

INTRODUCTION

Depuis des siècles, nous utilisons les polymères naturels, tirés des végétaux et des animaux, tels que le bois, le caoutchouc, le coton, la laine, le cuir et la soie ainsi que les protéines, les enzymes, les amidons et la cellulose qui jouent un rôle important dans les processus biologiques et physiologiques des végétaux et des animaux. Les outils de la recherche scientifique moderne ont permis de déterminer la structure moléculaire de ce groupe de matériaux et de mettre au point de nombreux polymères synthétisés à partir de petites molécules organiques.

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à :

- leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées ;
- leur faible coût de production ;
- leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) ;
- leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques.

I.1. Définition d'un polymère

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, composée de longues séquences de molécules appelées monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène (Figure I.1) liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes.

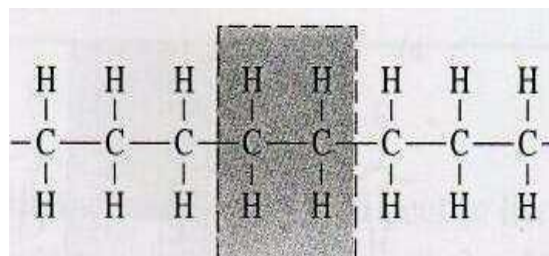


Figure I. 1 : Monomère.

Un atome de carbone comporte quatre électrons pouvant participer à une liaison covalente (Figure I.2) tandis qu'un atome d'hydrogène n'a qu'un électron de liaison (Figure I.3). [1]

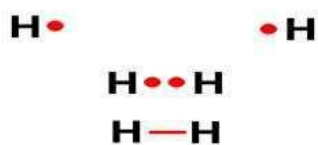


FIGURE I.2 : liaison covalente atome d'hydrogène.



FIGURE I.3 : liaison covalente atome de carbone.

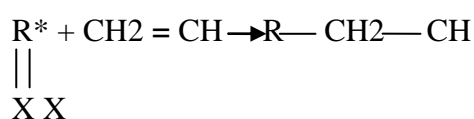
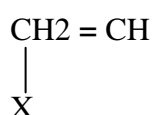
I.2. Elaboration des polymères

I.2.1. Polymérisation

I.2.1.1. Polymérisation par addition

La polymérisation en chaîne nécessite la présence de centres actifs. Ceux-ci peuvent être créés soit sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements α , β , γ , neutrons), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorçant R^* possédant un centre actif. Les centres actifs peuvent être des radicaux, des anions et des cations. Ils sont capables de réagir avec des molécules monomères insaturées, puis d'assurer la croissance rapide du polymère par addition successive de monomères dans une réaction en chaîne. La croissance de la macromolécule ne s'arrête que lorsque le centre actif a disparu. Ainsi, une réaction de polymérisation comporte trois phases : amorçage, propagation, interruption. [2]

L'exemple le plus courant de polymérisation en chaîne est fourni par les monomères vinyliques, de formule générale :



I.2.1.2. Polycondensation

La polycondensation est la réaction entre corps à plusieurs fonctions tendant à former des macromolécules avec élimination d'un sous produit, l'eau en général. Les réactions de polycondensation ou de polymérisation par étapes consistent en l'union de molécules polyfonctionnelles (c'est-à-dire portant plusieurs fonctions chimiques : acide, alcool, amine, etc.) par les réactions chimiques habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydrification, ...etc. Ces réactions peuvent se faire avec élimination (polycondensation proprement dite) ou sans élimination (polyaddition) de petites molécules. [2]

I.3. Formulation

Les polymères ne sont jamais utilisés seul, il y'a toujours des éléments et des substances à ajouter, tel que les charges, les stabilisants, les colorants et pigments, additifs et les adjuvants. Afin d'améliorer leurs caractéristique mécanique, physique et thermique donnée [3-4].

I.3.1. Les charges

Ce sont des substances inertes, minérales ou végétales qui, ajoutées à un polymère de base, permettent de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques et thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, de réduire le prix de revient du matériau transformé.

I.3.2. Les stabilisants

Certains polymères sont sujets à une détérioration rapide de leur intégrité mécanique dans un environnement normal. Cette détérioration résulte le plus souvent d'une exposition à la lumière, notamment au rayonnement ultraviolet, ou d'une oxydation.

Le rayonnement ultraviolet altère et brise des liaisons covalentes le long de la chaîne moléculaire. Pour sa part, la détérioration par oxydation fait suite à une interaction chimique entre les atomes d'oxygène et les molécules du polymère. Les additifs employés pour contrer les processus de détérioration portent ainsi le nom de stabilisants.

I.3.3. Colorants et pigments

Ils servent à colorer et doivent être stable, on incorpore en petite quantité dans le polymère pour lui donner une couleur unie ou un effet coloré spécial, on peut citer le noir de carbone et l'oxyde de titane. Ils influent aussi sur la résistance des plastiques aux UV.

I.3.4. Les adjuvants

I.3.4.1 Ignifugeant

Sous forme de charge (hydrate d'alumine, borate de zinc,.. etc.) ou sous forme d'additif (ester phosphorique, paraffine chlorée,.. etc.), sa fonction est d'améliorer la résistance du polymère à la combustion. Selon leur nature, l'action consiste à absorber l'énergie de combustion par une réaction de dégradation endothermique, ou à créer des produits de dégradation inhibant la combustion (eau, gaz carbonique), voire à créer une couche de matière difficilement inflammable en surface (carbonisation).

I.3.4.2. Agent gonflant

Son rôle consiste à créer des alvéoles lors de la mise en œuvre du polymère de manière à obtenir une mousse souple ou rigide. Il est incorporé à la matière et se dégrade en créant un gaz à partir d'une certaine température.

I.3.4.3. Plastifiants

La flexibilité, la ductilité des polymères peuvent être accrues par l'ajout de plastifiants, dont la présence entraîne également un amoindrissement de la dureté et de la rigidité. Les plastifiants sont généralement des liquides à faible pression de vapeur et de masse molaire. Etant donné que leurs petites molécules s'insèrent entre les grandes chaînes des polymères, ils ont pour effet d'accroître la distance entre ces dernières et d'affaiblir du même coup les liaisons intermoléculaires de Van Der Waals. On ajoute fréquemment des plastifiants aux polymères intrinsèquement fragiles à la température ambiante, tels que le polychlorure de vinyle. On peut ainsi les utiliser pour fabriquer des pellicules ou des couches minces, des tubes, des imperméables et des rideaux, car on obtient un degré de malléabilité et de ductilité en milieu ambiant suffisant.

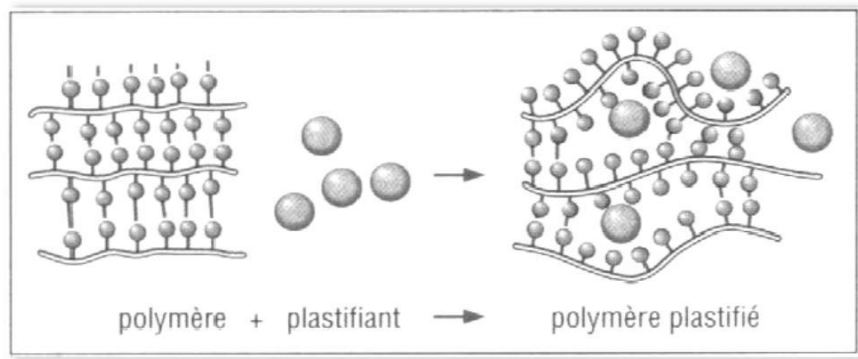


Figure I.4 : Représentation d'un polymère plastifié

I.4. Classifications des polymères

Il y a différentes façons de regrouper les polymères et de les classer :

I.4.1. Selon leurs origines [5-6]

On peut diviser les polymères en trois familles distinctes : les polymères naturels, les polymères synthétiques et les polymères composites provenant des mélanges des polymères des deux autres familles.

I.4.1.1. Polymères naturels

Qui ont pour origine la matière vivante (bois, cuir, coton, soie, laine). Dans les végétaux sous forme de cellulose et d'amidon, dans les cheveux les angles, l'ARN et l'ADN, les protéines, le collagène, sont des exemples de polymères constitutifs du monde vivant.

I.4.1.2. Polymères artificiels

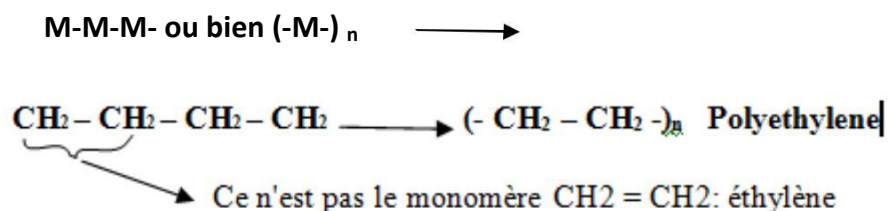
L'industrie chimique pour sa part, fabrique une très grande variété de polymères qui résultent de la modification chimique de macromolécules naturelles sans altération profonde de la structure du squelette. Par exemple, la cellulose nitrosée forme suivant le taux de nitrosation des matières plastiques, des peintures, des vernis ou des explosifs.

I.4.2. Selon leurs échelles moléculaires

La macromolécule du polymère peut être constituée d'une seule sorte de motif ou de motifs différents.

I.4.2.1. Homopolymères

Un homopolymère est une chaîne constituée d'un seul type de motif monomère ou, par extension, un réseau constitué d'un seul type d'unité constitutive répétitive (UCR).



Les réactions de polymérisation qui conduisent à de telles structures procèdent par addition, sur une molécule monomère, d'un centre actif porté par la chaîne polymère en cours de croissance. Il en résulte deux structures possibles pour le nouveau centre actif formé, ce qui correspond à quatre isomères différents pour la séquence formée de deux motifs successifs.

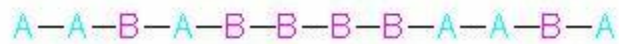
- Enchaînement tête à queue:
$$\begin{array}{c}
 -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{A} \quad \quad \quad \text{A}
 \end{array}$$
- Enchaînement queue à queue:
$$\begin{array}{c}
 -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{A} \quad \quad \text{A}
 \end{array}$$
- Enchaînement tête à tête:
$$\begin{array}{c}
 -\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{A} \quad \quad \quad \text{A}
 \end{array}$$
- Enchaînement queue à tête:
$$\begin{array}{c}
 -\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{A} \quad \quad \quad \text{A}
 \end{array}$$

I.4.2.2. Copolymères

On appelle copolymère un composé macromoléculaire résultant de la polymérisation de deux monomères A et B appelés comonomères selon la disposition relative des motifs A et B.

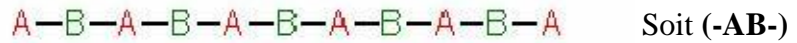
On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant la manière dont les motifs monomères sont répartis dans les chaînes moléculaires.

Les copolymères statistiques



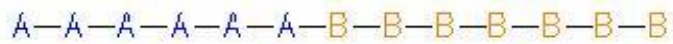
Pour lesquels, on obtient une répartition aléatoire des motifs A et B le long de la chaîne.

Les copolymères alternés



Qui présentent une alternance régulière des motifs A et B.

Les copolymères à bloc ou séquencés



Correspondant à l'alternance de blocs de polymère (ou séquences) à motif A et de polymère à motif B.

Les polymères greffés (PS choc)

Correspondant à la fixation de greffons de polymère à motif B sur un tronc de polymère à un motif A.

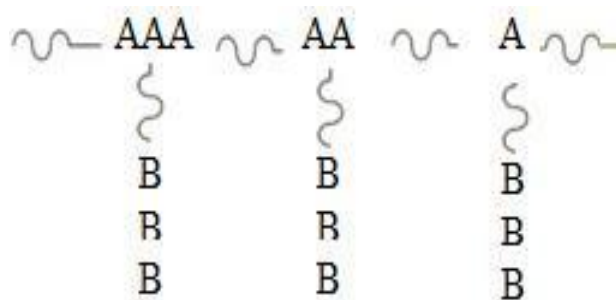


Figure I.5 : Polymère greffé

I.4.3. Selon leur structure

Pour les polymères, l'agencement des molécules est un facteur prépondérant quant au comportement du matériau. Cette partie traite donc des différentes façons de disposer les molécules afin d'obtenir des polymères de propriétés et caractéristiques données. [7-8]

D'un point de vue physique, les polymères peuvent être classés en plusieurs catégories. [7-8]

I.4.3.1. Polymère amorphe

Les polymères de masse molaire élevée, sont souvent des solides amorphes. On ne détecte aucun ordre à l'aide des rayons x, on observe un « halo amorphe ».

Les thermoplastiques amorphes sont des solides au-dessous d'une certaine température que l'on désignera par T_g . dans un intervalle de température d'une dizaine de degrés autour de T_g leur module de rigidité subit une diminution importante. Ils se comportent alors comme des liquides très visqueux. Ce changement de comportement est appelé « transition vitreuse », elle se traduit par une variation rapide de nombreuses propriétés des matériaux (capacité calorifique, module d'élasticité, viscosité...etc.).

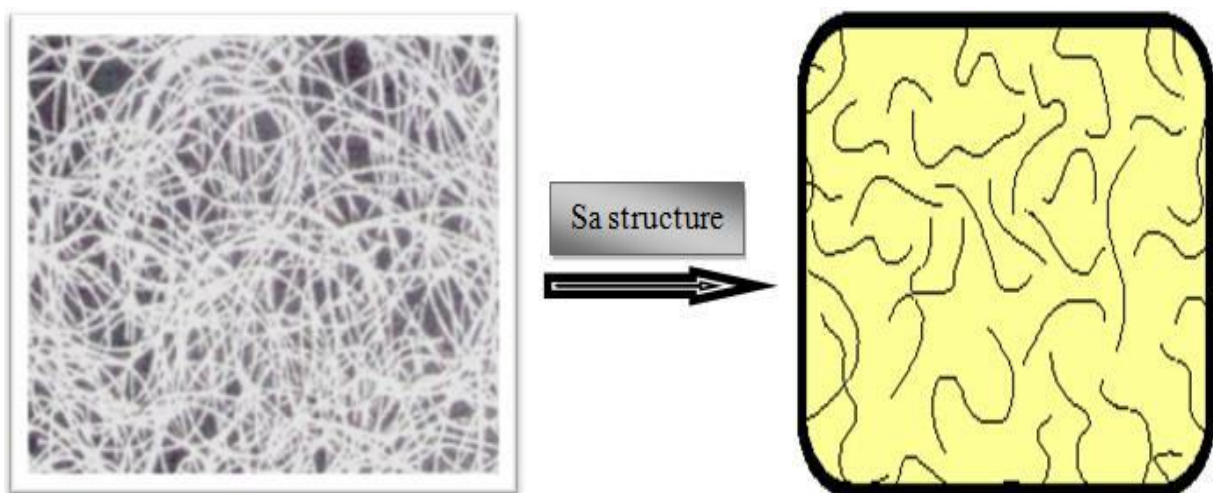


Figure I.6 : Polymère amorphe

Les thermodurcissables sont généralement amorphes, par exemple les résines poly époxydes.

Une autre catégorie d'amorphes est constituée par les élastomères. Ce sont des caoutchoucs tels que le poly isoprène (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène. Lorsqu'on tire sur un élastomère, les molécules se déplient et s'allongent, le rôle des nœuds est de les empêcher de glisser et de les ramener dans leur position initiale lorsqu'on relâche la tension.

I.4.3.2. Polymère semi-cristallin

Les matières semi-cristallines ont une structure moléculaire hautement ordonnée, avec des points de fusion très précis. Elles ne ramollissent pas à mesure que la température augmente, mais restent dures jusqu'à ce qu'une certaine quantité de chaleur soit absorbée, puis se transforment rapidement en un liquide à basse résistance et de rigidité au-delà de leur température de transition vitreuse (Tg).

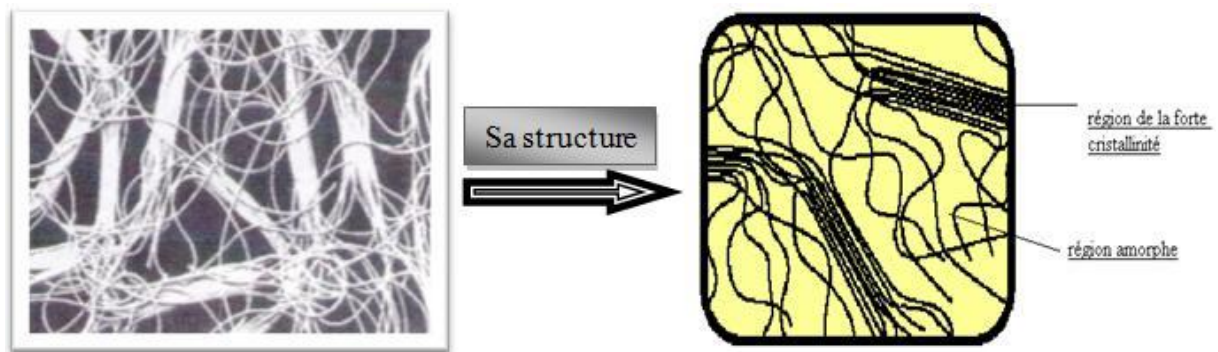


Figure I.7 : Polymère semi-cristallin

Le taux de cristallinité est donné par la relation suivante :

$$X = \frac{\text{Nombre de monomères dans la phase cristalline}}{\text{Nombre total de monomères}}$$

I.4.3.3. Structure moléculaire

Les caractéristiques physiques d'un polymère sont liées non seulement à sa masse et à sa forme moléculaires, mais aussi à la structure des chaînes moléculaires. Les procédés modernes utilisés pour la synthèse des polymères permettent de leur conférer des structures variées.

Selon le type d'enchaînement des unités répétitives, les polymères peuvent être classés en :

a) Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids: il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

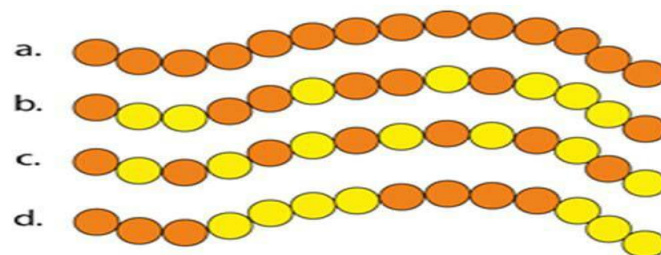


Figure I.8 : Différents polymères linéaires

b) Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

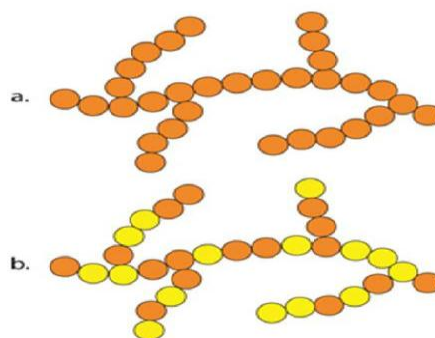


Figure I.9 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

c) Polymères à liaisons transversales

Dans les polymères à liaisons transversales, des liaisons covalentes joignent en divers points des chaînes linéaires adjacentes (figure I.10). Ces liaisons transversales apparaissent lors de la synthèse d'un polymère ou à la suite d'une réaction chimique irréversible. De nombreux matériaux élastique en caoutchouc comportent des liaisons transversales.

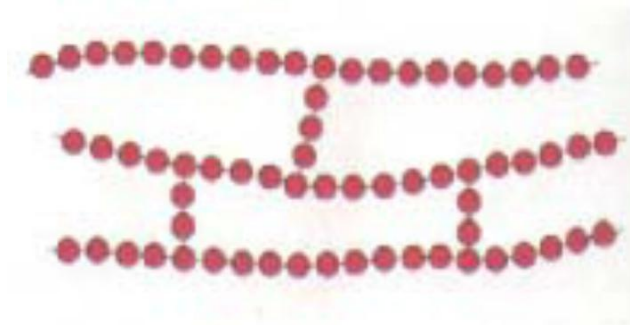


Figure I.10 : Polymères à liaisons transversales

d) Polymères réticulés

Les monomères trifonctionnels, à trois liaisons covalentes actives, forment des réseaux tridimensionnels (figure I.11) appelés polymères réticulés. Par ailleurs, les polymères comportant de très nombreuses liaisons transversales sont aussi des polymères réticulés.

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition.

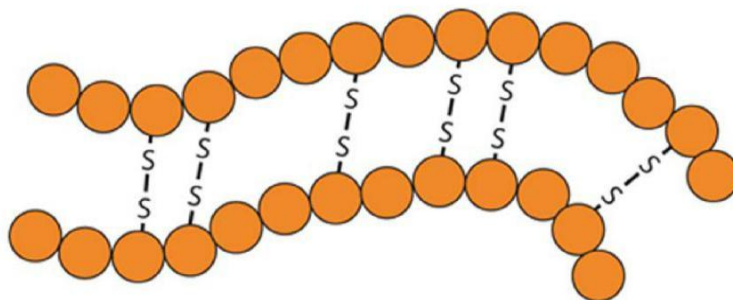


Figure I.11 : Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes

I.4.4. Classification selon leur comportement thermomécanique

Une autre classification peut se présenter, selon leur comportement thermomécanique, et on distingue trois grandes classes :

1. les thermoplastiques.
2. les thermodurcissables.
3. les élastomères.

I.4.4.1. les thermoplastiques

Chaque monomère possède deux points d'accrochage. On obtient un assemblage linéaire de monomères. Dans cet exemple, le polymère est symbolisé avec 4 unités monomères mais en pratique, il possède un nombre beaucoup plus grand, peuvent aller de 30000 à 2500000 unités.

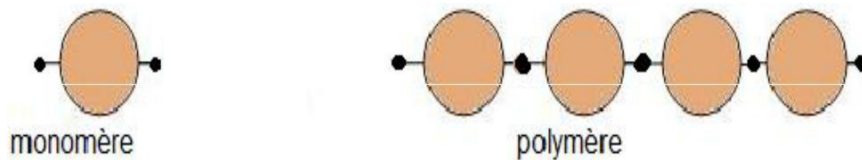
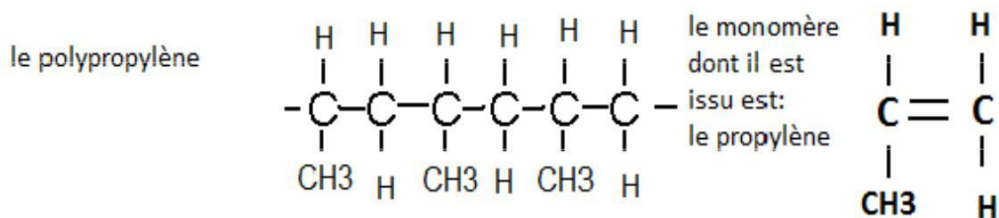


Figure I.12 : la structure de la chaîne macromoléculaire.

On aboutit donc à une structure où s'enchevêtrent les chaînes macromoléculaires, à l'échelle du matériau lui-même. Cette structure est peut-être compacte, car comporte beaucoup de vide, mais la cohésion est garantie grâce aux nœuds au manque de mobilité des uns par rapport aux autres. Ce polymère à base de chaînes macromoléculaires, synthétisées à partir de monomères à deux points d'accrochage, est caractéristique de la famille des thermoplastiques. Par exemple, on cite :



En connaissant la structure des thermoplastiques, on comprend les spécificités de leur mise en œuvre :

- Par chauffage, ils se ramollissent, puis se fluidifient. En fonction du mode de mise en œuvre, il existe une température pour la quelle ils deviennent transformable, et peuvent être transférer dans l’empreinte d’un moule.
- Au refroidissement, le matériau redevient solide, on obtient un produit moulé.
- L’effet est réversible, c'est-à-dire que le matériau peut être à nouveau chauffé, rendu transformable, ce qui permet d’obtenir de nouvelles pièces. En pratique cela n’est pas tout à fait vrai, car pour facilité la mise en œuvre, ce recyclage s’accompagne généralement d’un broyage, et donc d’une dégradation de la matière d’œuvre (coupure de chaînes).

Ce comportement peut s’expliquer par le fait qu’entre elles, les chaînes moléculaires sont de plus en plus souples et mobile, les nœuds de plus en plus sont distendus quand la température augmente.

I.4.4.2. Les thermodurcissables

Quand le monomère a au moins trois points d’accrochages, on obtient un réseau tridimensionnel. Dans la pratique on utilisera un mélange de deux ou trois points d’accrochages, pour agrandir les mailles et pour assouplir la structure. Néanmoins, en fonction de la taille de ces mailles, les thermodurcissables sont en générale plus rigide que les thermoplastiques.

Une part importante des thermodurcissables obtenus par réticulation. Dans ce cas, on fait réagir un polymère contenant des points d’accrochages (polymère insaturé), avec un réactif, une réaction chimique intervient avec pontage des chaînes. C’est le cas par Exemple de la polymérisation du polyester insaturé.

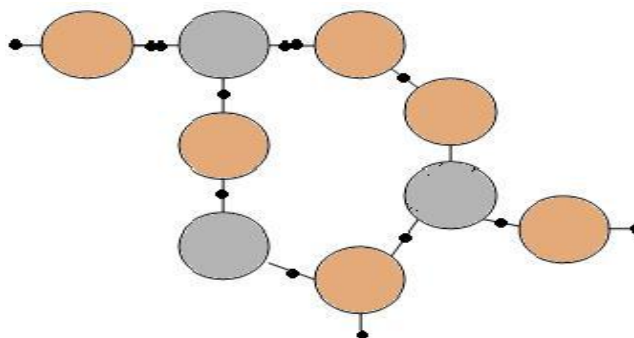


Figure I.13 : la polymérisation de polyptère insaturé

Le polyester insaturé est utilisé pour la mise en œuvre des composites. La matière d'œuvre est une résine liquide composée du styrène et du polyester insaturé. La réaction chimique intervient après mélange avec un catalyseur et un accélérateur.

Ceci est typique des thermodurcissables, mais très différent de ce qui existe avec les thermoplastiques :

La matière d'œuvre (liquide) a une bonne coulabilité et permet une transformation par moulage et la réaction chimique aboutit à l'obtention d'un état solide ;

Comparativement aux thermoplastiques, on peut encore assouplir le matériau par chauffage, mais on ne peut plus revenir à l'état initial, car cela reviendrait à casser le réseau. Un chauffage très élevé ne peut conduire qu'à la détérioration du matériau (Combustion).

I.4.4.3. Les élastomères

Les élastomères sont un type particulier de matériaux polymère, qui possède l'impressionnante faculté de pouvoir supporter de très grandes déformations, il se caractérise aussi par la quasi-recouvrance de ces propriétés initiales quand la sollicitation cesse.

Composé naturel ou synthétique présentant l'élasticité du caoutchouc à sa température d'utilisation, en général proche de la température ambiante. Ce sont des polymères dont la température de transition vitreuse se situe bien en dessous de la température ambiante. Il possède les propriétés suivantes : il est souple, s'allonge facilement sous l'effet d'une traction, et possède donc un module d'élasticité peu élevé; il possède une résistance à la rupture importante à son allongement maximal ; il est élastique et retrouve rapidement sa longueur initiale lorsque la sollicitation mécanique cesse ; enfin, il conserve ses propriétés dans un large domaine de températures. Les élastomères sont constitués de chaînes polymères de masse moléculaire moyenne élevée de 100 000 à 500 000 unités monomères par chaînes.

On peu citer des exemples d'élastomères :

-ABS : Acrylonitrile Butadiène Styrène.

-SBR : Styrène Butadiène Rubber.

-EPDM : Ethylène Propylène Diène Monomère.

I.5. Les polymères biodégradables

Une alternative consiste à concevoir des polymères biodégradables. Cette option résout partiellement le problème des déchets de matière plastique. Ces matériaux sont aujourd'hui disponibles et sont soit pétro-sourcées, soit issues de ressources renouvelables. La notion de biodégradation est elle un peu plus précise, et est définie comme étant « un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau ».

I.6. Généralités sur le comportement des polymères

I.6.1. Comportement thermique

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

Cette plage de températures est appelée température de transition vitreuse, notée T_g .

À une température plus élevée, le polymère passe par un plateau caoutchouteux : son comportement est viscoélastique. À cet état, les forces de Van der Waals et la réticulation entre chaînes servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau. Enfin, lorsque l'on élève la température de polymères peu réticulés, on peut assister à une phase d'écoulement visqueux, correspondant au désenchevêtrement des chaînes. Ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastiques. Certains polymères présentent également un point de fusion, supérieur à T_v . [9]

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

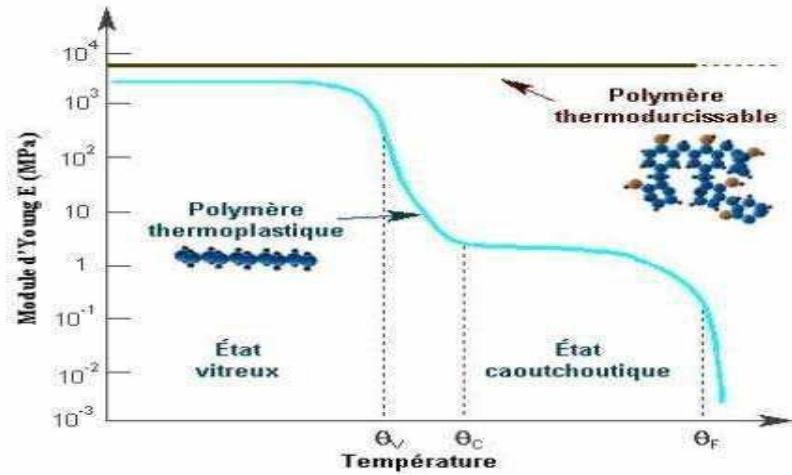


Figure I.14: Variation du module d'Young d'un polymère, en fonction de la température [9].

I.6.2. la viscoélasticité

La viscoélasticité est la caractéristique principale des polymères, faisant l'hypothèse que la viscoélasticité est linéaire, c'est à dire que le comportement de solide élastique et du liquide visqueux linéaire coexistent simultanément, cela signifie que la relation entre contrainte et déformation reste toujours la même quelle que soit l'évolution du matériau au cours de la déformation. D'une manière schématique on peut résumer le comportement viscoélastique en traçant la courbe de déformation en fonction du temps du solide élastique, du liquide visqueux et du corps viscoélastique lorsqu'ils sont soumis à une charge constante .Figure I.16

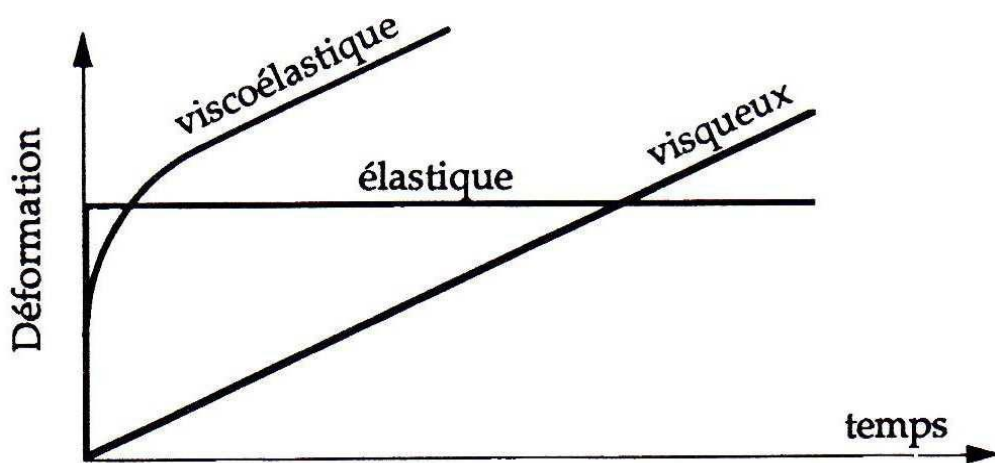


Figure I.16 comportement viscoélastique [10].

I.6.3. la limite élastique

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

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

- Soit sous la forme d'un brusque changement de sa pente.

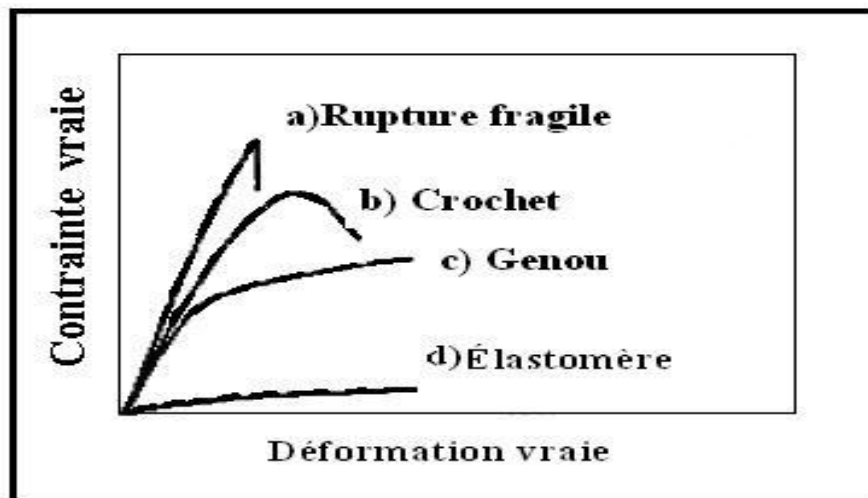


Figure I.17: Comportements typiques des polymères [10].

I.6.4. Plasticité des polymères

La déformation plastique, ou plus précisément la ductilité d'appare, est accessible par l'amorçage local dans l'amorphe, des micros domaine déformé qui

autorisent , suivant les matériaux, des processus élémentaires de types craquelure, bande de cisaillement ou plus complexe de type de cavitation.

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

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

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

-Soit en température

-Soit en vitesse

-Soit avec le mode de chargement, tous les processus n'étant pas amorcés par les mêmes termes de tenseur des contrainte ; ainsi le polymère peut apparaître fragile en traction et ductile en compression ou cisaillement. Notons qu'un chargement triaxial peut fragiliser les polymères.

- La dépendance des surfaces de charge avec le terme de pression hydrostatique ou, d'autre terme, la dépendance du seuil de plasticité envers le mode de sollicitation (plus élevé en compression qu'en traction par exemple)

- L'existence de variation de volume en cours de déformation plastique,

ce qui à une répercussion forte sur la modélisation du comportement des polymères.

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

I.6.5. L'érouissage

Lorsqu'un métal est déformé plastiquement, on observe généralement un durcissement. Plus la déformation est plastique, plus le matériau s'oppose à cette déformation. Il est alors éroui. Il est clair que les avantages de l'érouissage sont accompagnés par une fragilisation importante. De plus, le matériau éroui présente une microstructure perturbée et

inhomogène .certains de ces propriétés sont donc susceptible d'évoluer lors de l'augmentation de la température. Il existe deux types d'écrouissage :

-L'écrouissage isotrope correspond a une augmentation de la limite d'élasticité identique dans toutes les directions (en particulier, le matériau initialement isotrope reste isotrope). Dans l'espace des contraintes cela correspond à une dilatation.

-L'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 un pré déformation de traction, est associée une diminution (en module) de la limite d'élasticité en compression, cet effet étant communément appelé effet BAUCHINGER. [11].

I.7. Propriétés mécaniques et physiques des du polymère

- Résistance à l'abrasion.
- Résistance aux charges extérieures (profondeur, charges roulantes).
- Taux de fluage faible.
- Excellent comportement au feu.
- Tenue à la pression.
- Etanchéité.

I.8. Propriétés chimiques

- résistance à la corrosion et aux divers agents atmosphériques.
- inertie chimique vis-à-vis des principaux fluides transportés.
- excellente résistance chimique (H₂S, dioxyde de chlore).

I.9. Qualités économiques

- pérennité : durées de vie entre 50 et 100 ans.
- compétitivité : facilité de mise en œuvre, simplicité d'entretien.

I.10. Qualités environnementales

- conformité sanitaire pour les fluides destinés à la consommation humaine.
- le polymère est recyclé (filiales de collectes spécifiques).

I.11. Choix d'un matériau polymère

I.11.1 Position des problèmes

La définition d'un objet doit répondre à deux questions :

- Quel est le coût maximal de réalisation ?
- Quels sont les usages, avec quelles propriétés ?

I.11.2. Propriétés d'usage

L'usage auquel l'objet est destiné impose un certain nombre de propriétés physiques et chimiques ; les propriétés mécaniques de l'objet réalisé dépendent pour une bonne part du dessin de la pièce. Pour donner un exemple caricatural, le fait qu'un gobelet en polystyrène pur « cristal » soit relativement fragile à la température ambiante, n'empêche pas un gobelet réalisé avec le même polymère, mais sous forme de mousse, d'être un objet moins fragile et de plus isolant. Un dessin adéquat permet de s'accommoder de propriétés mécaniques intrinsèques du matériau qui paraissent a priori non optimales.

Les propriétés physiques et chimiques sont plus difficiles à contourner. Dans certains cas on peut avoir intérêt à réaliser un objet avec plusieurs matériaux : une peau en matériau qui sera au contact de l'extérieur avec les propriétés voulues, et un cœur de pièce dans un autre matériau, plein ou cellulaire, obtenu par co-injection. On pourra aussi métalliser une surface plastique. La résistance à la chaleur dépend du matériau lui-même (plastique et charge), la résistance chimique dépend de la nature de la partie plastique. Quelques indications générales ont été données au chapitre 2 (§ 2.3.1). De cet aspect des problèmes on peut rapprocher les finitions telles que l'assemblage avec d'autres pièces et d'autres matériaux, la mise en couleur par peinture ou par coloration dans la masse. Cette dernière est moins sûre pour l'homogénéité d'un ensemble, mais la précédente peut exiger un traitement de surface supplémentaire. Les solvants de la peinture ne devront pas provoquer de détérioration en surface ni de fissuration sous tension.

I.11.2 Coût

Le coût unitaire, y compris celui d'étude dépend du nombre d'objets à fabriquer et des moyens mis en œuvre pour la fabrication d'une part, et de la matière choisie d'autre part.

La matière doit répondre aux questions sur les propriétés, mais son choix dépend aussi de la méthode de mise en œuvre.

Ainsi, pour une série très courte, sera-t-on par exemple amené à utiliser un matériau

thermodurcissable dans un moule très peu onéreux, alors que, pour série très longue un polypropylène injecté dans un moule multi cavités sera le meilleur choix économique, les propriétés physique et chimique des deux matériau pouvant réponde également à la demande.

Dans le coût on peut faire intervenir des données de nature réglementaire. Pour un objet fabriqué en tonnage important, ou dont le volume sera important, il y a lieu de se soucier de sa destruction et éventuellement de son recyclage. Un conteneur en PVC peut être limité dans sa diffusion par la difficulté de recycler économiquement ce polymère ; sa combustion dégage de l'acide chlorhydrique, ce qui peut être avancé comme une gêne par certaines installations d'incinération. Au contraire s'il s'agit de fabriquer des tubes qui seront enterrés on pourra même dire que ces canalisations seront incombustibles. La nature du matériau peut être imposée par le donneur d'ordre. Par exemple, les fabricants d'automobiles exigent une communauté de matière pour s'assurer du réemploi partiel des pièces en fin de vie.

I.12. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique associée aux généralités sur les polymères en générale et en particulier sur les thermoplastiques, Ainsi, ces matériaux sont classés comme des matériaux complexes dans leurs structures en comparaison aux matériaux métalliques.

Nous avons constaté aussi une sensibilité de comportement mécanique des polymères amorphes dû à leurs structures moléculaire complexe, d'une part, et d'une autre aux factures extérieurs, notant la température.

II.1. Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

Le PMMA est un polymère thermoplastique hautement transparent, obtenu par polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle figure (II.1). Sa transparence, son aspect visuel et sa résistance aux rayures font que le PMMA peut être considéré comme une alternative légère au verre. Il est parfois appelé verre acrylique.

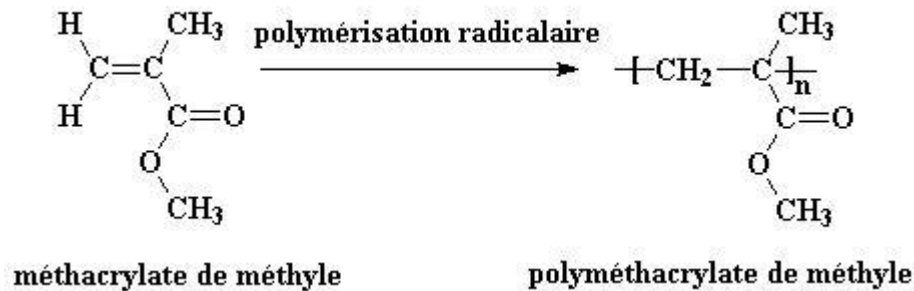


Figure II.1: Le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

Le PMMA peut remplacer le polycarbonate (PC) dans des applications qui nécessitent davantage de transparence, de résistance aux UV et/ou de résistance aux rayures.

Il a été produit pour la première fois en 1933, par la société Röhm and Haas. Les plus grandes marques de PMMA sont Altuglas, Plexiglas et Diakon. [12]

II.1.2. Propriétés de poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

II.1.2.1 Propriétés physiques et mécaniques

Le PMMA est surtout connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles.

Ce polymère amorphe est d'une transparence remarquable (92% de transmission lumineuse), dans la visible 380 à 780 nm. L'angle de réflexion totale sur une surface intérieure est de 41 à 42° (ce qui permet la réalisation de "conducteurs" de lumière, fibres optiques...). Son indice de réfraction (pour $\lambda = 587,6$ nm hélium) est de 1,1491, ce qui en fait un matériau adapté à la fabrication d'optiques. [13]

Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est de 110 jusqu'à 135° C, c'est-à-dire qu'à 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. [13]

II.1.2.2. Propriétés chimiques

Le PMMA est insipide et sans odeur et peut, dans certains cas, être reconnu de qualité alimentaire.

Jusqu'à 60°C, le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants (acétone, alcool, eau oxygénée, pétrole, chlore liquide.....). Sa résistance au vieillissement lumière est très bonne aux conditions normales. [13]

II.1.2.3. 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.

II.1.2.4. Propriétés thermiques

Le PMMA est combustible et brûle sans fumée excessive UL 94 HB. Son retrait au moulage est faible (0,4 à 0,7 %) comme pour les polymères amorphes. 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. La température maximale d'utilisation est faible <80° C.

II.1.2.6. Propriétés de mise en œuvre:

- **Injection** : L'importante viscosité à l'état fondu du PMMA impose des pressions d'injection élevées (jusqu'à 1 500bars)

- **Usinage** : L'usinage du PMMA est facile a condition d'éviter les chocs et surchauffes.
 - **Collage** : Les colles à solvants libérant les contraintes, il faudra faire subir un recuit aux pièces (2 à 3 h a 80° C). Le PMMA se col le 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 haut fréquence, gaz chaud et ultrasons.
- [13]

Remarque

Le PMMA présente une bonne stabilité dimensionnelle et un retrait limite du a sa structure amorphe.

II.1.3. Recyclage

Le recyclage du PMMA par régénère le monomère, celle-ci s'effectue sur un bain métallique chaud .On a là un cas exceptionnel favorisé par la chimie de la décomposition thermique et le tri facile des objets particuliers à recycler.

II.1.4. Comportement de poly méthacrylate de méthyle(PMMA)

Le comportement mécanique du PMMA amorphe dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation. En effet une augmentation de la température entraîne Une diminution du module d'Young et la contrainte seuil d'écoulement alors que l'élévation de la vitesse de déformation augmente ces deux quantités. [14]

II.1.4.1. Effet de la vitesse de déformation

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

Les courbes contrainte-déformation de la figure I.18, sont obtenues en compression uni axiale effectuée pour u ne température constant $T = 25^{\circ}C$ et différentes vitesses de déformation. On observe que la contrainte découlement augmente lorsque la vitesse de déformation augmente e t particulièrement pour les vitesses de dé formation les plus élevées. [15]

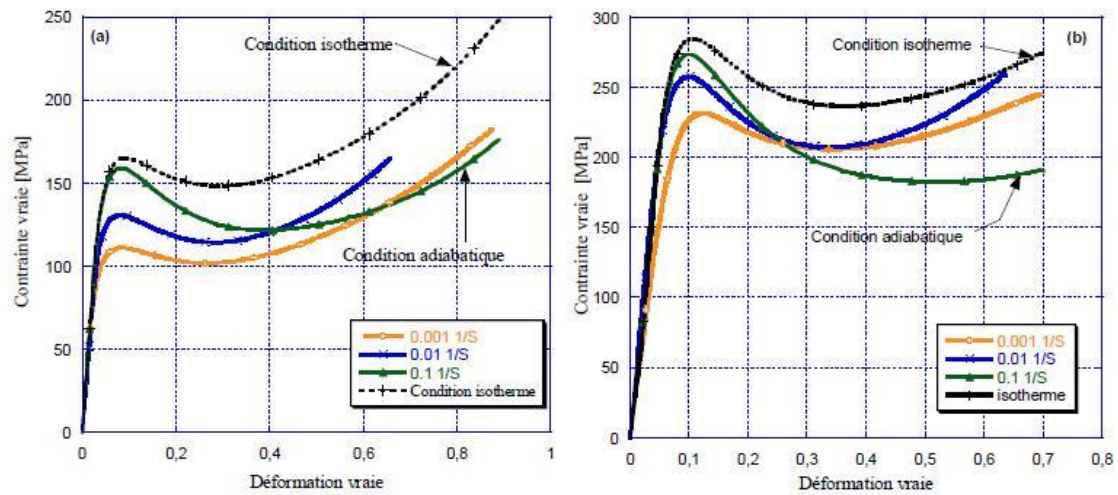


Figure II.2 : *Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations a) $T=298K$, b) $T=233 K$. La correction isotherme est appliquée à l'essai à $0.1s^{-1}$ uniquement. [16]*

II.1.4.2. Effet de la température

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

Les courbes expérimentales contrainte -déformations de la figure II.3 [17], montrent l'influence de la température sur le comportement mécanique du PMMA. On y relève que la limite élastique, le module d'Young et le durcissement diminuent lorsque la température augmente.

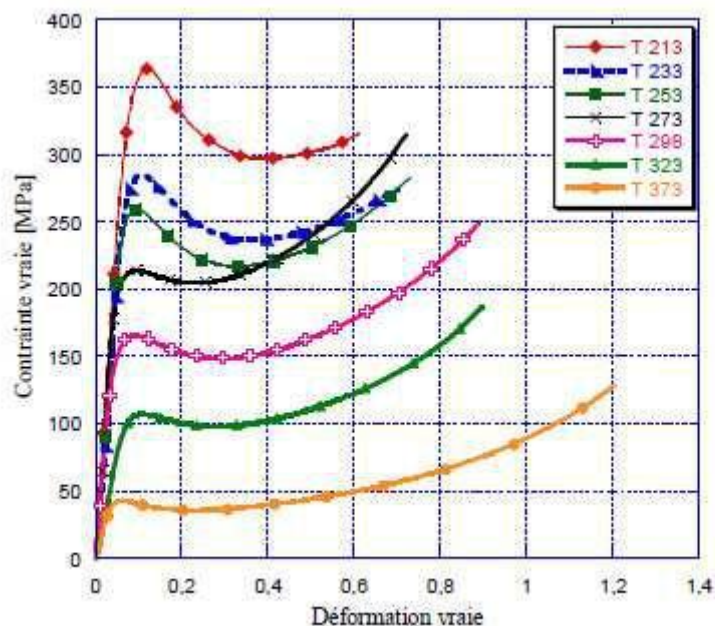


Figure II.3 : *Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA a $\dot{\epsilon} = 0.1 S^{-1}$ pour différentes températures. [17]*

Le comportement mécanique du PMMA amorphe dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation. En effet une augmentation de la température entraîne une diminution du module d'Young et la contrainte seuil d'écoulement alors que l'élévation de la vitesse de déformation augmente ces deux quantités. [14]

II.2. Dioxyde de titane [18]

II.2.1. Définition

Depuis leur découverte à partir de l'Ilménite en 1791, par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne, les composés du titane sont largement employés dans de nombreux domaines. Déjà en 1936 on pouvait lire que le dioxyde de titane est de loin le composé du titane le plus important et le plus utile.

Depuis sa première commercialisation en 1923, et grâce à ses propriétés physiques, sa stabilité chimique, le dioxyde de titane est impliqué dans une large gamme de procédés industriels. Ses propriétés, sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix dans de nombreuses applications allant de la peinture à la photocatalyse. La figure II.4 illustre les domaines d'applications du TiO_2 pour l'année 2013. En 2012, la production mondiale était d'environ 5,1 millions de tonnes.

Le dioxyde de titane est aussi et avant tout un pigment blanc produit depuis le début du XX^{ème} siècle et omniprésent dans une majorité de produits communs. Avant la découverte de son activité photocatalytique, ce colorant a été largement utilisé en tant qu'additif pour fabriquer des produits aussi divers que du papier, des plastiques (opacifiants), du rouge à lèvres, du dentifrice ou des produits pharmaceutiques (excipients pour comprimés et gélules). C'est aussi le pigment de remplacement des oxydes de plomb très toxiques dans les peintures. Sa production annuelle est d'environ 4 millions de tonnes.

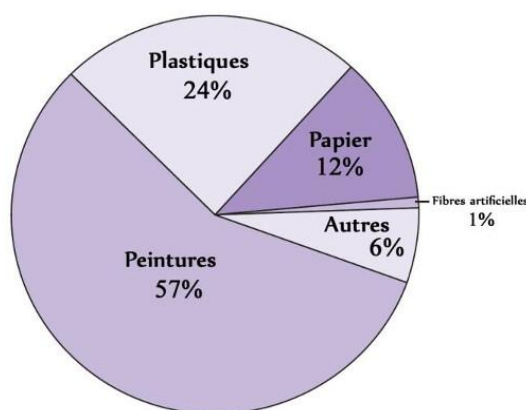


Figure II.4 : les principaux domaines d'application du TiO₂

II.2.2. Pigment- colorant

Un pigment est avant tout un agent recouvrant; il ne se lie pas à la surface qu'il colore, il n'est pas modifié chimiquement lors de son application, il s'agit d'un corps insoluble. Le terme colorant est plus fréquemment employé pour désigner un composé organique soluble qui confère une couleur. Il est souvent employé comme synonyme de teinture (dye en Anglais).

II.2.3 Propriétés physique du TiO₂

Le TiO₂ est un matériau avec un indice de réfraction élevé et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique).

II.2.4. Autres propriétés du dioxyde de titane

Les principales propriétés d'un dioxyde de titane vont, bien sûr, être sa blancheur[] (plus blanc ou plus éclatante qu'un autre) et sa tonalité (plus bleu ou plus jaune), qui sont dépendantes de la nature du cristal, mais aussi de la taille cristalline, du taux de TiO_2 et également de l'enrobage du pigment.

Dans la majorité des cas, les pigments de dioxyde de titane sont composés de cristaux rutilés qui ont une taille cristalline plus importante que l'anatase; ils sont plus compact et moins photosensibles.

Les pigments de TiO_2 peuvent présenter une tonalité légèrement jaunâtre (plus prononcée avec les rutilés qu'avec les anatases), due à l'absorption par les deux formes cristallines dans la zone bleue du spectre visible

Le TiO_2 comme pigment est extrêmement stable chimiquement et n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène

II.2.5. Utilisation du dioxyde de titane dans les polymères

En plus de la capacité à disperser de manière efficace toutes les longueurs d'onde de rayonnement visible, le dioxyde de titane présentent une forte absorption du rayonnement ultraviolet (UV) (Figure. II.5), pour le rutilé 411 nm et l'anatase 384 nm . L'absorption de ces longueurs d'ondes dans le rayonnement solaire, qui sont souvent les plus nocifs pour les polymères, peut être atténuée avec l'ajout du pigment ; ce dernier assure une protection du polymère contre la dégradation photochimique. Toutefois, le rayonnement UV absorbé libère des électrons dans les cristaux de dioxyde de titane, dont certains se diffusent vers la surface, ce qui entraîne la production de radicaux libres - hydroxy, peroxy, oxygène singulet, etc .Ceux-ci, à leur tour, peuvent attaquer le polymère en provoquant la photo-oxydation, conduisant ainsi à la dégradation photo catalytique. Ainsi, pour les peintures pigmentées et plastiques exposées aux intempéries, le dioxyde de titane joue un rôle important en aidant à empêcher la dégradation thermo et photo oxydante.

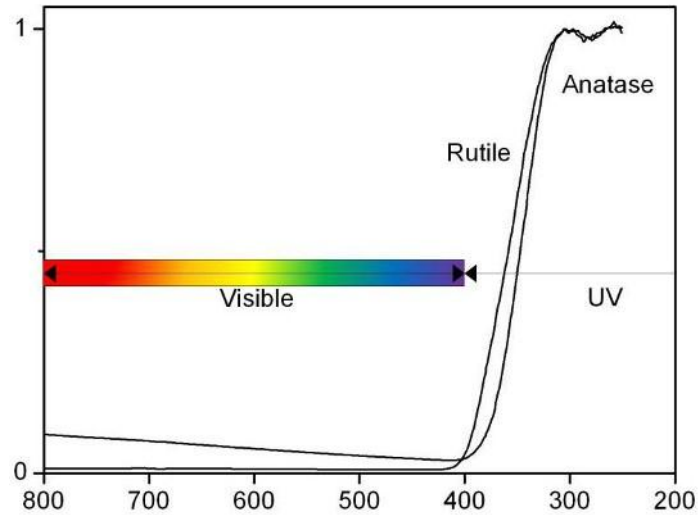


Figure II.5 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.

II.2.6. Applications

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du TiO_2 nanométrique, permises par ses nombreuses propriétés, englobe toute une gamme de procédés faisant intervenir l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire : les pigments pour peinture, les dentifrices, la photo solaire ; ou photo induits ; la photo catalyse, les détecteurs, le photochromisme, l'électrochromisme ou le photovoltaïque.

Premièrement, sa stabilité chimique et ses propriétés optiques, d'absorption des UV, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire. On peut également noter qu'à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmer définitivement une toxicité du TiO_2 pour l'environnement ou pour les rares humains. Cependant, un nombre croissant d'études sont en cours pour déterminer si la taille nanométrique ou la concentration du TiO_2 auraient un impact sur sa toxicité.

- Le TiO_2 peut être superhydrophile (angle de contact de l'eau inférieur à 5°) lui procurant ainsi des propriétés antibuée (pour les miroirs par exemple ou les rétroviseurs), autonettoyant pour différentes surfaces (miroirs, vitres,), ou antitaches. Grâce à un effet de rugosité de surface il peut également devenir super hydrophobe (angle de contact de l'eau supérieur à 130°) et être commuté de manière réversible en un matériau super hydrophile. Grâce à des propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés à sa surface, le TiO_2 peut être employé comme détecteur de plusieurs gaz (CO , H_2) ou d'humidité.

- Un autre des domaines de recherche les plus importants concerne la production d'énergie « propre », via la production d'électricité dans des cellules solaires où le TiO_2 est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible.

II.5. Les composites

II.5.1. Définition

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nano composites, un système hétéro phase composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nano composites couvre un ensemble plus vaste de matériaux.

En effet, il s'étend aux composites dont l'un des constituants possède des dimensions allant jusqu'à une centaine de nanomètres.

De nombreux nano composites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation de nano charges au sein de matériaux polymères permet de profondément modifier leurs propriétés mécaniques , thermiques , électriques ou magnétiques , et ainsi d'élargir leurs domaines d'applications.

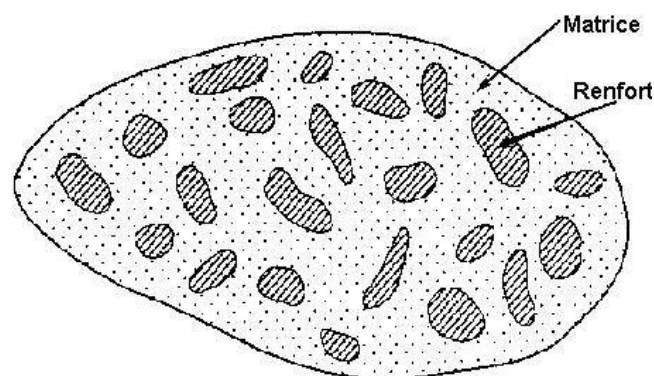


Figure.II.6 : Schéma illustratif d'un matériau composite

INTRODUCTION

Les polymères sont des matériaux utilisés dans les applications les plus diverses de la vie quotidienne. Si les caractéristiques intrinsèques de ces polymères leur permettent de prendre toutes les formes et d'être utilisés dans de multiples applications, ils sont par ailleurs plus ou moins facilement dégradables pendant leur mise en forme et/ou pendant leur durée de vie [19]

III.1. Principes du vieillissement des polymères

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication [20]. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

Le vieillissement se traduit par une dégradation des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu, ...).

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

III.1.1. Vieillissement physique

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

III.1.2. Vieillissement chimique

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

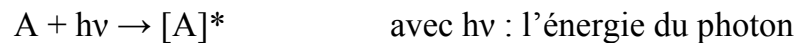
Le vieillissement chimique comprend : [21]

III.1.2.1. Le vieillissement thermochimique

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

III.1.2.2. 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.



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

III.1.2.3. Le vieillissement hydrolytique

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

III.1.2.4 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 (mécano chimique), etc. Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique, sont les suivants :

❖ **Les coupures statistiques des chaînes**

Le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule (Figure III.1). [22]

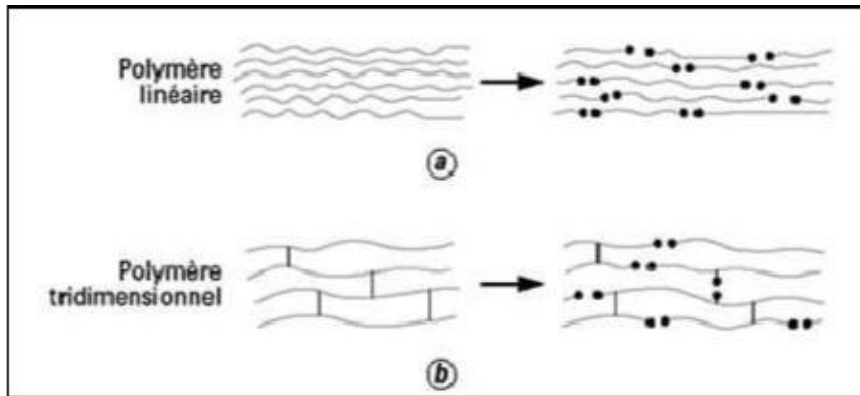


Figure III.1 : *Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires* [22]

❖ **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 III.2) [23].

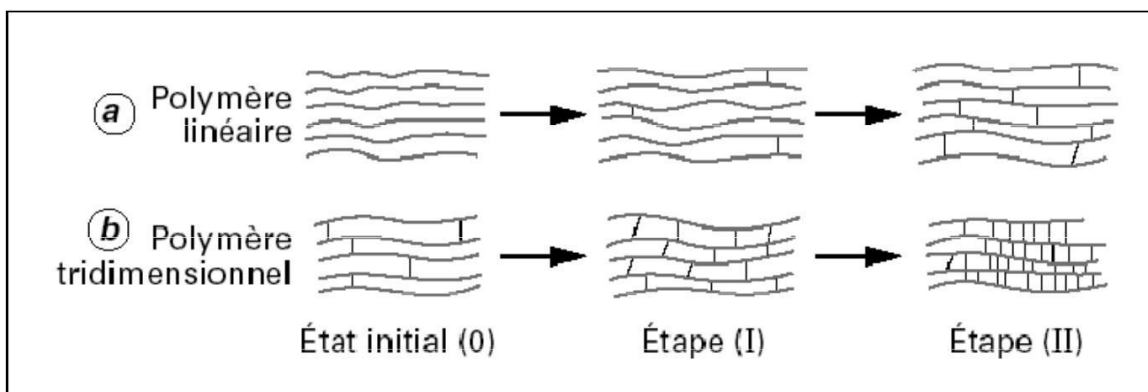


Figure III.2 : *Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel* [23]

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

❖ **Les réactions de dépolymérisation**

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

❖ **Les réactions conservant le squelette macromoléculaire**

Pour des taux d'avancement relativement faibles, ces réactions n'ont pratiquement aucun effet sur les propriétés mécaniques, mais peuvent affecter d'autres propriétés des polymères, essentiellement les propriétés électriques et optiques. Ce type de réactions se produit essentiellement au niveau des groupements latéraux par leur modification, l'élimination et la formation de doubles liaisons ou par cyclisation intramoléculaire comme la montre la figure III.3 [19].

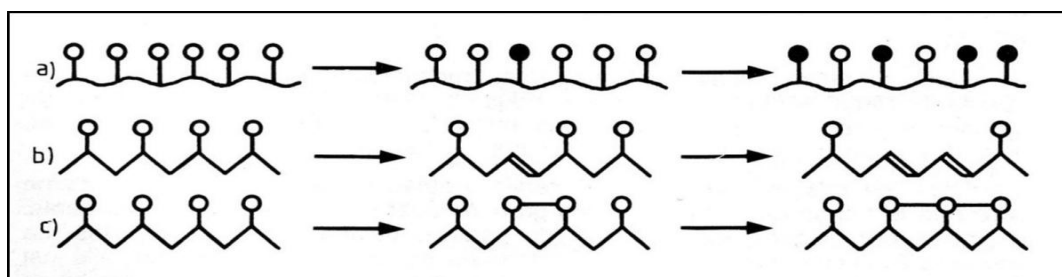


Figure III.3 : Les principaux types de réactions conservant le squelette Macromoléculaire (a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire [19]

III.2. Mécanismes de vieillissement des polymères

III.2.1. Vieillissement thermique des polymères

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

III.2.1.1. La polymérisation en chaîne

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

Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit [19]

L'amorçage : c'est la formation des centres actifs à partir du monomère,

La propagation : croissance des chaînes de polymère par additions successives.

La terminaison : destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

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

III.2.1.2. Polymérisation radicalaire:

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

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

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



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

- **La deuxième phase est la phase de propagation**

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

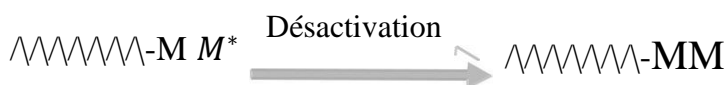


Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation:



- **La troisième phase est la phase de terminaison**

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



III.2.1.3. Polymérisation anionique

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

III.2.1.4. Polymérisation cationique:

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

III.2.1.5. Polymérisation par transfert de groupe

Cette méthode permet d'obtenir des polymères acryliques [poly méthacrylate de méthyle(PMMA) en particulier] iso-moléculaires et de masses molaires prédéterminées. [23]

Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes. La télomérisation est par exemple utilisée pour synthétiser les plastiques acryliques. [24]

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

III.3. Le rayonnement UV

Le rayonnement UV est l'un des principaux facteurs à l'origine de la dégradation des polymères [25]. Le taux de dégradation dépend de la composition du polymère, de l'interaction entre la résine et les espèces photo actives, de l'oxygène et de l'intensité de la lumière [26].

Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en quatre catégories :

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

D'une façon générale, plus la longueur d'onde est courte, plus le rayonnement est énergétique, et plus elle est nocive si elle atteint la terre en quantité suffisante.

Le rayonnement UVA est la forme la moins endommageant des radiations UV et atteint la terre dans les plus grandes proportions. La plupart des rayons UVA passent à travers la couche d'ozone. Le rayonnement UVB peut être plus nocif.

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

Les rayonnements UV ne représentent que 1 - 5 % de l'irradiation totale du soleil mais ils sont plus dégradants en raison de leur forte pénétration dans les matrices organiques. [27]

III.3.1. Mécanismes de la dégradation par UV

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

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

Les radicaux primaires formés dans le polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique. [12]

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

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

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

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

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

Ces changements moléculaires ont habituellement comme conséquence le changement des propriétés physico-chimiques du matériau. [12]

Conclusion

Le terme de "vieillessement" est utilisé dans le cas des polymères pour décrire toute modification et/ou altération, généralement lente et irréversible, des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effets de l'environnement extérieur. 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, . . .).

Introduction

Dans ce présent chapitre nous aborderons les résultats obtenus suite aux différents essais de caractérisation effectués sur les différentes éprouvettes à savoir :

- Essai de traction
- Essai de compression
- Essai de micro-dureté

Ainsi que la discussion des caractéristiques mécanique de nos mélanges, qui se porte sur le comportement de :

- Module d'élasticité (E) .
- Contrainte à la limite élastique (σ_e) .
- La déformation à la limite élastique .
- La contrainte à la rupture .
- La déformation à la rupture.
- La micro dureté.

V.1.Caractérisation Mécanique

V.1.1.Courbes Contrainte-Déformation

V.1.1.1.Courbes Contrainte vraie -Déformation vraie du PMMA vierge :

- **Cas de traction**

La Figure V.1 montre la courbe contrainte vraie en fonction de la déformation vraie en traction uni axiale d'une éprouvette réalisé avec du 100% PMMA.

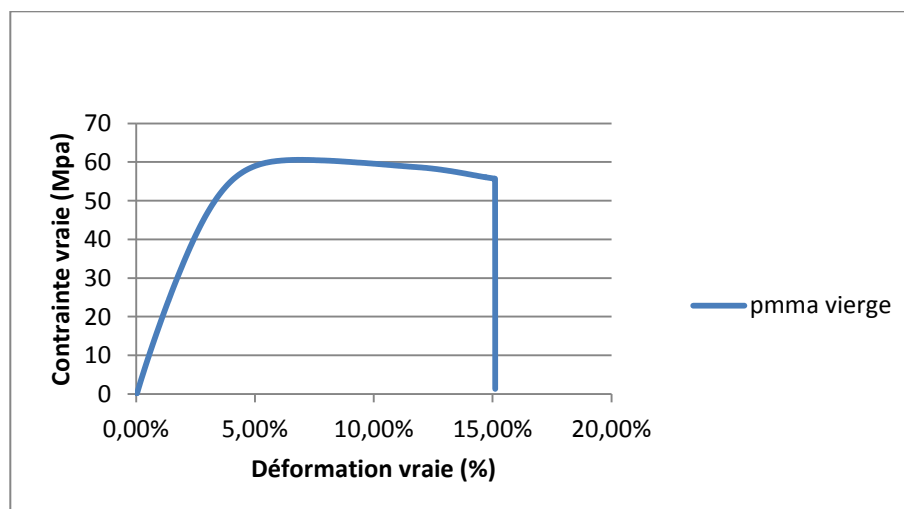


Figure V.1 : Courbe contrainte vraie- déformation vraie du polymère 100% PMMA cas de traction

La courbe de traction du 100% PMMA présente un comportement élasto-plastique comprenant 2 paliers, palier élastique et palier plastique. Avec une contrainte élastique de $\sigma_e=52.56$ MPa, une déformation élastique de $\epsilon_e=4$ %. Elle montre aussi une contrainte à la rupture de l'ordre de $\sigma_r =56.70$ MPa, ainsi qu'une déformation à la rupture de $\epsilon_r =15,11$ %, un module d'élasticité $E= 1781,51$ MPa

• **Cas de compression :**

La Figure V.2 montre la courbe contraintes vraie-déformation vraie $\sigma_v (\epsilon_v)$ donnée par une éprouvette réalisée avec du 100% PMMA, soumise à une compression uni axial.

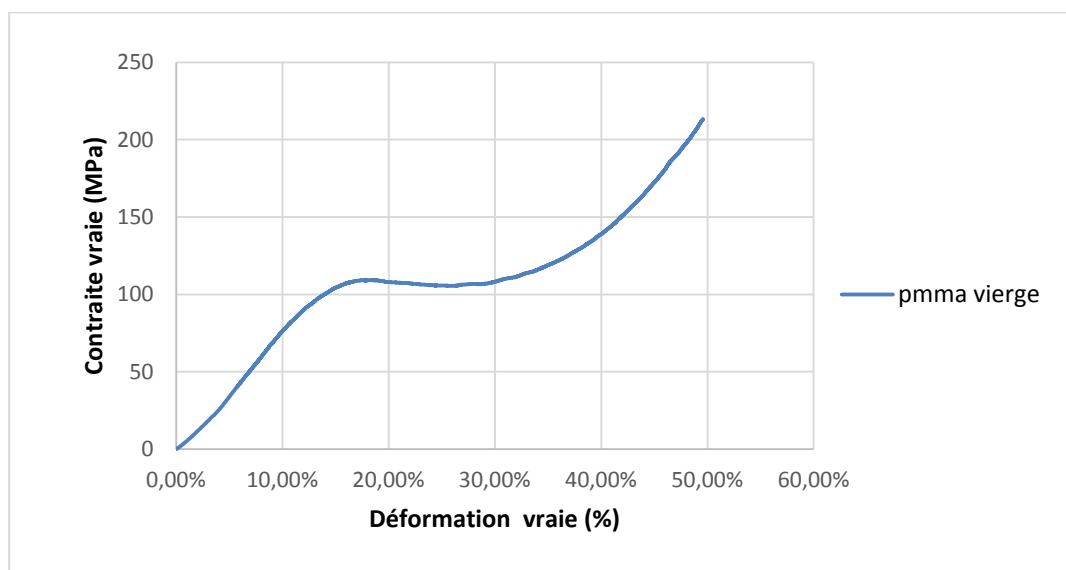


Figure V.2 : Courbe contrainte déformation du polymère 100% PMMA cas de compression

La courbe de compression du 100% PMMA présente un comportement viscoélastoplastique suivi d'un durcissement avant la rupture, avec une contrainte élastique de 98.99 MPa, une déformation élastique qui ne dépasse pas 11.97%. Elle montre aussi un module de Young allant jusqu'à 1795,04 MPa.

V.1.1.2. La superposition des courbes PMMA vierge et mélanges PMMA-TiO₂ en traction

Afin de mettre en évidence l'influence de l'ajout de TiO₂ sur les caractéristiques mécaniques du PMMA, nous faisons une comparaison des différents résultats obtenus. En traçant sur un même graphe les différentes courbes de traction obtenues avec l'ajout de 1% ,2% et 3% de TiO₂ au PMMA afin de montrer tous les rapports probables.

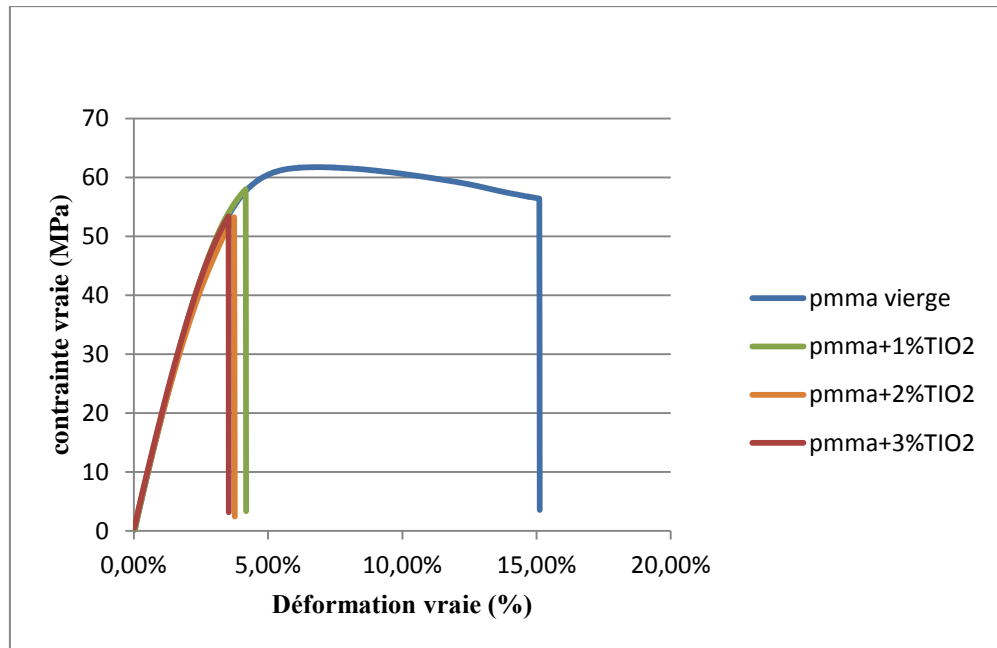


Figure V.3 : Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA vierge et les mélanges PMMA - TiO_2

Plusieurs paramètres peuvent être relevés par un simple constat visuel. Le module de Young (la pente de la droite), la limite élastique et la limite à la rupture ainsi la déformation à la rupture.

Concernant le module de Young, la limite élastique et la contrainte à la rupture, l'ajout de TiO_2 au PMMA n'influe pas sur ces trois caractéristiques.

La comparaison des courbes de comportement du PMMA vierge avec celui des mélange montre aussi que le comportement des mélange enregistre une diminution de près de 10 % d'allongement à la rupture par rapport au PMMA vierge. Ce qui nous incite à dire que le PMMA se fragilise après l'ajout de TiO_2 . Ceci peut être attribué à la mauvaise interaction entre le PMMA et le TiO_2 .

La figure suivante montre l'évolution de la déformation à la rupture du PMMA vierge et les différents mélanges PMMA- TiO_2 .

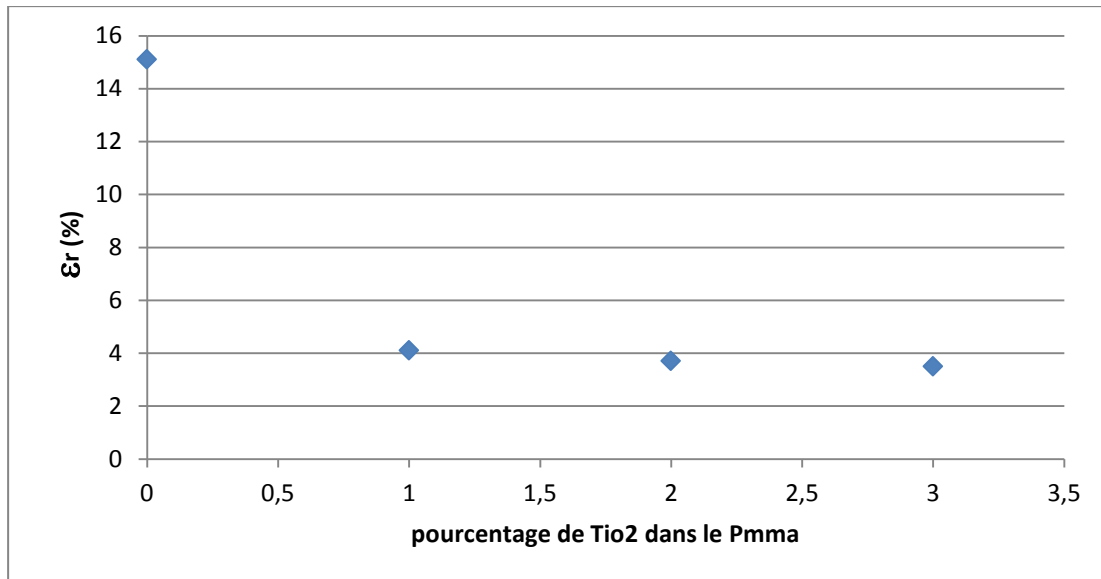


Figure V.4 : courbe de la déformation à la rupture (\mathcal{E}_r) en fonction du % de TiO_2 ajouté cas de traction

V.2. Comportement des mélanges PMMA- TiO_2 avant et après vieillissement accéléré par UV en de compression

L'influence de vieillissement accéléré par UV sur le comportement de ces mélanges a été analysée à une vitesse de déformation de 2 mm/min et à température ambiante 25°C (289 K). L'évolution de la contrainte vraie- déformation vraie avant et après vieillissement accéléré ultraviolet des mélanges PMMA- TiO_2 est montrée sur les figures V.5 /V.8/V.11 .

VI.2.1. Comportement mécanique du mélange PMMA+1% TiO_2 avant et après dégradation UV

Afin de mettre en évidence l'influence des UV sur les caractéristiques mécaniques de ces mélanges, nous faisons varier le temps d'exposition au UV pour pouvoir faire une comparaison des différents résultats obtenus.

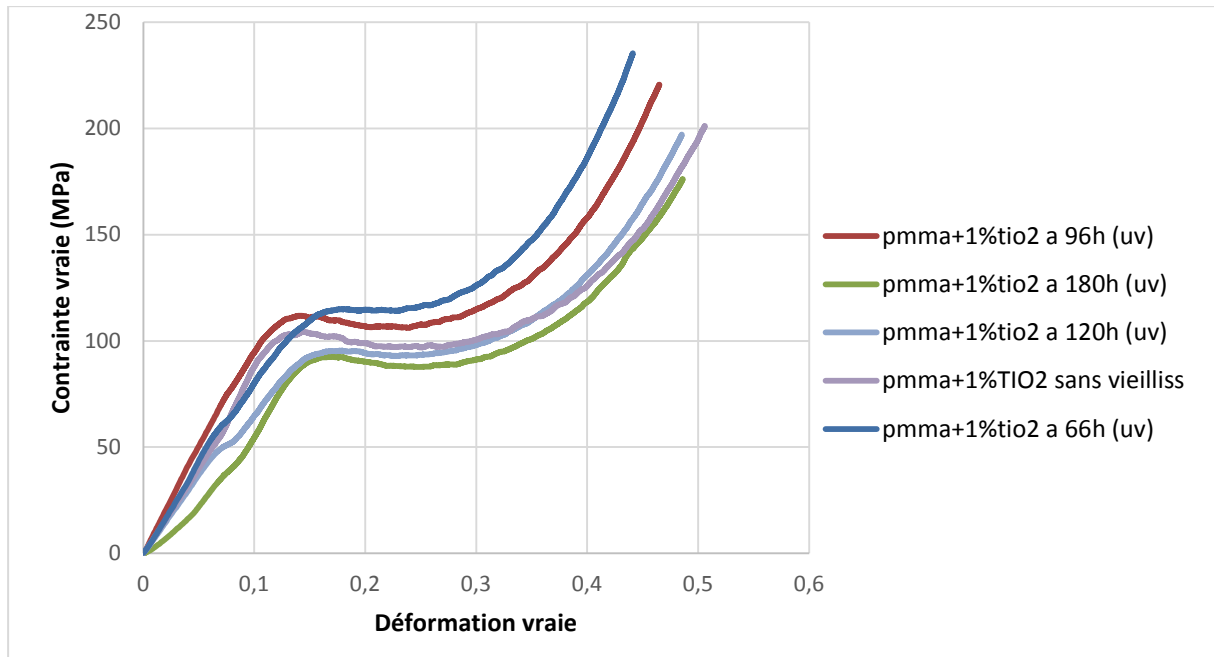


Figure. V.5 : Superposition des courbes contrainte vraie-déformation vraie de mélange PMMA+1 % TiO_2 cas de compression

Une augmentation des propriétés mécaniques (limite élastique, ainsi que le module de Young) est constatée sur les échantillons exposés à 66h et 96h, à partir de 120 heures on remarque une diminution de ces dernières. Comme le montre la figure V.5

V.2.1.1. Tracée de la courbe du Module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV

Tableau V.1: variation du module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV

Durée d'exposition au UV (h)	Le module de Young (E)
0h	780,637032
66h	821,435287
96h	1005,37906
120h	730,684622
180h	479,788854

La figure suivante montre l'évolution de module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV .

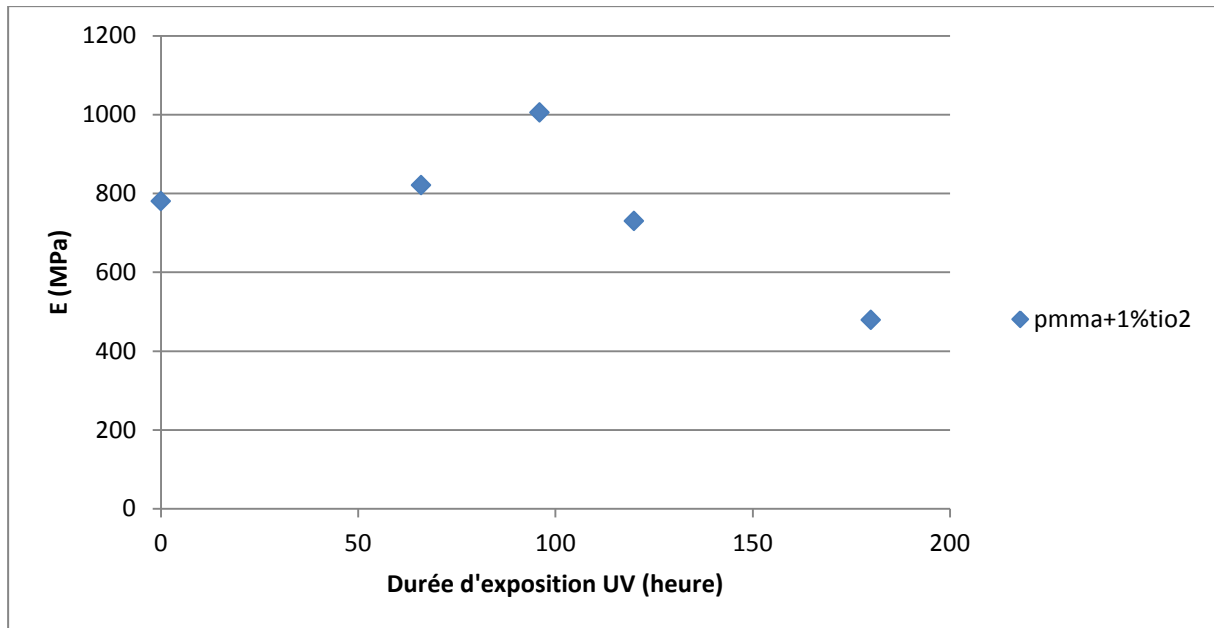


Figure V.6 : courbe du module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV du mélange PMMA+1%TiO2

V.2.1.2. Tracée de la courbe de limite d'élasticité en fonction de la durée d'exposition au UV

La figure suivante montre l'évolution de la limite élastique en fonction de la durée d'exposition au UV du mélange PMMA+1%TiO2

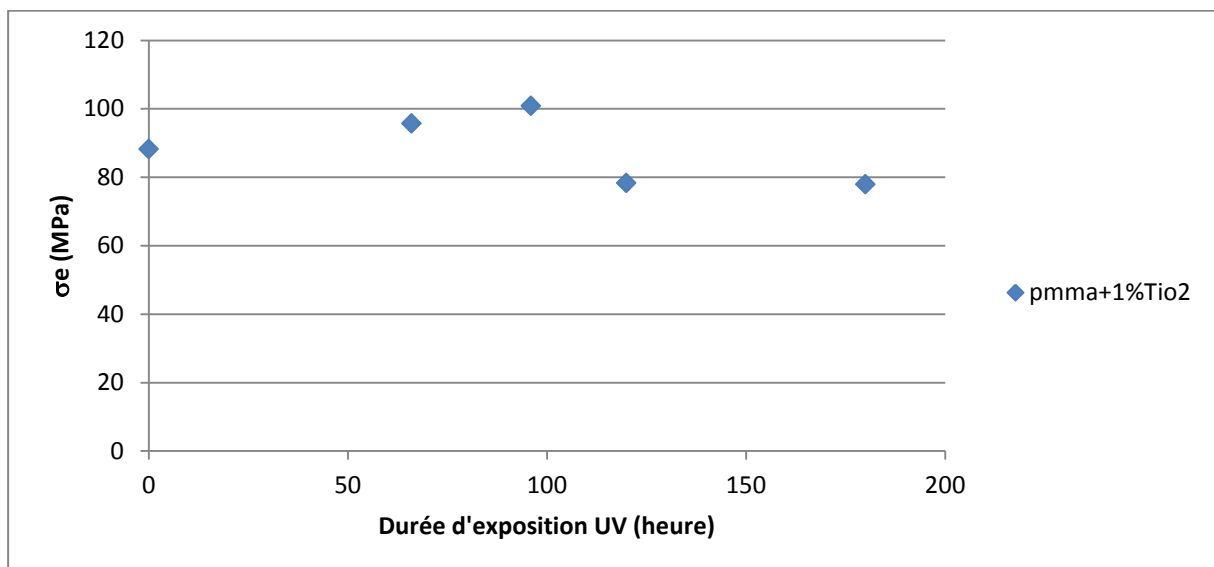


Figure V.7 : courbe de la limite élastique en fonction de la durée d'exposition au UV du mélange PMMA+1%TiO2

V.2.2. Comportement mécanique de mélange PMMA+2% TiO₂ avant et après dégradation UV

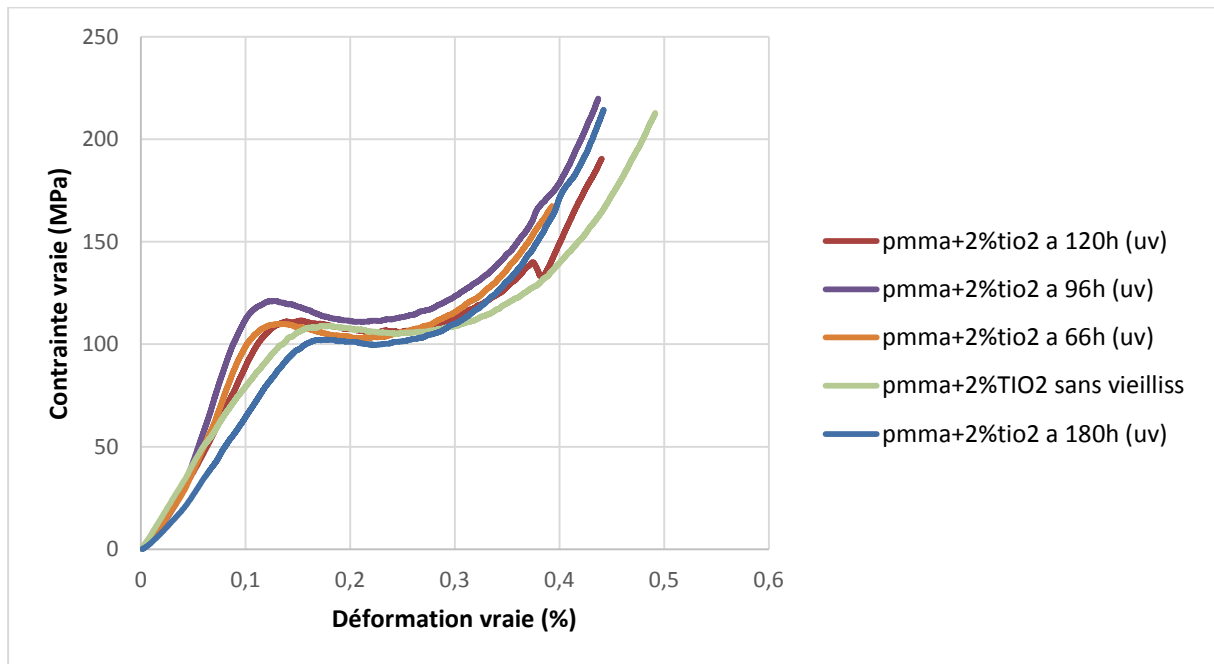


Figure. V.8 : Superposition des courbes contrainte vraie-déformation vraie de mélange PMMA+2% TiO₂ cas de compression

La superposition des courbes de compression obtenues (figure V.8) pour les échantillons vieillis à 66h,96h, et 120h, montre une élévation des propriétés mécaniques (limite d'élasticités et module de Young), et une dégradation pour celui de 180h

V.2.2.1. Tracé de la courbe du Module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV

Tableau V.2: variation du module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV

Durée d'exposition au UV (h)	Le module de Young (E)
0h	775,900898
66h	968,750954
96h	1104,12888
120h	882,485367
180h	656,496157

La figure suivante montre l'évolution de module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV.

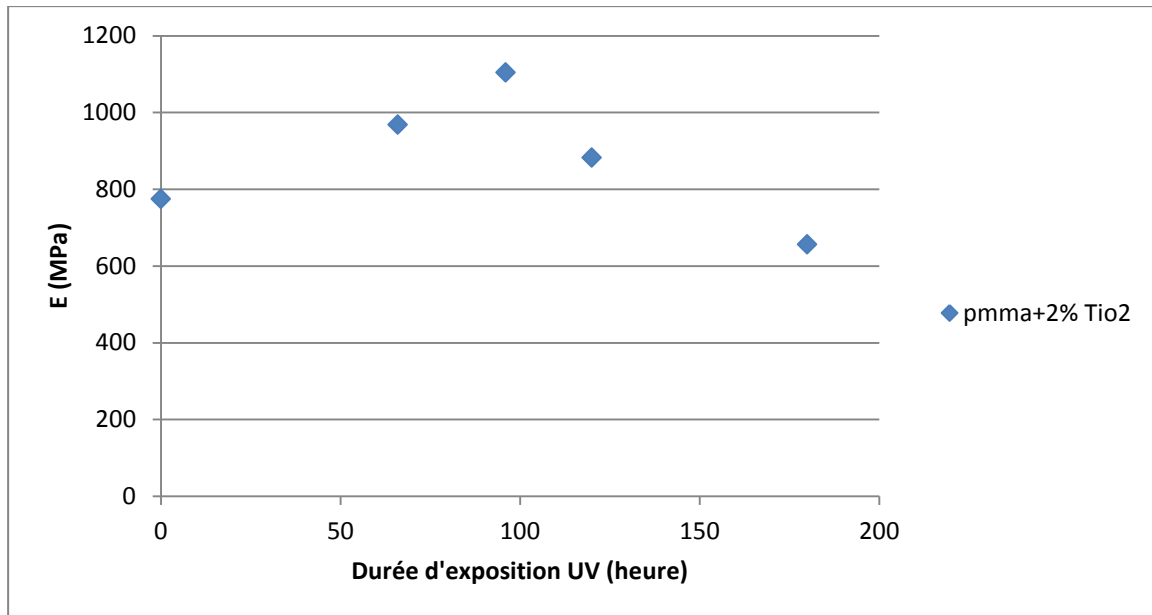


Figure V.9 : courbe du module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV du mélange PMMA+2%TiO2

V.2.2.2. Tracée de la courbe de la limite d'élasticité en fonction de la durée d'exposition au UV

La figure suivante montre l'évolution de la limite élastique en fonction de la durée d'exposition au UV du mélange PMMA+2%TiO2

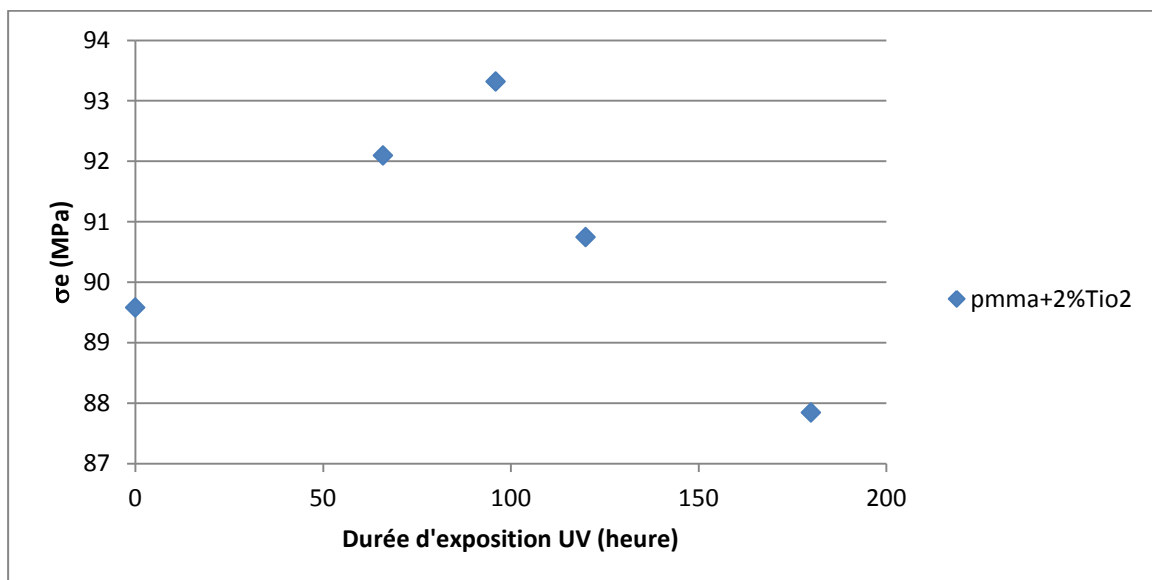


Figure V.10 : courbe de la limite élastique en fonction de la durée d'exposition au UV du mélange PMMA+2%TiO2

V.2.3.Comportement mécanique de mélange PMMA+3% TiO₂ avant et après dégradation UV

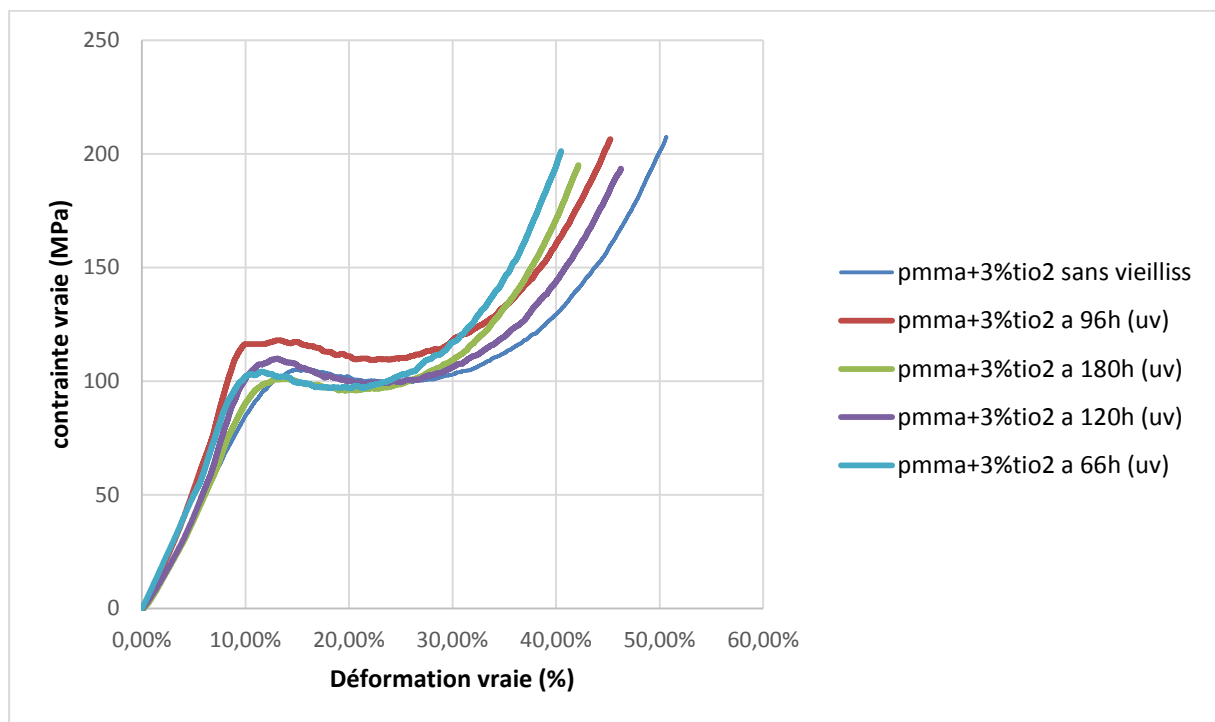


Figure V.11 : Superposition des courbes contrainte vraie-déformation vraie de mélange PMMA+3% TiO₂ cas de compression

La superposition des courbes de compression obtenues (figure V-11) pour les échantillons vieillis à 66h, 96h, 120h, et 180h montrent une élévation des propriétés mécaniques (limite d'élasticités et module de Young),

V.2.3.1. Tracée de la courbe du Module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV

Tableau V.3: variation du module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV

Durée d'exposition au UV (h)	Le module de Young (E)
0h	736,389
66h	945,910
96h	982,454
120h	753,139
180h	747,489

La figure suivante montre l'évolution de module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV du mélange PMMA+3% TiO₂.

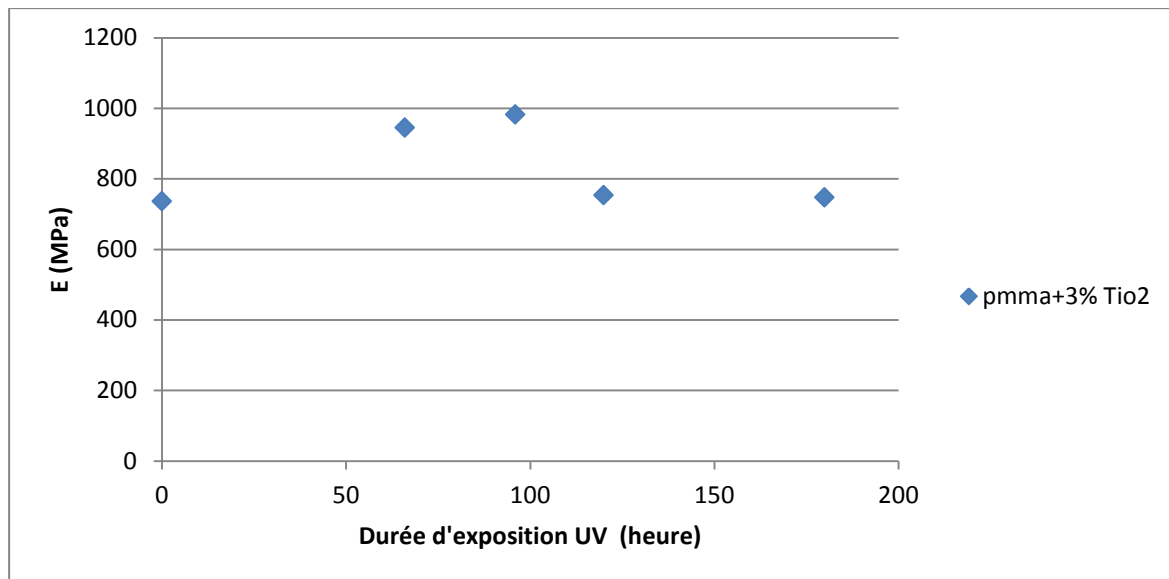


Figure V.12 : courbe du module de Young en fonction de la durée d'exposition au UV du mélange PMMA+3%TiO2

V.2.3.2. Tracée de la courbe de la limite d'élasticité en fonction de la durée d'exposition au UV

La figure suivante montre l'évolution de la limite élastique en fonction de la durée d'exposition au UV du mélange PMMA+3%TiO2.

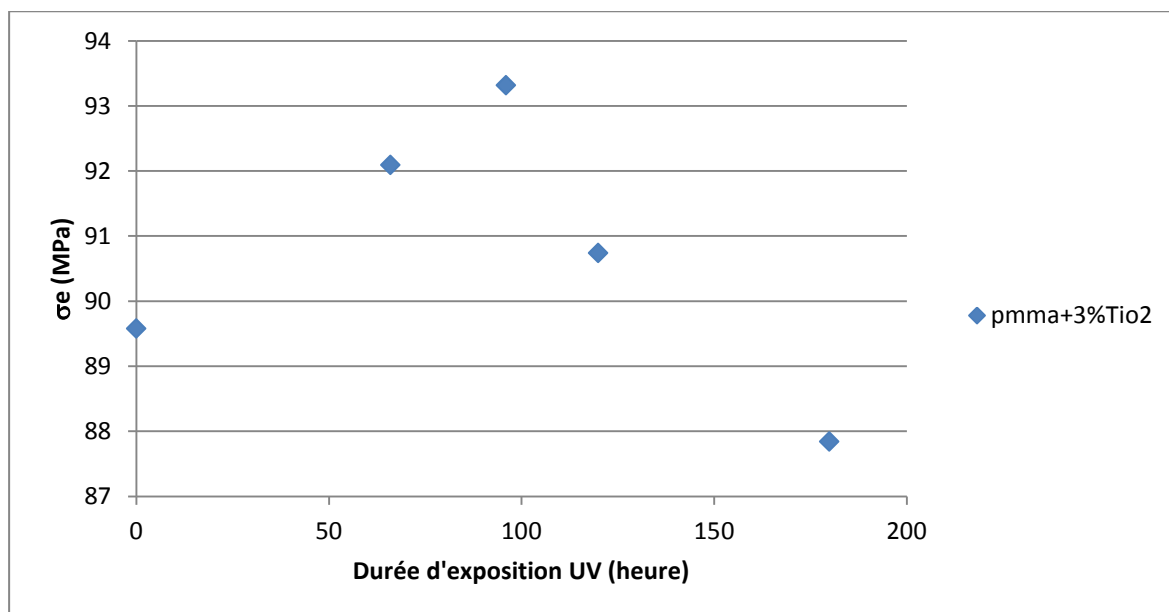


Figure V.13 : courbe de la limite élastique en fonction de la durée d'exposition au UV du mélange PMMA+3%TiO2

V.4. Essai de microdureté

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

V.4.1. Tracée des courbes de la microdureté des différents échantillons en fonction de la durée d'exposition au UV .

Tableau V.4:valeurs de la micro dureté HK à différents mélange avant et après différents temps de maintien sous UV.

	100% PMMA	PMMA+1% TiO ₂	PMMA+2% TiO ₂	PMMA+3% TiO ₂
0 heure	8	14	11	9
66 heures	9	12	13	11
96 heures	10	12	10	10
120 heures	12	13	14	13
180 heures	15	14	13	12

La figure suivante montre l'évolution de la micro-dureté du PMMA vierge en fonction de la durée d'exposition à UV.

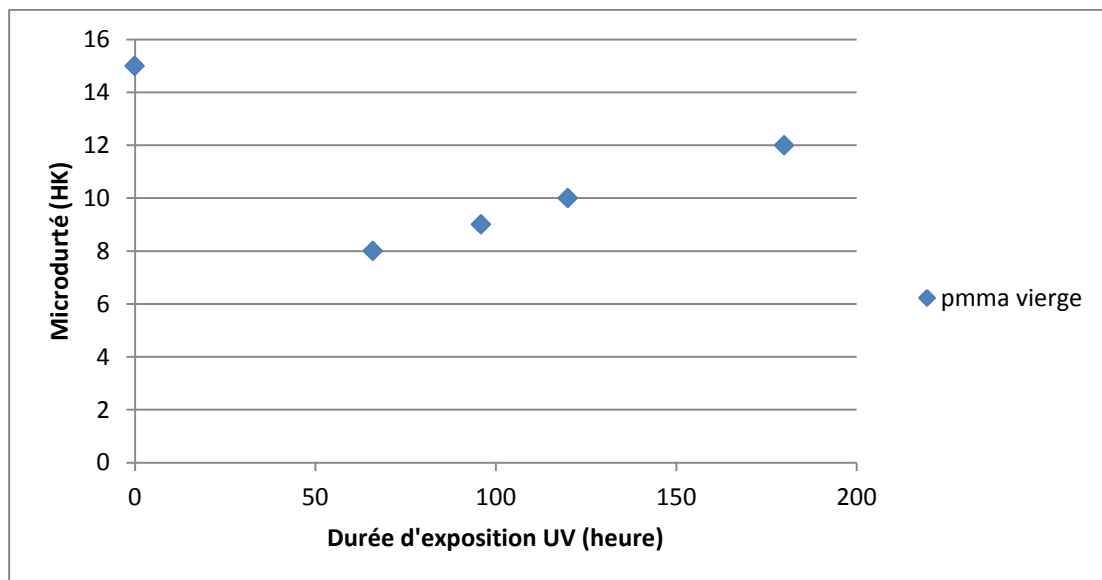


Figure V.14 : la micro-dureté du mélange PMMA vierge en fonction de la durée d'exposition au UV .

Suite aux résultats de mesure de la micro dureté, effectuées sur l'ensemble des éprouvettes vieillis par UV à différents temps, nous constatons que la dureté est affectée par le vieillissement.

Nous remarquons une chute de la valeur de la microdureté à 66h puis une augmentation jusqu'à 180h.

La figure suivante montre l'évolution de la micro-dureté du PMMA+1% TiO_2 en fonction de la durée d'exposition au UV.

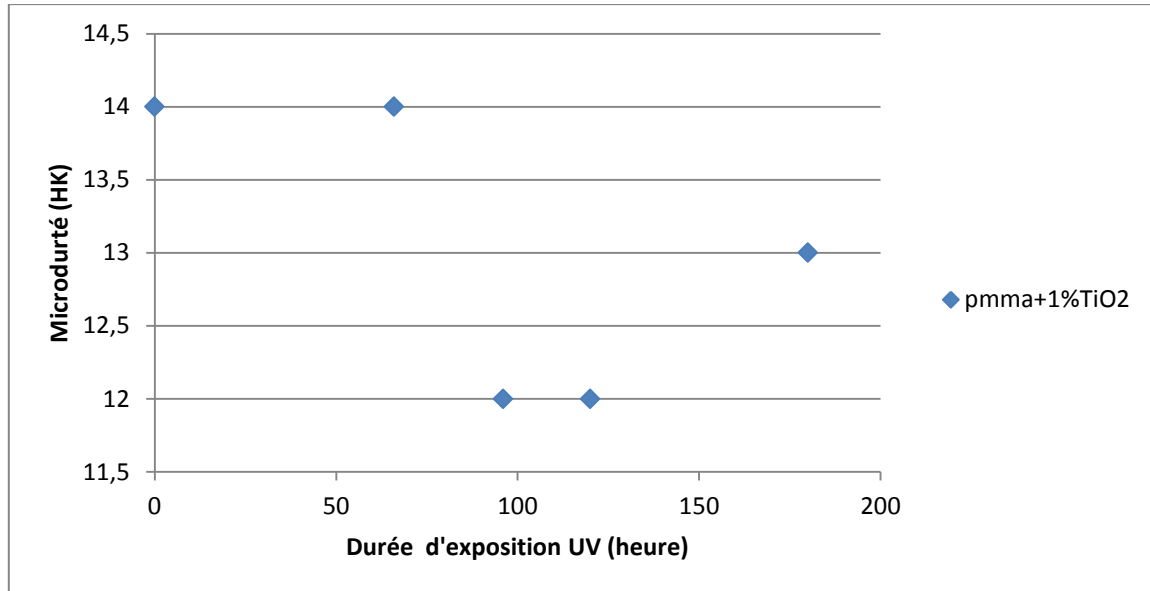


Figure V.15 : la micro-dureté du mélange PMMA+1% TiO_2 en fonction de la durée d'exposition au UV.

La figure suivante montre l'évolution de la micro-dureté du PMMA+2% TiO_2 en fonction de la durée d'exposition au UV.

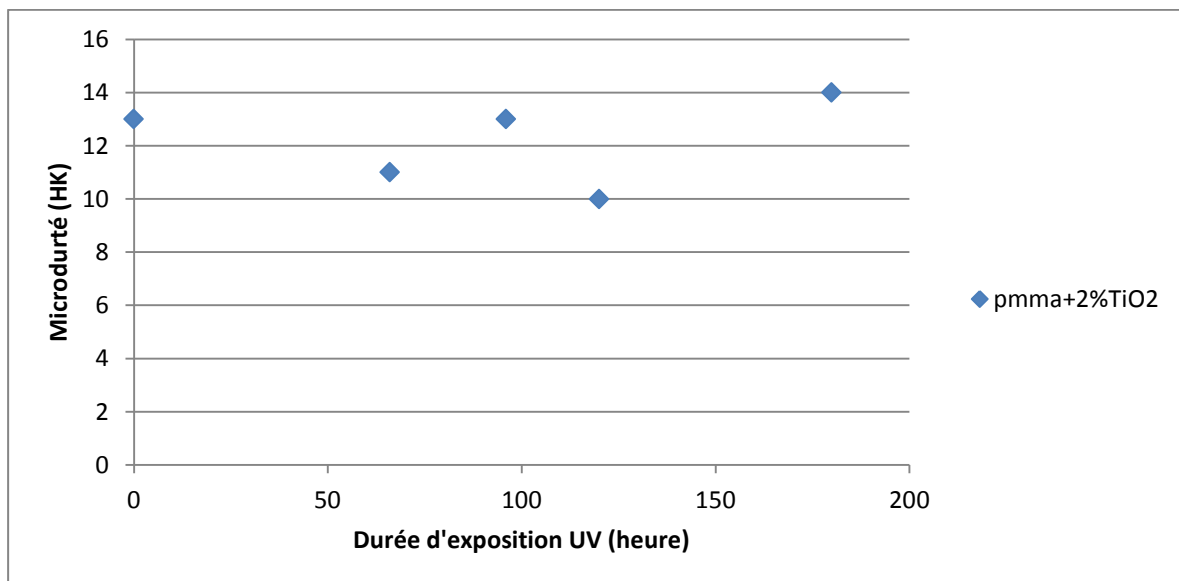


Figure V.16 : la micro-dureté du mélange PMMA+2% TiO_2 en fonction de la durée d'exposition au UV .

La figure suivante montre l'évolution de la micro-dureté du PMMA+3% TiO_2 en fonction de la durée d'exposition au UV.

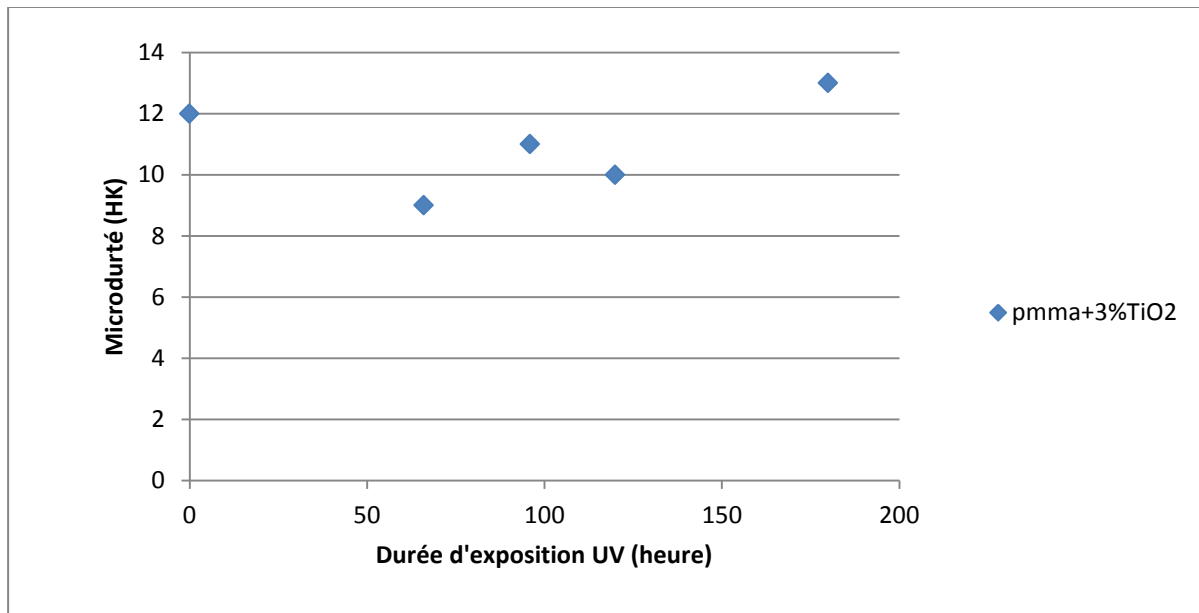


Figure V.17 : la micro-dureté du mélange PMMA+3% TiO_2 en fonction de la durée d'exposition au UV .

Sur ces trois dernières figures nous observons des changements de différents ordres. Ces changements peuvent être attribués à :

- Réarrangements moléculaires provoquant une densification de nos mélanges.
- Création de nouvelles liaisons.
- Coupures des chaînes.