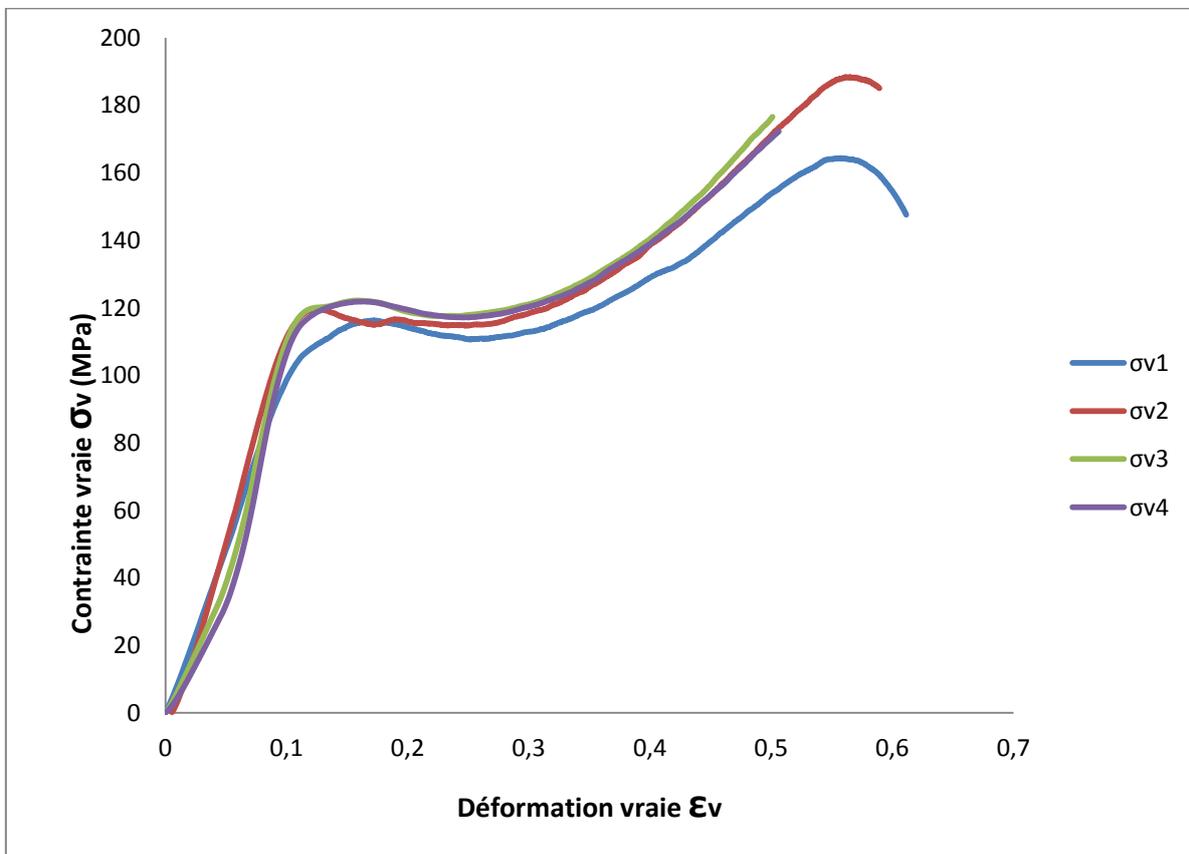
Annexe

ANNEXE

Superposition des graphes pour 24h de vieillissement :

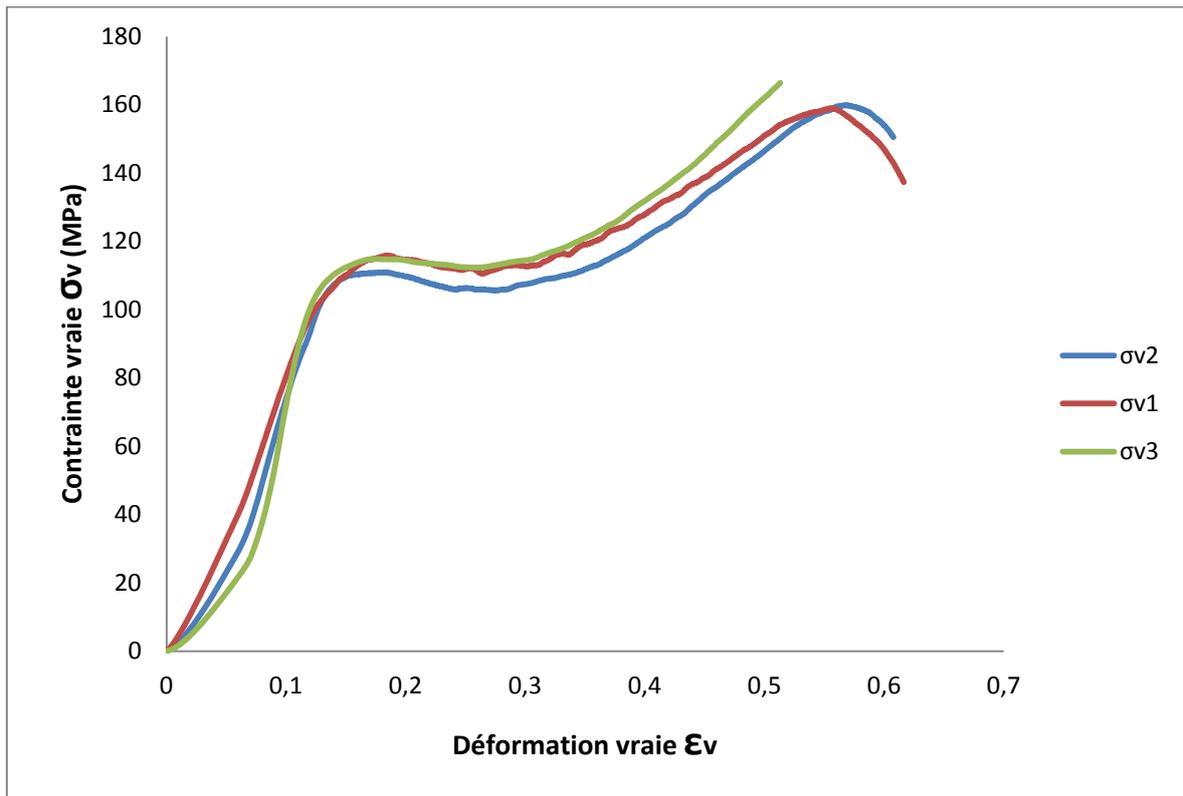


Superposition des graphes pour 92h de vieillissement :

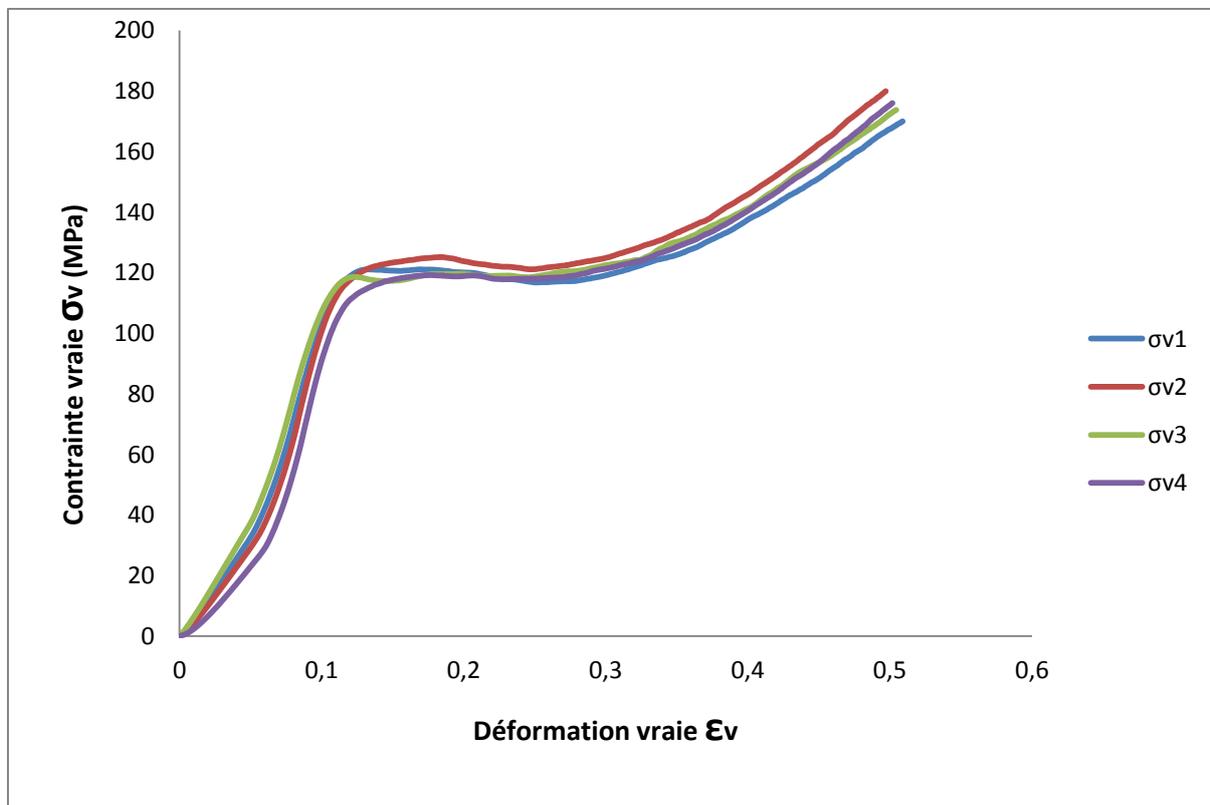


ANNEXE

Superposition des graphes pour 188h de vieillissement :

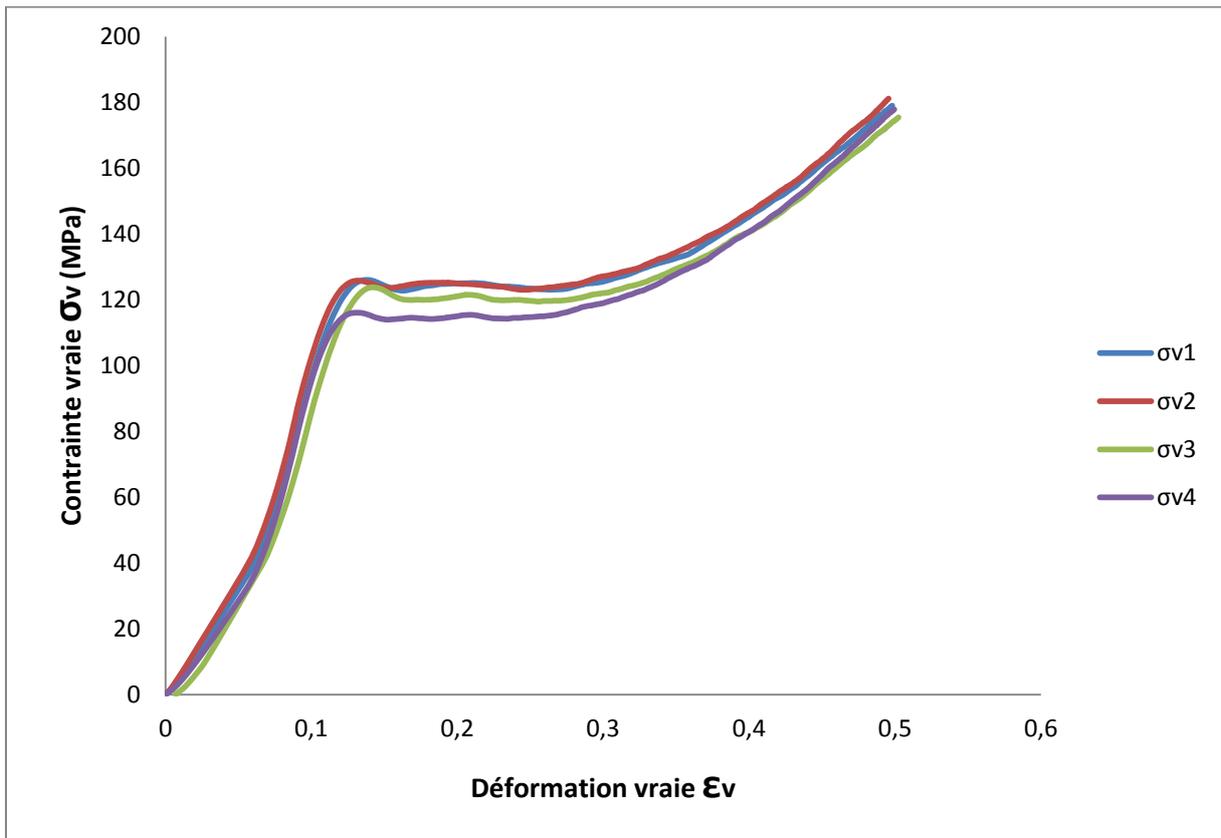


Superposition des graphes pour 260h de vieillissement :



ANNEXE

Superposition des graphes pour 288 de vieillissement :



Superposition des graphes allant de l'état vierge jusqu'à 188h :

