

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



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



MEMOIRE

De fin d'études

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

Option : Science des matériaux

Thème :

**Etude expérimentale de comportement mécanique
de PMMA à l'état vierge et après vieillissement par
UV**

Proposé et dirigé par :

M^r FERHOUM Rabah

Réalisé par :

M^{elle} KAL Naima

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES POLYMERES	
Introduction	03
I.1. Définition d'un polymère	04
I.2. Elaboration des polymères	04
I.2.1. Polymérisation.....	04
I.2.1.1 polymérisation par addition	04
I.2.1.2 polycondensation	05
I.3. Les type de polymères	05
I.3.1. Les homopolymères	06
I.3.2. Les copolymères.....	06
I.4. Masse molaire	07
I.5. Structure moléculaire	08
I.5.1. Polymères linéaires	08
I.5.2. Polymères ramifiés.....	09
I.5.3. Polymères à liaison transversales.....	10
I.5.4. Polymères réticulés	10
I.6. Cristallinité des polymères.....	11
I.7. Classes de polymères	12
I.7.1. Les élastomères	13
I.7.2. Les thermodurcissables	13
I.7.3. Les thermoplastiques	13
I.8. généralités sur le comportement des polymères	13
I.8.1 comportement thermique	13
I.8.2 comportement et transition vitreuse	14
I.8.3 propriétés mécanique	16
I.8.3.1 la viscoélasticité	17

TABLE DES MATIERES

I.8.3.2 la limite élastique	17
I.8.3.3 plasticité des polymères	18
I.9 l'écrouissage	19
I.10 poly méthacrylate de méthyle(PMMA)	20
I.10.1 définition	20
I.10.2 propriétés de poly méthacrylate de méthyle	21
I.10.2.1 propriétés physiques et mécaniques	21
I.10.2.2 propriétés chimiques	21
I.10.2.3 propriétés électriques	22
I.10.2.4 propriétés thermiques	22
I.10.2.5 propriétés d'impression et de marquage	22
I.10.2.6 propriétés de mise en œuvre	22
I.10.3 comportement de poly méthacrylate de méthyle	22
I.10.3.1 effet de la vitesse de déformation	23
I.10.3.2 effet de la température	23
I.8 CONCLUSION	25

CHAPITRE II : VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

Introduction	26
II.1 Principes du vieillissement des polymères	26
II.1.2 Vieillissement chimique	26
II.1.2.1 Le vieillissement thermochimique.....	27
II.1.2.2 Le vieillissement photochimique	27
II.1.2.3 Le vieillissement hydrolytique.....	27
II.1.2.4 Le vieillissement radiochimique	27
II.2 Mécanismes de vieillissement des polymères	30
II.2.1 Vieillissement thermique des polymères	30
II.2.1.1 La polymérisation en chaîne	30
II.2.1.2 Polymérisation radicalaire	30
II.2.1.3 Polymérisation anionique	31

TABLE DES MATIERES

II.2.1.4 Polymérisation cationique.....	31
II.2.1.5 Polymérisation par transfert de groupe	32
II.3 Le rayonnement UV	32
II.3.1 Mécanismes de la dégradation par UV	33
II.4 Conclusion	35

CHAPITRE III : METHODES EXPERIMENTALES

Introduction	36
III.1 Matériau d'étude	36
III .2 Techniques expérimentales	37
III.2.1 Dispositif de vieillissement par UV	37
III.2.2 Essai de compression	37
III.2.2.1 Principe de l'essai de compression.....	38
III.2.2.2 Courbes contrainte déformation	38
III.2.2.3 Machine de compression	40
III.2.3 Spectrophotomètre Infrarouge.....	41
III.2.3.1 Principe de la spectroscopie infrarouge	41
III.2.3.2 Montage expérimental	42
III.2.4 Micro-dureté	42
III.2.4.1 : Le micro uromètre	43
III.2.4.2 Conditions expérimentales des essais de dureté	44
III.2.4.3 principe de l'essai de micro dureté.....	44

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV. Résultats et discussion..... 45

IV.1 Comportement du Poly méthacrylate de méthyle à état vierge..... 45

VI. 2 L'influence de la vitesse de chargement sur les caractéristiques mécaniques de PMMA 45

IV.3 Comportement du PMMA après vieillissement accéléré par UV 52

IV.3.1 Essai de compression 52

IV.3.2 Essai de microdureté 55

IV.3.3 Mesure de perte de masse 56

IV.4 Caractérisation microstructurale par spectroscopie infrarouge (IR) 57

IV.5 Conclusion 59

CONCLUSION GENERALE 60

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1: Produits à base polymères naturels 03

Figure I. 2 : Produits à base polymères synthétiques. 03

Figure I. 3 : Monomère. 04

Figure I.4: liaison covalente atome d'hydrogène. 04

Figure I.5: liaison covalente atome de carbone..... 04

Figure I.6 :exemple de copolymère le copolythylénestyrene..... 07

Figure I.7 : Polymère linéaire. 09

Figure I.8 : polymère ramifié 09

Figure I.9 : polymère à liaisons transversales 10

Figure I.10 : polymères réticulés..... 11

TABLE DES MATIERES

Figure I.11 : Polymères semi-cristallins	12
Figure I.12 : Polymères amorphes	12
Figure I.13 : Variation du module d'Young d'un polymère, en fonction de la température..	14
Figure I.14 : les différentes zones de transition	16
Figure I.15 comportement viscoélastique	17
Figure I.16 : Comportements typiques des polymères.....	18
Figure I.17 Le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)	20
Figure I.18 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 0.1 s ⁻¹ uniquement.	23
Figure I.19 Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA à $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ S}^{-1}$ pour différentes températures	24

Chapitre II

Figure II.1 Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires	28
Figure II.2 Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel	28
Figure II.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	29

Chapitre III

Figure III.1 Formule développée de la structure chimique du PMMA	36
Figure III .2 : Micro dureté de type KNOOP pour PMMA à l'état vierge.....	37
Figure III .3 : Dispositif de vieillissement par UV	37
Figure III.4 : la plaque de polycarbonate et le découpage des éprouvettes	38
Figure III.5 : éprouvette de compression (dimension en mm)	38
Figure III.6 (a) Machine de compression IBERTEST, (b) micro-ordinateur lie à la machine	41

Figure III.7 : spectromètre infrarouge 42

Figure III.8 : Duromètre ZWICK/R 43

Figure III.9: Empreinte laissée par le pénétrateur sur échantillon de PMMA vierge 44

Chapitre IV

Figure IV.1: Essai de comparaison du poly-méthacrylate de méthyle à l'état vierge, avec $\dot{\epsilon} = 10^{-1} S^{-1}$ à 25 °C..... 46

Figure IV.2 Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformation 47

Figure IV.3 Courbe contrainte à la limite élastique - vitesse 47

Figure IV.4 Courbe contrainte à la rupture- vitesse 48

Figure IV.5 courbe module de Young – vitesse..... 49

Figure IV.6 Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA à l'état vierge pour trois vitesses de déformations 50

Figure IV.7 courbe contrainte à la limite élastique-vitesse 50

Figure IV.8 : Evolution de la limite élastique en fonction de la vitesse de déformation..... 51

Figure IV.9 courbe module de Young – vitesse..... 52

Figure IV.10 : Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après exposition au rayonnement UV 53

Figure IV.11 : Evolution de module d'élasticité après vieillissement accéléré par UV 54

Figure IV.12 : Evolution de la limite élastique après vieillissement par UV 54

TABLE DES MATIERES

Figure IV.13 Evolution de la limite à la rupture après vieillissement accéléré par UV.....	55
Figure IV.14 : Variation de micro-dureté à l'état vierge et en fonction de durée de vieillissement accéléré ultraviolet	55
Figure IV.15 : La variation de masse en fonction de durée de vieillissement accéléré par UV	56
Figure IV.16 : Analyse chimique du PMMA à l'état vierge.....	57
Figure IV.17 : Spectre IR du PMMA vierge et PMMA photo dégradé sous UV, $\lambda = 120\text{nm}$ pour des périodes variant de 96 à 250 heures	57

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Types d'homopolymères	6
Tableau I.2 : Modes de copolymères.....	7

Je dédie ce travail

A mes très chers parents

A mon cher mari

A mes frères, mes sœurs

A ma belle famille

A tous les professeurs et enseignants

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

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

A tous mes voisins et amis.

REMERCIEMENTS

Mes premières pensées se dirigent tout naturellement vers mon promoteur Monsieur FARHOUM pour le formidable encadrement qu'il m'a accordé tout au long de ce travail.

Je ne peux que le remercier, non seulement pour ses compétences scientifiques, mais aussi pour ses qualités humaines et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Mes remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail.

*Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du laboratoire de recherche (LECM) et je remercie tous les membres, particulièrement
M'ABOU.H et M'AMIRET.B.*

Je remercie bien évidemment mes camarades de promotion pour leur soutien inconditionnel.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux polymères sont employés dans diverses applications où la longévité est exigée. Cependant, l'inconvénient majeur de ces matériaux reste leur forte sensibilité au vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques. Cela est dû à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'action du soleil, de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène. L'initiation de cette dégradation est provoquée essentiellement par les résidus métalliques de catalyseurs et par la présence des chromophores capables d'absorber l'énergie radiative du soleil, conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telles que, la rupture des chaînes, la peroxydation, l'élimination de petites molécules et la réticulation. Quelque soit le type de réaction, elle conduit à des changements indésirables dans les propriétés telles que : la coloration, la déformation et la fissuration de la surface, le changement dans la résistance à la rupture et à l'allongement, etc. Ceci conduit ultimement à la détérioration des propriétés physiques, mécaniques et esthétiques des matériaux polymères qui réduit fortement la durée de vie de ces matériaux.

Les études du mécanisme de vieillissement sont en général effectuées au moyen des essais accélérés en simplifiant la complexité de la contrainte climatique. Donc, ce travail repose sur la validation d'essais de vieillissement accéléré corrélés à l'exposition naturelle et sur la validation des techniques de caractérisation du vieillissement. L'objectif final attendu est de caractériser les paramètres déterminant du vieillissement et d'apporter des éléments à la compréhension du mécanisme de dégradation chimique des polymères amorphes telle que le poly méthacrylate de méthyle (PMMA).

Ce travail se compose de quatre parties :

- La première partie, consacrée à une étude bibliographique présente, les généralités sur les polymères ainsi leur comportement mécanique et particulièrement le PMMA.
- Pour la deuxième partie, nous avons présenté quelques notions sur les résines acryliques et leur comportement au vieillissement.
- Dans la partie expérimentale, les techniques de caractérisation utilisées sont présentées.

- La quatrième partie, discussions des résultats.
- Enfin, en terminera par une conclusion générale qui présente le bilan de tout ce travail.

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR LES POLYMERES

INTRODUCTION

Depuis des siècles, nous utilisons les polymères naturels, tirés des végétaux et des animaux, tels que le bois (Figure I.1), 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 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 (Figure I.2) 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.



Figure I.1: *Produits à base polymères naturels.* [1]



Figure I. 2 : *Produits à base polymères synthétiques.* [1]

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.3) liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes.

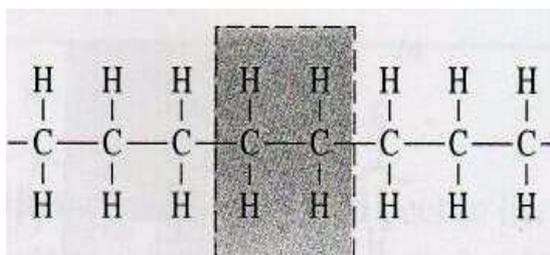


Figure I. 3 : Monomère.

Un atome de carbone comporte quatre électrons pouvant participer à une liaison covalente (Figure I.4) tandis qu'un atome d'hydrogène n'a qu'un électron de liaison (Figure I.5). [2]

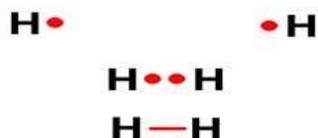


Figure I.4: liaison covalente atome d'hydrogène.



Figure I.5: liaison covalente atome de carbone.

I.2. Elaboration des polymères

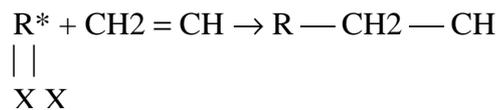
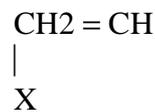
I.2.1. Polymérisation

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. [3]

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 chimique : 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. [3]

I.3. Les type de polymères

Il existe deux types de polymères :

- les homopolymères ;
- les copolymères.

I.3.1. Les homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Nous citons comme exemple, le polyéthylène. [4]

Il existe, au sein des homopolymères, différents types.

➤ **Types d'homopolymères**

Les différents types d'homopolymères sont représentés dans le Tableau I.1. Notons que A représente l'unité de l'homopolymère.

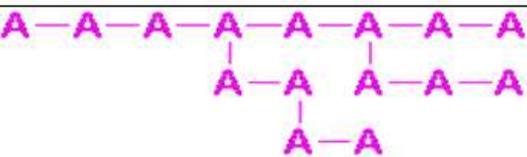
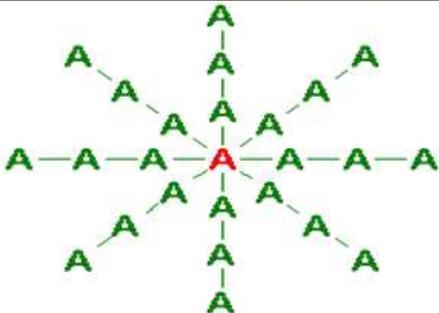
Types	Formes
les homopolymères linéaires.	
les homopolymères branchés.	
Les homopolymères étoilés	

Tableau I.1 : types d'homopolymères. [5]

I.3.2. Les copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités.

Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.

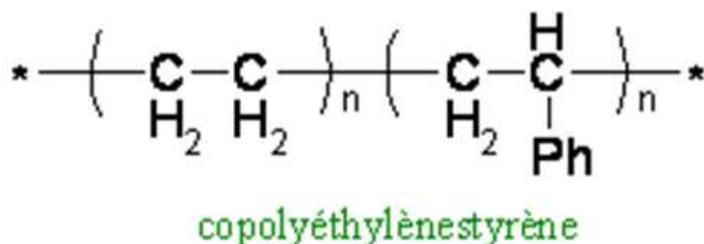


Figure I.6: exemple de copolymère le copolyéthylènestyrène. [5]

➤ **Types de copolymères**

A et B seront deux unités différentes du copolymère. Les modes sont résumés en le Tableau I.2 :

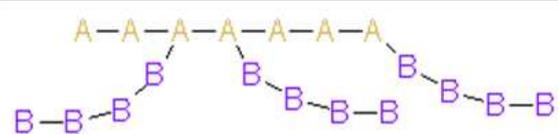
Mode	Forme
le mode statistique.	A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A
le mode alterné.	A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A
le mode séquencé.	A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B
le mode greffé	

Tableau I.2 : Modes de copolymères. [5]

I.4. Masse molaire

Les polymères à très longues chaînes ont une masse molaire extrêmement élevée (de l'ordre de 10^5 à 10^7 g/mole). Durant la polymérisation, les macromolécules synthétisées à partir de molécules plus petites forment des chaînes dont la longueur et la masse molaire sont variables. C'est pourquoi on donne généralement la masse molaire moyenne, que l'on détermine en mesurant diverses propriétés physiques telles que la viscosité.

On définit la masse molaire moyenne de plusieurs façons.

Pour obtenir la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n , on répartit les chaînes en une série de plages de masse molaire, puis on détermine la proportion numérique des chaînes faisant partie de chaque plage.

L'expression mathématique de la masse molaire moyenne en nombre est donnée par la formule suivante :

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i \quad [6] \quad \text{(I.1)}$$

Avec :

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

M_i : Masse molaire moyenne de la plage de masse molaire.

x_i : Proportion des chaînes faisant partie de cette plage.

La masse molaire moyenne en masse \bar{M}_m repose sur la proportion massique des molécules faisant partie de diverses plages de masse molaire. On calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$\bar{M}_m = \sum f_i M_i \quad [6] \quad \text{(I.2)}$$

M_i : Masse molaire moyenne d'une plage de masse molaire.

f_i : Représente la proportion massique des molécules faisant partie de cette plage.

I.5. Structure moléculaire

Selon leurs structures, on distingue quatre types de polymères.

I.5.1. Polymères linéaires

Dans les polymères linéaires (Figure I.7), les monomères sont joints bout à bout en chaînes simples, ce sont de longues chaînes flexibles qui font penser à une masse de spaghetti.

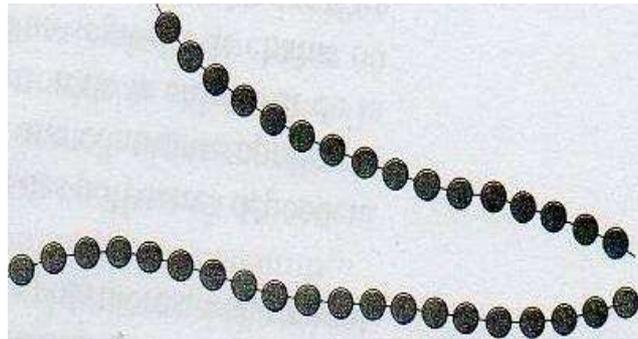


Figure I.7 : *Polymère linéaire.* [6]

Chaque cercle représente un monomère. Dans le cas des polymères linéaires, les liaisons de Van Waals (interaction électrique de faible intensité entre atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal) entre les chaînes peuvent être prononcées.

Parmi les polymères courants qui adoptent une structure linéaire, figurent le polyéthylène, le polychlorure de vinyle, le polystyrène, le poly méthacrylate de méthyle, le nylon et les fluorocarbones.

I.5.2. Polymères ramifiés

Les polymères ramifiés (Figure I.8) se caractérisent par la présence de chaînes latérales (ramifications) qui sont raccordées aux chaînes principales.

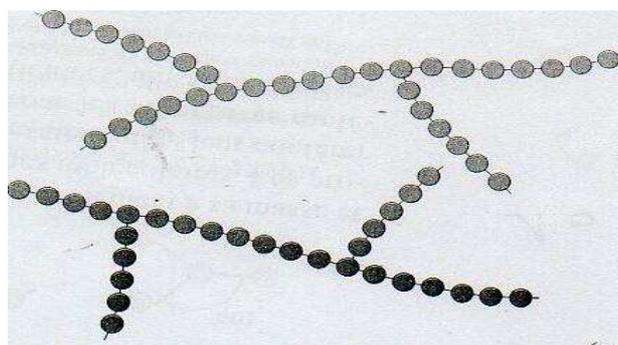


Figure I.8 : *polymère ramifié.* [6]

Les ramifications résultent des réactions latérales qui surviennent lors de la synthèse du polymère. Les ramifications latérales amoindrissent le potentiel de

compaction d'une chaîne et par conséquent, la masse volumique du polymère. Les polymères qui adoptent une structure linéaire peuvent aussi être ramifiés.

I.5.3. Polymères à liaison transversale

Dans les polymères à liaison transversale (Figure I.9). Des liaisons covalentes joignent en divers points des chaînes linéaires adjacentes.



Figure I.9 : *polymère à liaisons transversales.*

Ces liaisons transversales apparaissent lors de la synthèse d'un polymère ou à la suite d'une réaction chimique irréversible, habituellement effectuée à haute température, et résultent souvent de l'ajout d'atomes ou de molécules à la chaîne. De nombreux matériaux élastiques en caoutchouc comportent des liaisons transversales, qui apparaissent lors de la vulcanisation (*curage*) est le procédé chimique consistant à incorporer un agent vulcanisant (soufre, le plus souvent) à un élastomère brut pour former après cuisson des ponts entre les macromolécules. Cette opération rend le matériau moins plastique mais plus élastique).

I.5.4. Polymères réticulés

Les monomères trifonctionnels, à trois liaisons covalentes actives, forment des réseaux tridimensionnels appelés polymères réticulés.

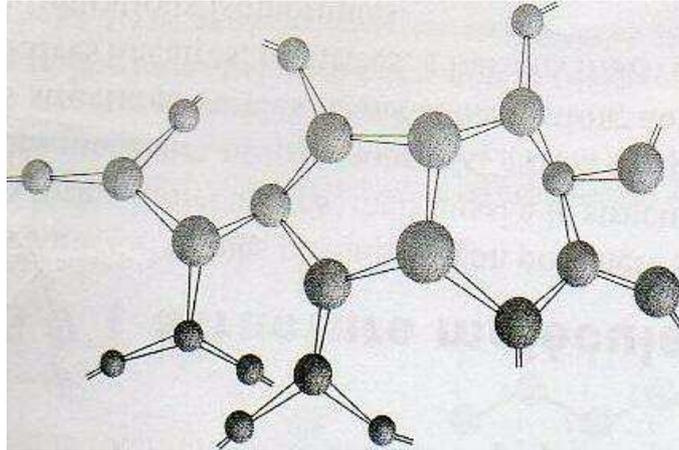


Figure I.10 : *polymères réticulés.*

Par ailleurs, les polymères comportant de très nombreuses liaisons transversales (Figure I.10) sont aussi des polymères réticulés. De tels matériaux possèdent des propriétés mécaniques et thermiques distinctives ; les époxydes et les phénol-formaldéhydes appartiennent à ce groupe.

Soulignons qu'un polymère présente généralement plus d'un type de structure .Ainsi, un polymère essentiellement linéaire peut également avoir un certain nombre de ramifications et de liaisons transversales.

La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler.

I.6. Cristallinité des polymères

La cristallinité des polymères désigne l'arrangement des chaînes moléculaires en un réseau atomique ordonné. On peut décrire les structures cristallines à l'aide de leurs mailles élémentaires, qui sont souvent très complexes. En général, les substances constituées de petites molécules (comme l'eau) sont soit entièrement cristallines (état solide), soit entièrement amorphes (état liquide).

En raison de leur taille et souvent de leur complexité, il arrive fréquemment que les molécules des polymères ne soient que partiellement cristallines (ou semi- cristallines) (Figure I.11) et qu'elles comportent des régions cristallines dispersées au sein du matériau amorphe (Figure I.12).

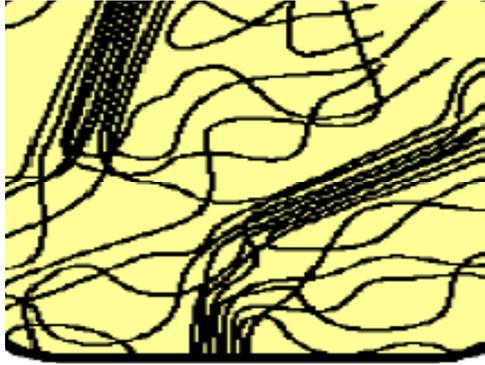


Figure I.11 : *Polymères semi-cristallins* [5]



Figure I.12 : *Polymères amorphes* [5]

Remarques

- le degré de cristallinité varie d'un état entièrement amorphe à un état presque entièrement cristallin (jusqu'à environ 95%) ;
- la masse volumique d'un polymère cristallin est supérieure à celle d'un polymère amorphe fait du même matériau et ayant la même masse molaire, car ses chaînes sont d'avantage entassées.

I.7. Classes de polymères

En fonction de leurs propriétés, les polymères sont divisés en trois classes :

- les élastomères ;
- les thermodurcissables ;
- les thermoplastiques (qui peuvent être partiellement cristallisés).

I.7.1. Les élastomères

Un élastomère est un polymère constitué de chaînes longues et flexibles qui possède l'impressionnante faculté de pouvoir supporter de très grandes déformations. Il se caractérise aussi par le quasi recouvrement de ses propriétés initiales quand la sollicitation cesse. La recouvrance est rendue possible par la vulcanisation qui est un processus de création de liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires, celles-ci formant alors un réseau tridimensionnel stable. [7]

I.7.2. Les thermodurcissables

Les résines thermodurcissables sont des matières plastiques qui, au cours de leur mise en œuvre, subissent une transformation irréversible : d'un état généralement liquide ou pâteux, elles passent, par un traitement approprié (action de chaleur, ou d'un agent chimique durcisseur) à un état solide permanent. Ce traitement s'appelle polymérisation ou réticulation (durcissement). [8]

Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, galalithe...

I.7.3. Les thermoplastiques

Dérivés des polymères linéaire ou légèrement ramifiés se ramollissent lorsqu'on les chauffe au-dessus d'une certaine température, mais qui redeviennent solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermo plasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP, PC, PMMA.... [9]

I.8 généralités sur le comportement des polymères

I.8.1 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 températures 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 caoutchoutique : 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 . [10]

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 caoutchoutique) ; 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.

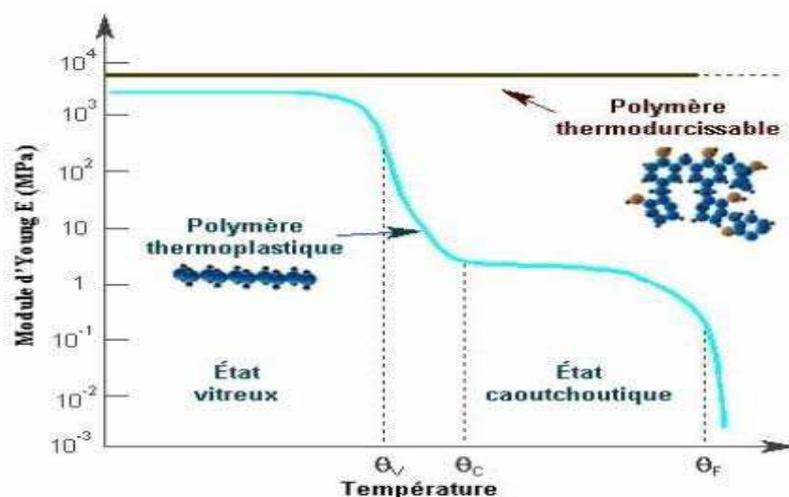


Figure I.13: Variation du module d'Young d'un polymère, en fonction de la température [10].

I.8.2 Comportement et transition vitreuse

- **Etat vitreux**

À l'état vitreux (basse température) les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas amorcer le coopératif le long du squelette de la chaîne. Les déformations accessibles sont donc faibles et le module de Young est élevée, la déformation élastique est contrôlée par le terme enthalpique de son énergie interne, comme pour les métaux. Pour vitreux qu'il soit, le polymère n'est pas figé. Il existe toujours des fluctuations temporelles et spatiales de conformation. A fortes contraintes le processus de déformation plastique peuvent être activé à température dite température de transition ductile/ fragile, inférieure à la température de transition vitreuse. Le comportement apparent du polymère lorsqu'il est vitreux est viscoélastique, viscoplastique, avec une ductilité macroscopique plus ou moins développée en fonction de la température et de la vitesse.

- **Zone de transition**

La zone de transition, associée à la relaxation vitreuse, ou zone de viscoélastique marque le moment où des changements de conformation globale, c'est-à-dire des mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne, deviennent possibles. Le module de Young décroît donc rapidement et le comportement est très évolutif.

- **Zone caoutchoutique**

Sur la zone caoutchoutique la température est suffisante pour que la chaîne balaye spontanément toutes ses conformations possibles en temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples, mais l'écoulement est interdit. Le matériau devient progressivement hyper-élastique, en fait, visco hyper élastique, s'il n'est pas réticulé. Les processus plastiques cèdent le pas à l'élasticité entropique aux grandes déformations. Le plateau caoutchoutique d'un semi cristallin est plus haut et plus long que celui d'un amorphe. Ces deux points expliquent qu'un semi cristallin, tel le PP ou le PE, peut être utilisé au-dessous de sa transition vitreuse il faut le réticuler, ce sont les élastomères. Un polymère semi cristallin reste donc viscoplastique, avec un

durcissement structurel et/ou endommagement, sur son plateau caoutchoutique. Il est aussi important de noter sur la Figure I.14 que le PC et PP ont des comportements macroscopiques très similaires, alors qu'ils sont le siège de processus très différents : amorphe vitreux pour l'un, semi cristallin pour l'autre.

- **Zone fluide**

La zone fluide apparaît quand les enchevêtrements deviennent probables. Les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres. La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres. Le comportement devient majoritairement visqueux, mais reste viscoplastique.

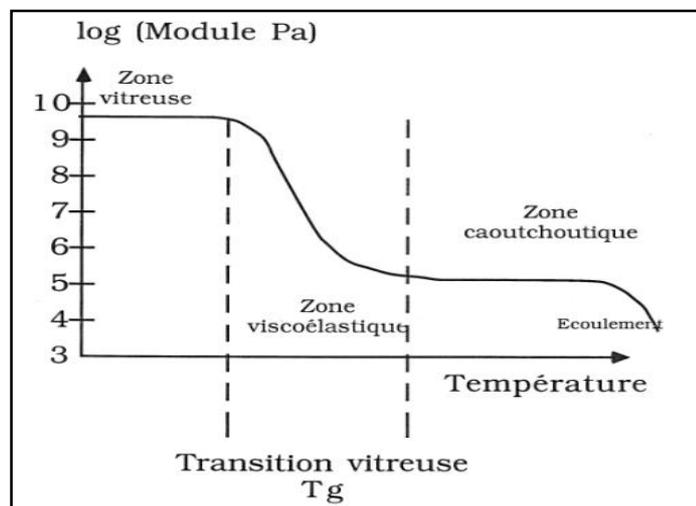


Figure I.14 : les différentes zones de transition [11]

I.8.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la pesanteur. Autrement dit est-ce que la structure et la forme du polymère sont stables dans le temps, même s'il est un peu bousculé? Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs.

I.8.3.1 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.15

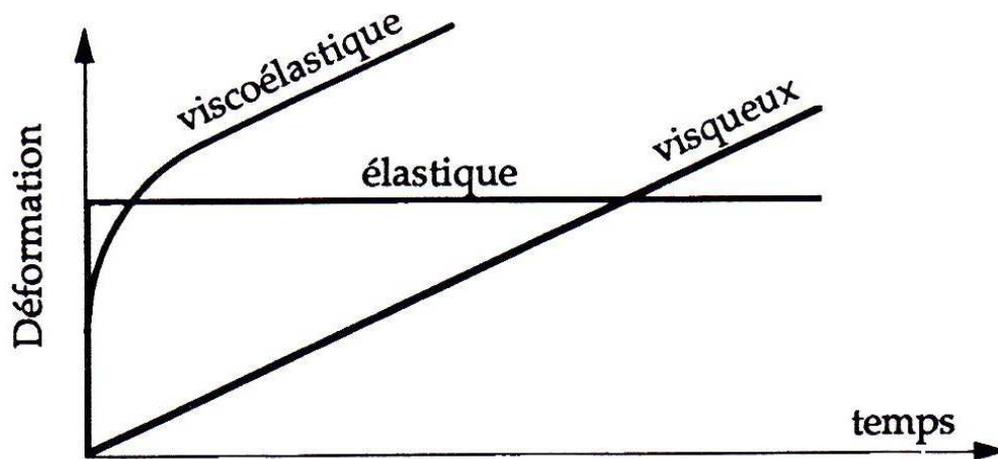


Figure I.15 *comportement viscoélastique [11].*

I.8.3.2 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.

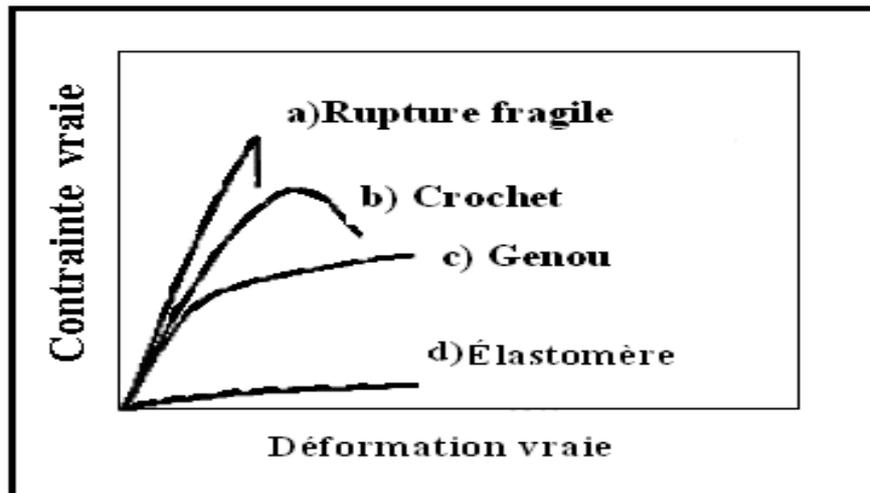


Figure I.16: *Comportements typiques des polymères [11].*

I.8.33 Plasticité des polymères

La déformation plastique, ou plus précisément la ductilité apparente, est accessible par l'amorçage local dans l'amorphe, des micros domaines déformés 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 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 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, associe 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.9 L'écrouissage

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 écroui. Il est clair que les avantages de l'écrouissage sont accompagnés par une fragilisation importante. De plus, le matériau écroui 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. [12]

I.10. Poly méthacrylate de méthyle (PMMA) : propriétés et comportement

I.10.1définition

Le PMMA est un polymère thermoplastique hautement transparent, obtenu par polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle figure(I.17). 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.

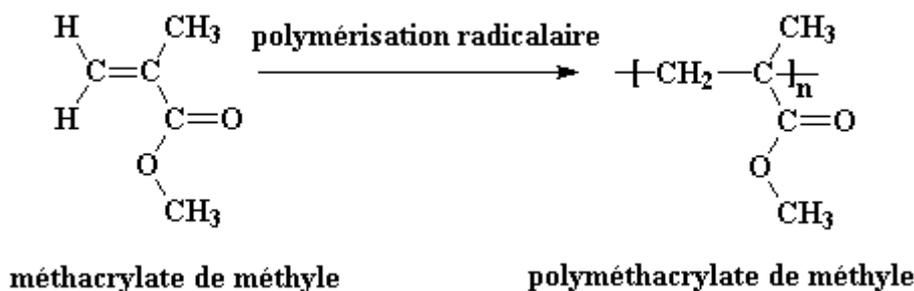


Figure I.17 Le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

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.

Le PMMA 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. [13]

I.10.2 Propriétés de poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

I.10.2.1 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, 1, 491, ce qui en fait un matériau adapté à la fabrication d'optiques. [14]

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. [14]

I.10.2.2 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. [14]

I.10.2.3 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.

I.10.2.4 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 $< 80^{\circ}\text{C}$.

I.10.2.5 Propriétés d'impression et de marquage

Le PMMA se prête aussi bien à la métallisation sous vide qu'à la sérigraphie.

I.10.2.6 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 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 3 h 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 haute fréquence, gaz chaud et ultrasons. [14]

Remarque

Le PVC présente une bonne stabilité dimensionnelle et un retrait limité dû à sa structure amorphe.

I.10.3 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. [15]

I.8.3.1 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 une température constante $T = 25^{\circ}C$ et différentes vitesses de déformation. On observe que la contrainte d'écoulement augmente lorsque la vitesse de déformation augmente et particulièrement pour les vitesses de déformation les plus élevées. [16]

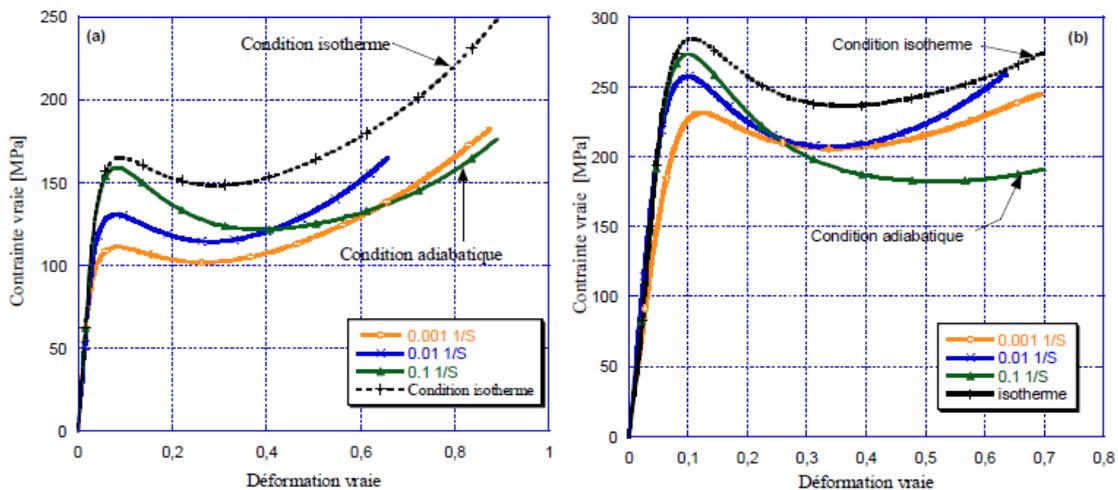


Figure I.18 Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformations a) $T=298K$, b) $T=233 K$. La correction isotherme est appliquée à l'essai à $0.1s^{-1}$ uniquement. [17]

I.8.3.2 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 caoutchoutiques et enfin visqueux au fur et à mesure que la température imposée augmente. Il est bien connu que les relaxations caractéristiques d'un matériau traduisent l'activation de mécanisme moléculaire différent suivant la température.

Les courbes expérimentales contraintes-déformations de la figure I.19 [18], 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.

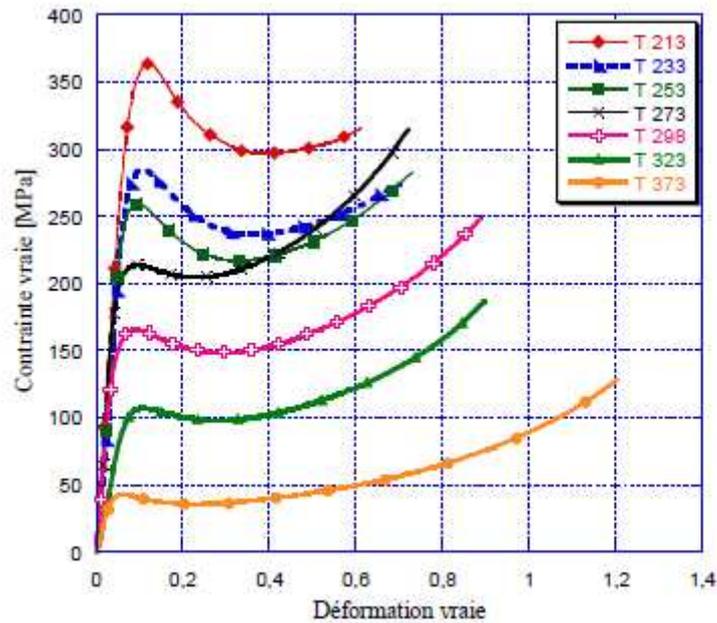


Figure I.19 *Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA a $\dot{\epsilon} = 0.1 S^{-1}$ pour différentes températures. [18]*

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. [15]

I.8. 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.

CHAPITRE II:
VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

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]

II.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.

II.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.

II.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.

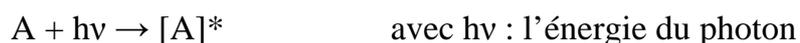
Le vieillissement chimique comprend. [21]

II.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).

II.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.

II.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.

II.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 II.1). [22]

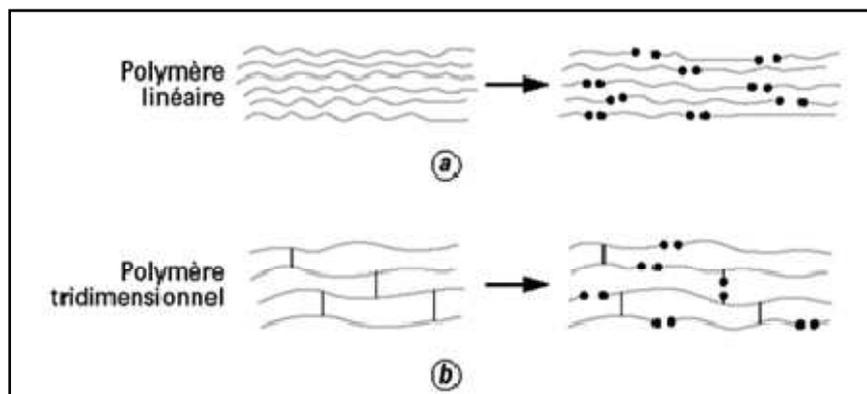


Figure II.1 *Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires* [22]

❖ **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 II.2) [23].

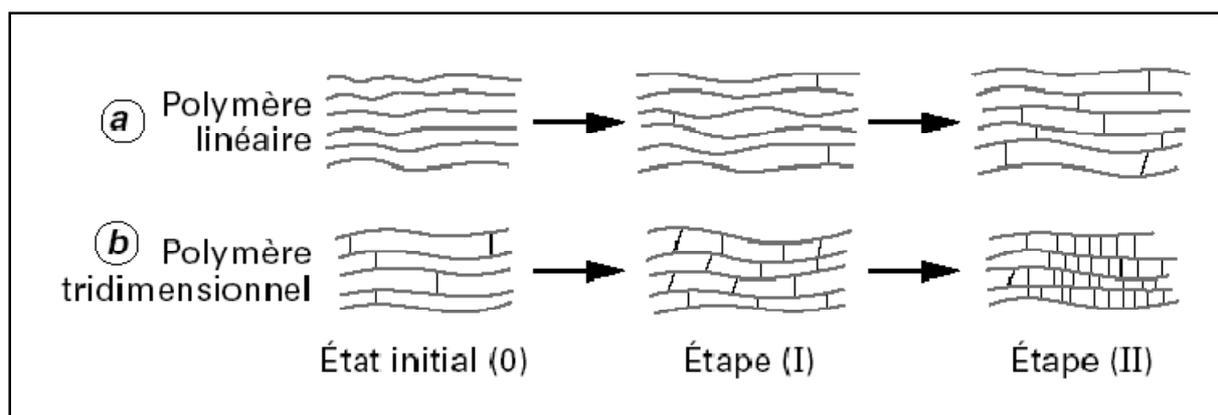


Figure II.2 *Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel* [23]

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 II.3 [19].

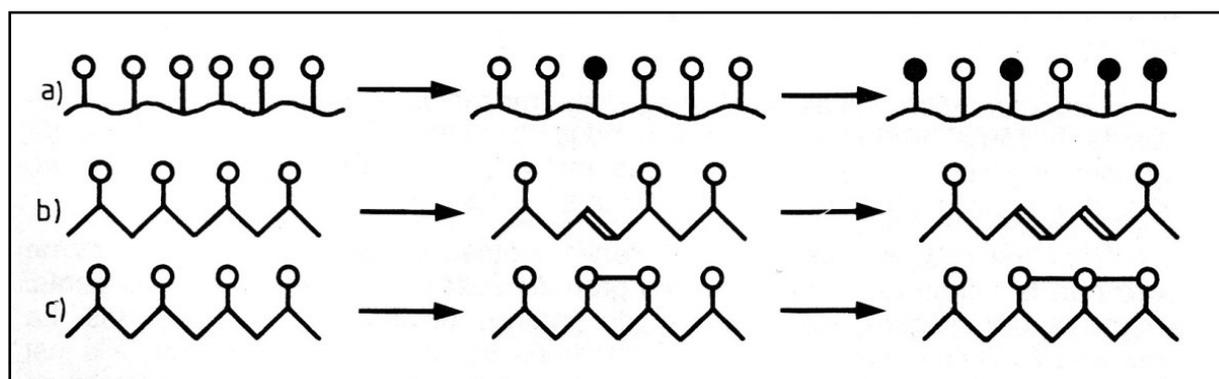


Figure II.3 *Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire (a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire [19]*

II.2 Mécanismes de vieillissement des polymères

II.2.1 Vieillissement thermique des polymères

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

II.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

II.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.



II.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: $\text{CH}_2 -\text{CH}_2 -\text{O} \dots$

II.2.1.4 Polymérisation cationique:

Le centre actif est un carbanion, le groupement R à tendance à être accepteur d'électron, exemple : $\text{CN}, \text{COOR}, \dots$

II.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 s'intéresse au vieillissement photochimique des polymères particulièrement le rayonnement UV.

II.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]

II.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 hydro-peroxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique.

[13]

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. [13]

CHAPITRE III :
METHODES EXPERIMENTALES

Introduction

Notre méthodologie de travail comporte plusieurs étapes, tous d'abord, nous avons caractérisé le comportement mécanique de notre matériau à l'état vierge, dans cette partie, les effets de la vitesse de déformation a été étudié. L'influence de la dégradation UV sur le comportement mécanique et microstructurale de PMMA a fait objet de la deuxième partie de notre travail, différentes essais ont été faite afin de caractériser l'évolution de comportement et de la microstructure de notre matériau : essais de compression, infrarouge (IR) et micro dureté.

III.1 Matériau d'étude

Le matériau utilisé dans notre étude est le poly méthacrylate de méthyle PMMA (IG 840), c'est un thermoplastique amorphe vitreux et transparent de type extrudé sous forme de feuille de 3 mm d'épaisseur, fabriqué par DECOPLAST, sa structure chimique est représentée par la figure (III.1).

Le PMMA présente des propriétés intéressantes notamment une température de transition vitreuse de l'ordre de 105°C (378K), sa dureté d'environ 23 HK (figure II.2), une forte résistance au choc et une bonne tenue thermique et une excellente transparence.

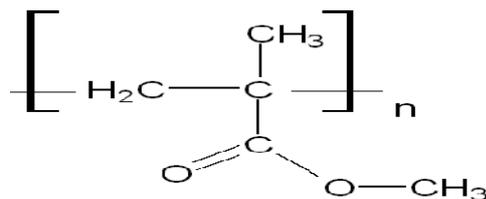


Figure III.1 Formule développée de la structure chimique du PMMA

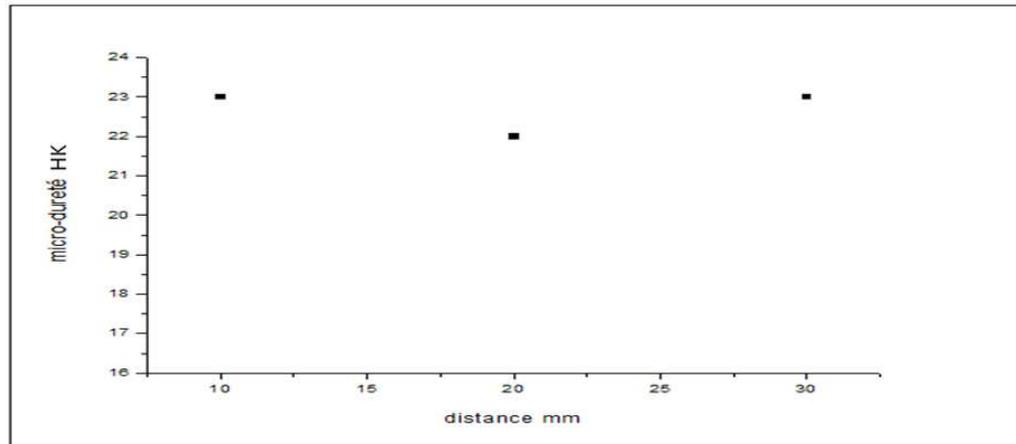


Figure III .2: Micro dureté de type KNOOP pour PMMA à l'état vierge

III .2 Techniques expérimentales

III.2.1 Dispositif de vieillissement par UV

Les études du mécanisme de vieillissement sont en général effectuées au moyen des essais accélérés en simplifiant la complexité de la contrainte climatique. Dans notre cas l'instrument de vieillissement à l'UV est un appareil de type LC.UV detector PYE UNICAME figure (III.3), équipé d'une lampe (UV source Pyle Uni camé 4013 160-9420) réglé a émet un faisceau UV de longueur d'ondes de 120 nm. La température dans la chambre d'irradiation est de 70 ± 3 °C ainsi l'atmosphère est considéré aérobie.

Nous avons exposé des éprouvettes de PMMA durant différents temps de maintient allons de 96 à 250 h (96h, 120h, 160h, 190h et 250h).



Figure III .3 : Dispositif de vieillissement par UV

III.2.2 Essai de compression

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

III.2.2.1 Principe de l'essai de compression

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

Les éprouvettes utilisées de géométrie parfaitement définie (figure III.5) ont été prélevées dans le sens axial des plaques. Leurs formes finales ont été obtenues par découpage LASER (figure III.4).

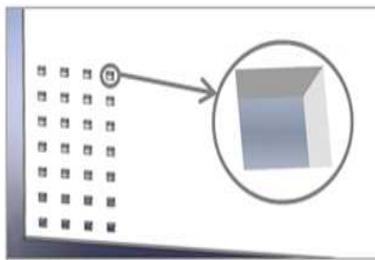


Figure III.4: la plaque de polycarbonate et le découpage des éprouvettes

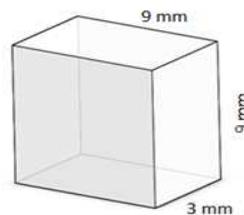


Figure III.5: éprouvette de compression (dimension en mm)

L'éprouvette est posée entre deux mors. L'un de ces mors est fixe. L'autre mors est mobile et relié à un système d'entraînement à vitesse de déplacement imposé ainsi qu'à un système dynamométrique.

III.2.2.2 Courbes contrainte déformation

- **Expression de la déformation et de la contrainte**

Les grandeurs délivrées par les différents capteurs sont la force $F(t)$ et le déplacement $\delta(t)$ en fonction du temps t . L'obtention des mesures de déformation et de contrainte est indirecte.

Si on suppose des états de déformation et 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).

• **Contrainte et déformation nominale**

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

$$\sigma_n(t) = \frac{F(t)}{S_0} \quad (III.1)$$

La déformation nominale, ε_n est donnée par le ratio 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 :

$$\varepsilon_n(t) = \frac{\Delta l(t)}{l_0} = \frac{l_0 - l(t)}{l_0} \quad (III.2)$$

• **Contrainte vraie-déformation vraie**

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

$$\sigma_v = \frac{F(t)}{S(t)} \quad (III.3)$$

En faisant l'hypothèse raisonnable de déformation à volume constant (plasticité) (III.4), la contrainte vraie peut être reliée à la contrainte nominale via la relation suivante :

$$sl = s_0 l_0 \quad (III.4)$$

$$\sigma_v = \frac{F}{S} = \frac{F}{s_0} \frac{l}{l_0} = \sigma_n (1 - \varepsilon_n) \quad (III.5)$$

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

$$\varepsilon_v = \int d\varepsilon_n = \int \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} \quad (III.6)$$

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

$$\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon_n) \quad (III.7)$$

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

$$\begin{cases} \sigma_v = \sigma_n(1 - \varepsilon_n) \\ \varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon_n) \end{cases} \quad (III.8)$$

A partir de l'enregistrement du déplacement $\delta(t)$ de la traverse et de la mesure de la force $F(t)$ au cours de l'essai, la déformation axiale vraie $\varepsilon_v(t)$ et la contrainte vraie $\sigma_v(t)$ peuvent être calculées. Ils nous permettent d'obtenir la réponse mécanique de notre PMMA pour différentes vitesses de déformation.

III.2.2.3 Machine de compression

Les essais de compression uni axial ont été réalisés par le biais d'une machine hydraulique universelle de type IBERTEST mode UIB.100/W (Figure III.6). Les bâtis d'essais UIB sont fournis avec deux plateaux :

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

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



Figure III.6 (a) Machine de compression IBERTEST, (b) micro-ordinateur lié à la machine

III.2.3 Spectrophotomètre Infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge (IR) exploite l'aptitude des molécules à convertir l'énergie associée aux rayonnements électromagnétiques de l'infrarouge (IR) en énergie vibro-rotationnelle ce qui permet de déterminer la nature de certaines liaisons interatomiques dans une molécule, mais aussi l'identification des groupements fonctionnels dans un produit de composition inconnue.

III.2.3.1 Principe de la spectroscopie infrarouge

Nous exposons l'échantillon à une gamme de rayonnements électromagnétiques de l'infrarouge (IR). Certains d'entre eux provoquent des modifications de l'état énergétique vibrationnel de la molécule étudiée. On traite le signal obtenu pour faire apparaître les bandes (ou pics) d'absorption qui correspondent aux radiations absorbées, celles dont l'énergie a été convertie en énergie vibro-rotationnelle. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure du produit.

III.2.3.2 Montage expérimental

Le spectrophotomètre infrarouge utilisé (Figure III.7) est de marque BRUKER (TENSOR 27) Il comporte :

- une source infrarouge (IR) qui émet un rayonnement poly chromatique couvrant une gamme de longueurs d'ondes allant de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} ;
- un dispositif optique qui décompose le spectre du rayonnement incident, l'ensemble des fréquences étant envoyé sur l'échantillon ;
- un compartiment pour l'échantillon qui reçoit donc l'ensemble des longueurs d'onde simultanément, mais ne les transmet pas de la même façon ;
- un capteur qui enregistre la superposition des signaux (correspondant aux différentes fréquences) transmis et génère un signal résultant.

Le signal généré par le capteur est ensuite converti à l'aide d'un logiciel en spectre d'absorption. Il apparaît sur l'écran de l'ordinateur.

Il est à noter qu'un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en Transmittance (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage en fonction du nombre d'onde ($1/\lambda$).



Figure III.7 : *spectromètre infrarouge*

III.2.4 Micro-dureté

La dureté quantifie la résistance d'un matériau à la pénétration sous une certaine charge F.

Elle est fonction de :

- déformations élastiques et plastiques ;
- forces de frottements sur la surface du matériau ;
- géométrie du pénétrateur ;

- force appliquée.

Il existe plusieurs types de contrôle parmi eux on peut citer : Brinell, Vickers, Knoop.

Ces contrôles sont dits statiques, car ils ne font intervenir ni mouvements, ni de chocs pour la mesure.

Quelle que soit la méthode d'essai de dureté choisie, la réalisation de mesure de dureté exige certaines précautions :

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

III.2.4.1 : Le microduromètre

Le microduromètre utilisé est de marque ZWICK/ROELL (Figure III.8). Il a une capacité de chargement max de 1Kgf, une durée de chargement max de 60s ainsi qu'un zoom optique X100. Il est piloté par un logiciel interne qui traite et donne directement la dureté. Il est constitué :

- d'un bâti rigide muni d'une base mobile qui permet de centrer l'éprouvette ;
- d'une partie microscope pour voir l'empreinte couplée au 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 ;

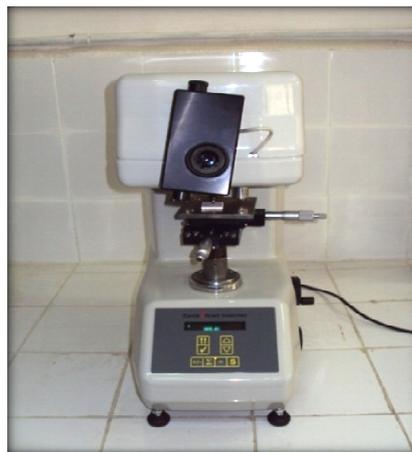


Figure III.8 : Duromètre ZWICK/ROELL

III.2.4.2 Conditions expérimentales des essais de dureté

Les essais de micro dureté ont été réalisés à température ambiante (298k), sur des éprouvettes plates, avec une force de chargement constante $F=25$ gf appliquées pendant 20s.

Les dimensions de l'éprouvette (Figure III.5) sont : 9mm de longueur, 9mm de largeur et 3mm d'épaisseur.

III.2.4.3 principe de l'essai de micro dureté

L'essai consiste 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 un certain laps de temps

L'empreinte Figure (III. 9) laissée par le pénétrateur sur l'échantillon permettra de déterminer la dureté de notre matériau.

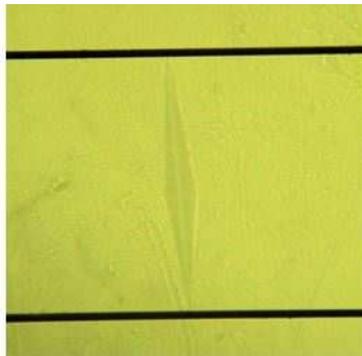


Figure III.9: Empreinte laissée par le pénétrateur sur échantillon de PMMA vierge.

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV. Résultats et discussion

IV.1 Comportement du Poly méthacrylate de méthyle à état vierge

Nous réalisons d'abord des essais de compression sur des éprouvettes vierges. Les résultats de ces essais nous ont permis de mettre en évidence les particularités de la réponse du PMMA à un chargement uni axial statique. Le domaine plastique observé comporte différentes régions I, II et III (Figure IV.1) :

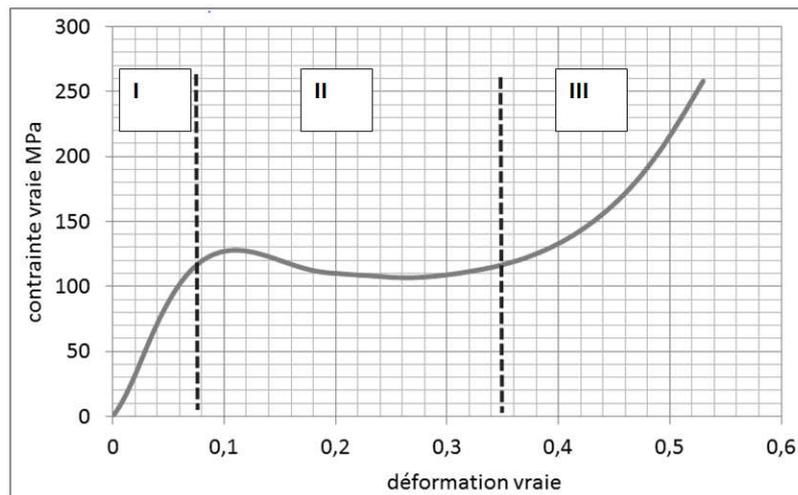


Figure IV.1: Essai de comparaison du poly-méthacrylate de méthyle à l'état vierge, avec $\dot{\epsilon} = 10^{-1} S^{-1}$ à 25 °C

Nous avons constaté un comportement viscoélastique non linéaire réversible causé par la rotation des intermoléculaires qui se termine par un crochet d'écoulement, ensuite un palier plastique apparaît. Il correspond à une augmentation progressive de la déformation d'une manière irréversible pour une contrainte de compression constante. Une troisième zone est relevée, il s'agit d'une zone de durcissement avant la rupture.

VI. 2 L'influence de la vitesse de chargement sur les caractéristiques mécaniques de PMMA

Afin de mettre en évidence l'influence de la vitesse de déformation sur les caractéristiques mécaniques du PMMA, nous faisons une comparaison des différents résultats obtenus. En traçant sur un même graphe les différentes courbes obtenues pour

deux gammes de vitesses différentes $V= (2, 20,50 \text{ mm/min})$ (figures IV.6) et $V= (100, 120,180 \text{ mm/min})$ (figure IV.10), afin de montrer tous les rapports probables.

La figure IV.2 montre une comparaison entre les courbes contrainte vraie - déformation vraie de pour trois vitesses 2, 20 et 50 mm/min, $T=298\text{k}$

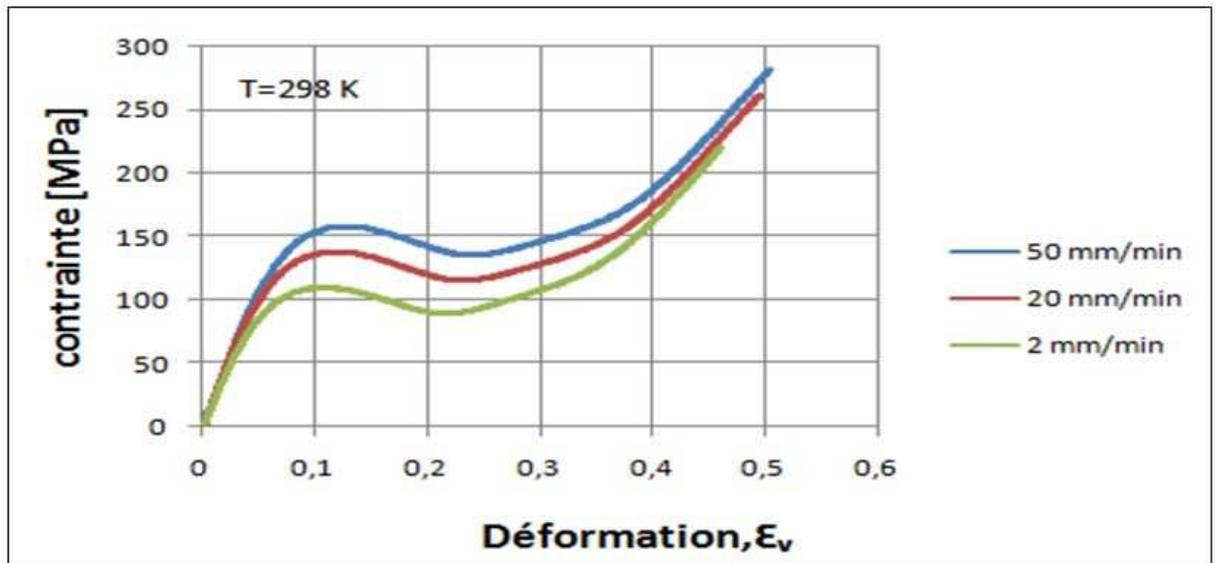


Figure IV.2 *Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA pour trois vitesses de déformation*

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

La figure IV.3 montre l'évolution de la limite élastique en fonction de la vitesse de déformation, $V = (2, 20 \text{ et } 50 \text{ mm/min})$.

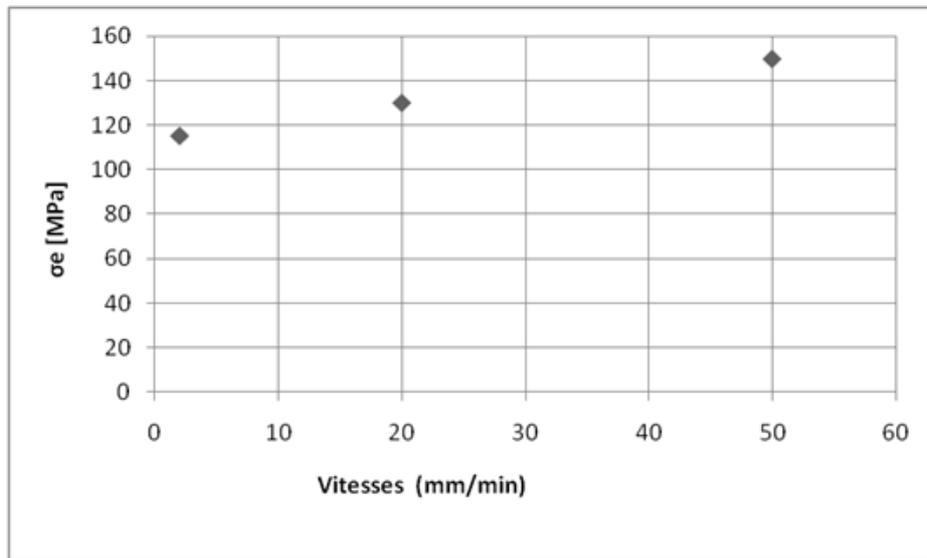


Figure IV.3 Courbe contrainte à la limite élastique - vitesse

Les essais ont révélé que la limite élastique d'un PMMA s'accroît avec la vitesse de sollicitation. Cette augmentation est expliquée en partie par le réarrangement de la structure du polymère. En effet les chaînes soumises aux sollicitations subissent des déformations réversibles. A faibles vitesses, les chaînes trouvent le temps nécessaire pour se réorganiser

La figure IV.4 montre l'évolution de la limite à la rupture en fur et à mesure la vitesse de déformation augmente pour $V = (2, 20 \text{ et } 50 \text{ mm/min})$

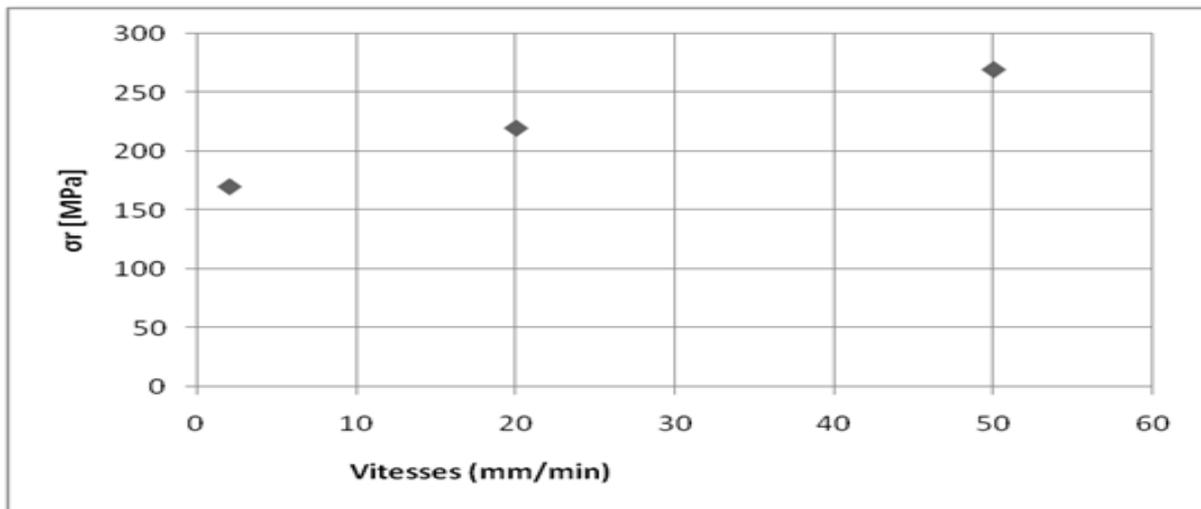


Figure IV.4 Courbe contrainte à la rupture- vitesse

La figure IV.5 montre l'évolution de module d'élasticité en fur et à mesure la vitesse de déformation augmente pour $V = (2, 20 \text{ et } 50 \text{ mm/min})$

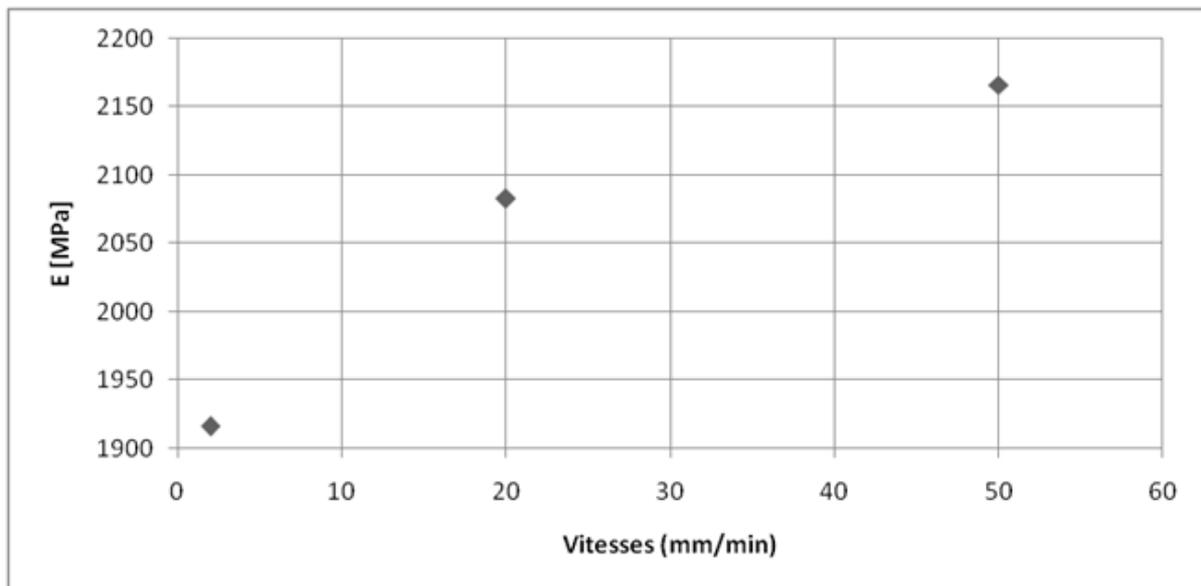


Figure IV.5 courbe module de Young – vitesse

Le module d'Young semble également être sensible à la vitesse de déformation, l'élévation de ce dernier entraîne une augmentation du module d'Young.

La figure IV.6 montre une comparaison entre les courbes contrainte vraie -déformation vraie de pour trois vitesses 100, 120 et 180 mm/min , T=298 K

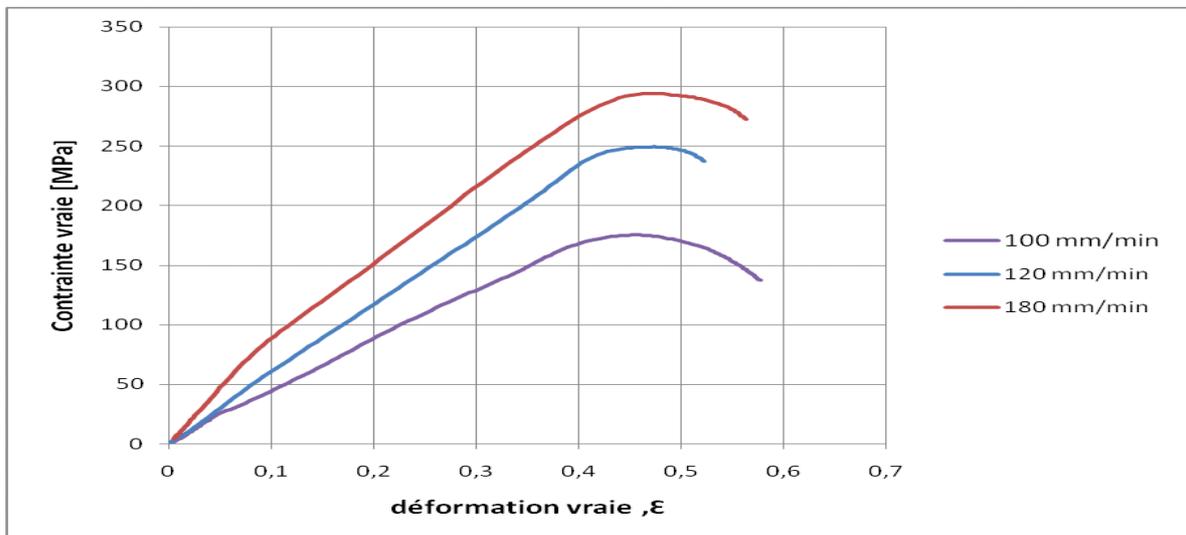


Figure IV.6 Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA à l'état vierge pour trois vitesses de déformations

La figure IV.7 montre l'évolution de la limite élastique en fonction de la vitesse de déformation, V= (100, 120 et 180 mm/min)

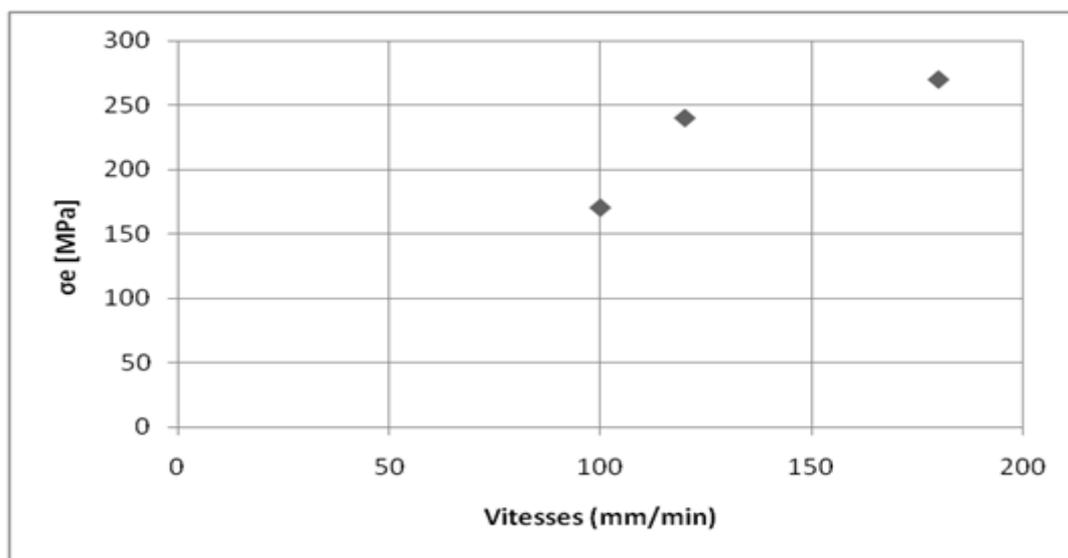


Figure IV.7 courbe contrainte à la limite élastique-vitesse

A des vitesses plus importantes les chaînes subissent des dommages irréversibles ce qui leur procure un allongement supplémentaire, d'où l'augmentation de la zone élastique. En effet la limite d'élasticité est proportionnelle à celle de la vitesse de déformation.

D'après ces résultats dynamiques, on peut conclure que le matériau présente un comportement de type fragile aux très grandes vitesses de déformation se traduisant par une diminution de la ductilité.

La figure IV.8 montre l'évolution de la limite à la rupture en fur et à mesure la vitesse de déformation augmente pour $V = (100, 120 \text{ et } 180 \text{ mm/min})$

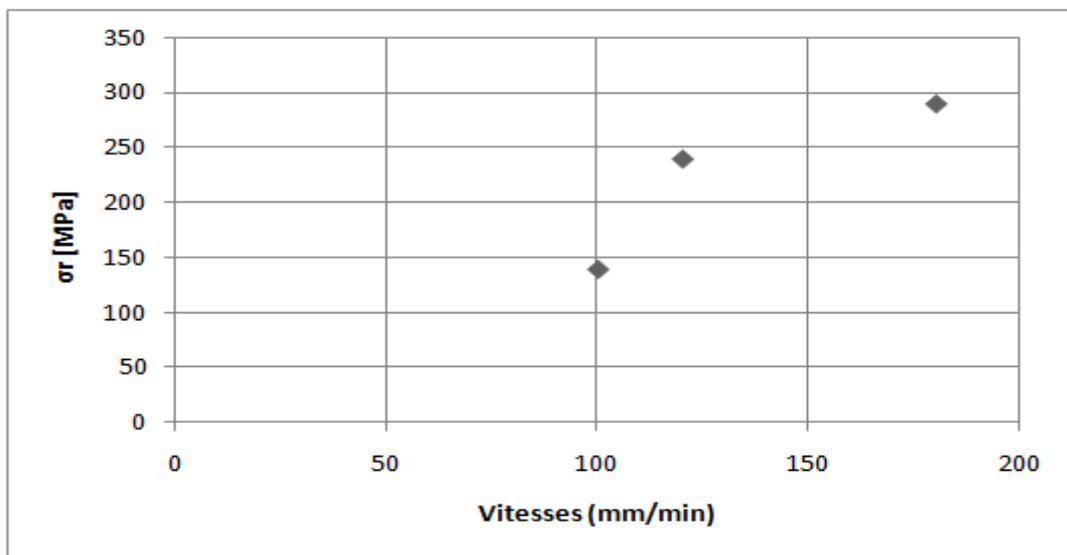


Figure IV.8 : Evolution de la limite élastique en fonction de la vitesse de déformation

La figure IV.9 montre l'évolution de module d'élasticité en fonction de la vitesse de déformation, $V = (100, 120 \text{ et } 180 \text{ mm/min})$

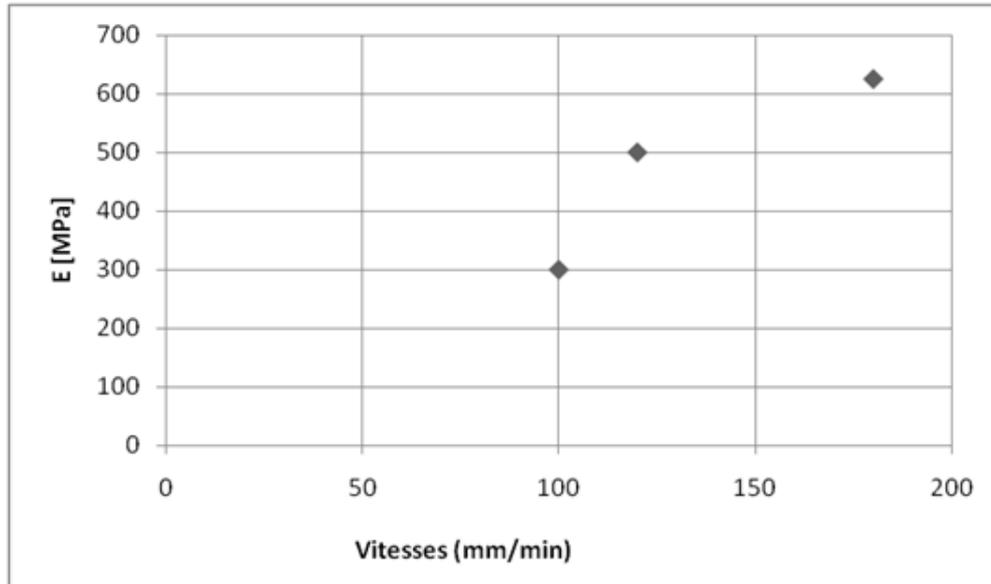


Figure IV.9 courbe module de Young – vitesse

Comme le module d'élasticité est principalement fonction des forces interatomiques, on constate que celui-ci est relativement sensible aux variations de la vitesse. Car l'augmentation de celle-ci diminue le module de l'élasticité, ce qui diminue la rigidité du matériau. Cela peut s'expliquer par l'énergie dissipée lors du chargement qui augmente au fur et à mesure que la vitesse de déformation augmente, ce qui fait que le matériau perd sa résistance et devient peu rigide.

IV.3 Comportement du poly-méthacrylate de méthyle après vieillissement accéléré par UV

IV.3.1 Essai de compression

L'évolution de la contrainte vraie-déformation vraie avant et après vieillissement accéléré ultraviolet est montrée sur la figure (IV.10).

L'influence de vieillissement accéléré par UV sur le comportement du PMMA a été analysée à une vitesse de déformation de 2 mm/min et à température ambiante 25°C (289 K).

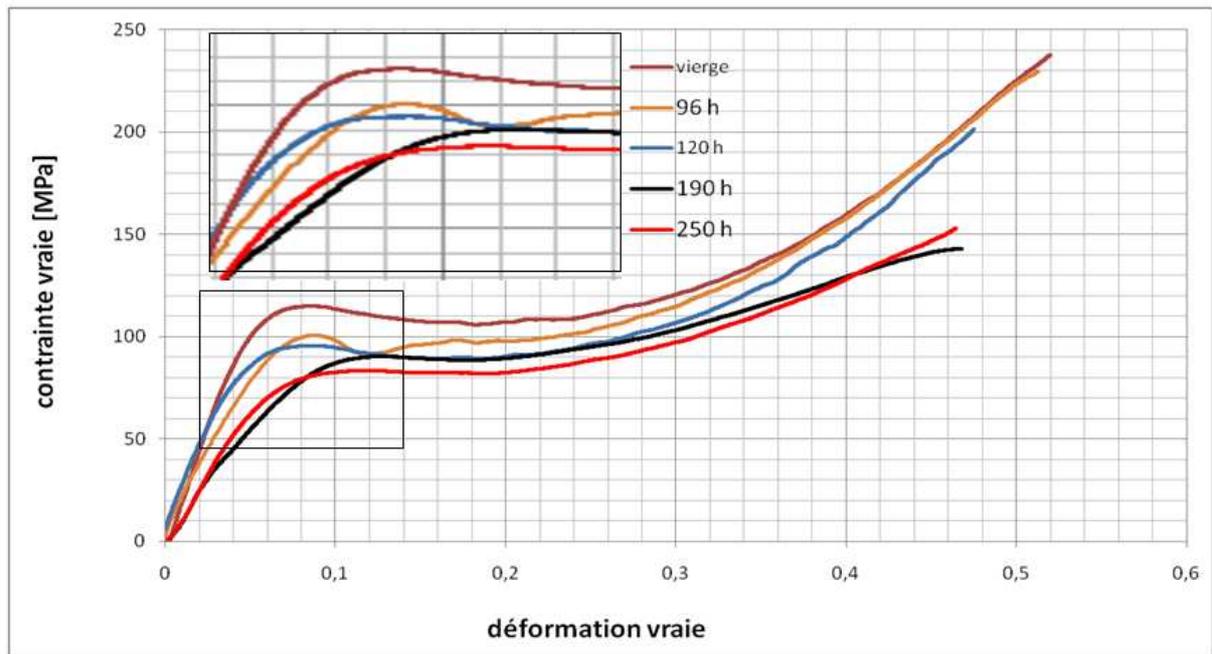


Figure IV.10 : *Contrainte vraie-déformation vraie du PMMA avant et après exposition au rayonnement UV*

La figure IV.10 représentée ci-dessus, indique que ce vieillissement a marqué un effet sur la réponse de notre matériau.

Nous constatons une chute des propriétés mécaniques (limite élastique, résistance à la rupture ainsi que le module de Young), en fait et à mesure que le temps d'exposition au rayonnement UV augmente

La figure IV.11 montre l'évolution de module d'élasticité en fur et à mesure le temps de vieillissement augmente, $t = (96, 120, 160, 190 \text{ et } 250 \text{ heure})$.

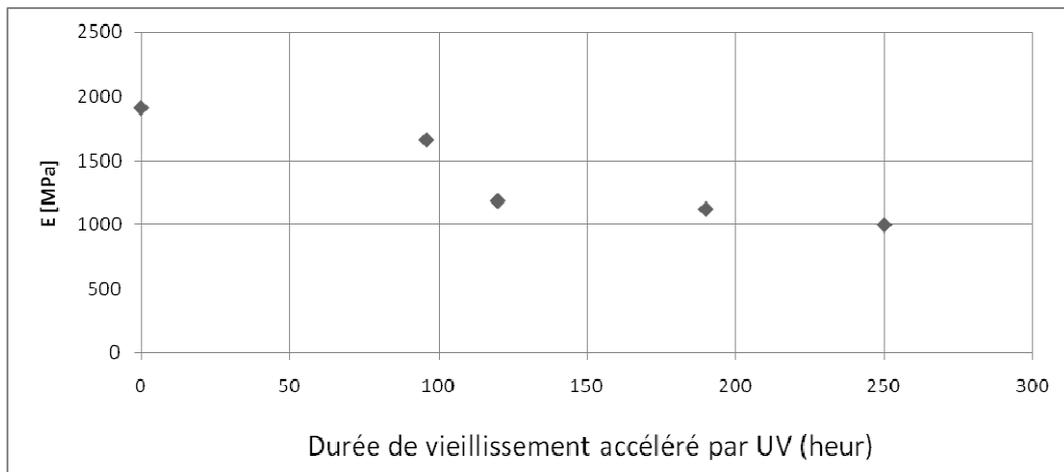


Figure IV.11 : Evolution de module d'élasticité après vieillissement accéléré par UV

La figure IV.12 montre l'évolution de la limite élastique en fur et à mesure le temps de vieillissement augmente, $t = (96, 120, 160, 190 \text{ et } 250 \text{ heure})$.

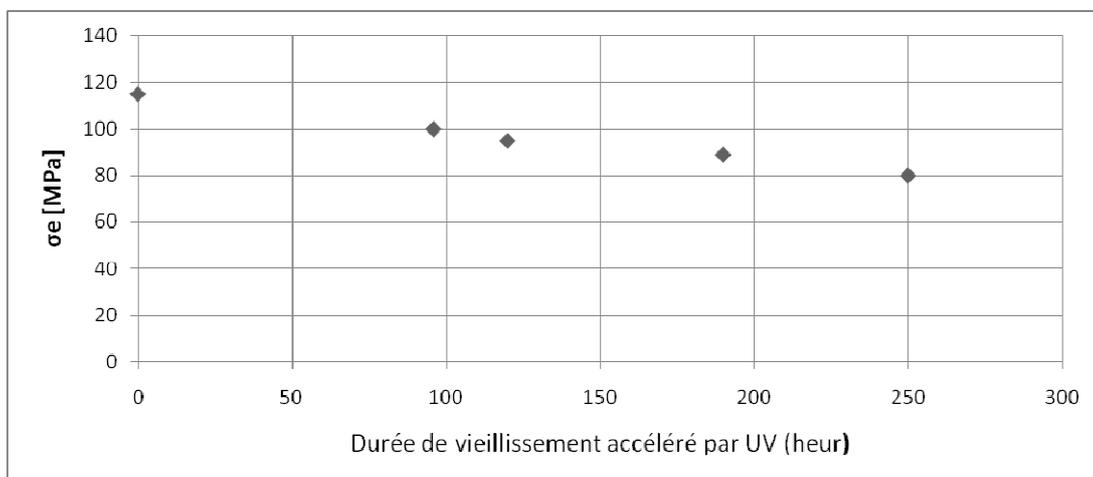


Figure IV.12 Evolution de la limite élastique après vieillissement par UV

La figure IV.13 montre l'évolution de la limite à la rupture en fur et à mesure le temps de vieillissement augmente, $t = (96, 120, 160, 190 \text{ et } 250 \text{ heure})$.

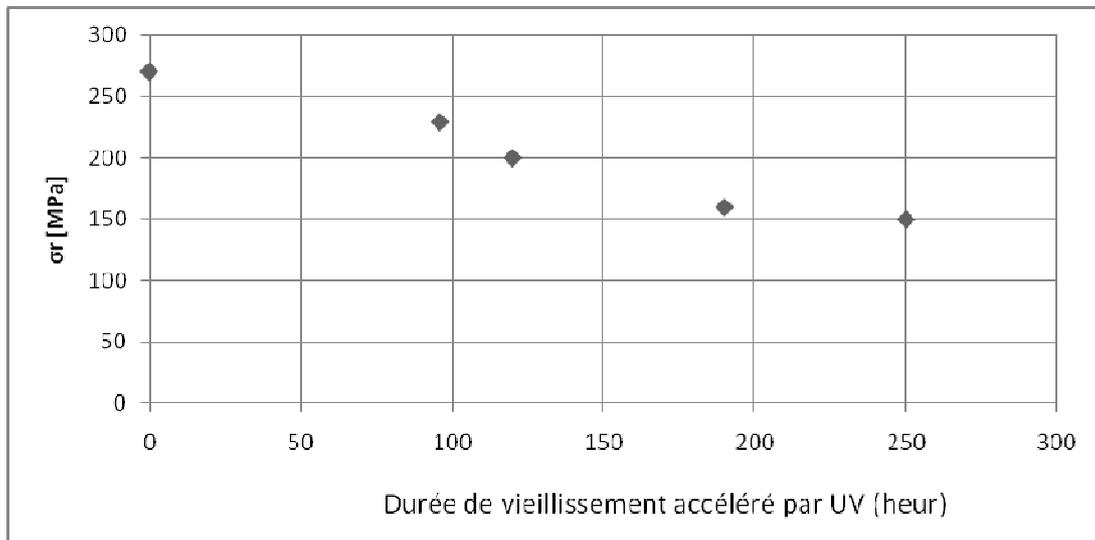


Figure IV.13 Evolution de la limite à la rupture après vieillissement accéléré par UV

IV.3.2 Essai de micro dureté

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 (figure IV.14).

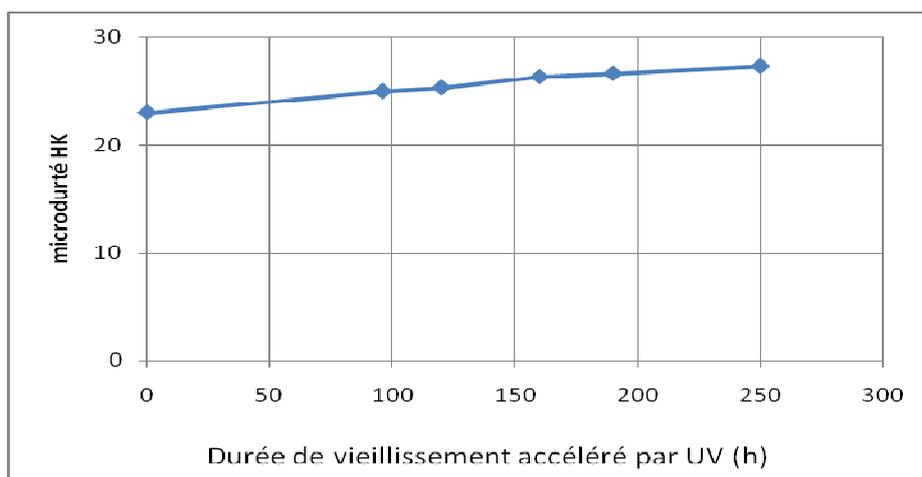


Figure IV.14 : Variation de micro-dureté à l'état vierge et en fonction de durée de vieillissement accéléré ultraviolet

Nous observons Une augmentation d'ordre de 20 % (de 23 HK à 29 HK) après 250 heures de vieillissement. Cette évolution de la micro dureté est attribuée à des réarrangements moléculaires provoquant une densification de notre PMMA.

IV.3.3 Mesure de perte de masse

Une chute de masse de nos échantillons après vieillissement accéléré par UV (figure IV.15) est observée,

Ce qui a été confirmé par l'Analyse IR (diminution des pics des groupes C-O, C=O, et C-H).

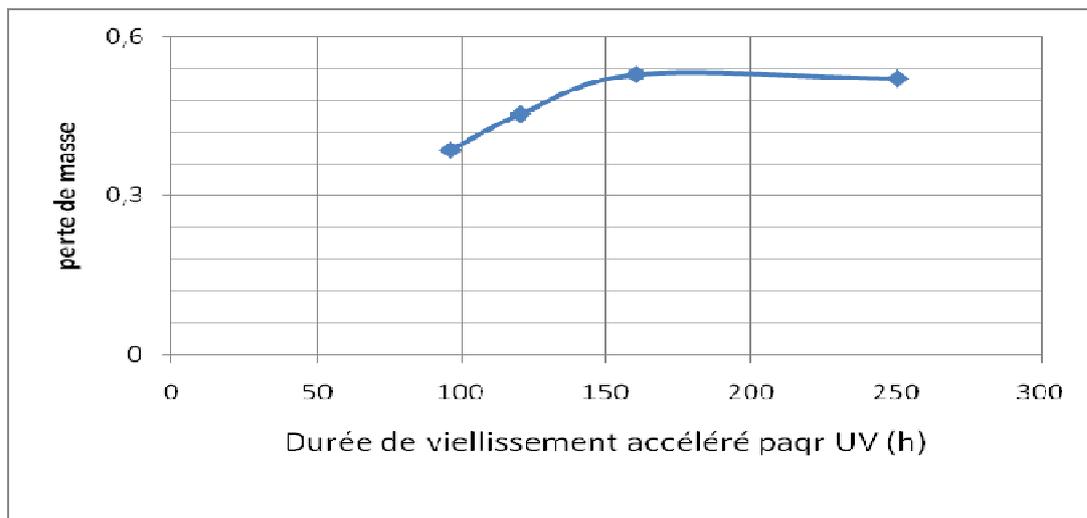


Figure IV.15 : *La variation de masse en fonction de durée de vieillissement accéléré par UV*

IV.4 Caractérisation microstructurale par spectroscopie infrarouge (IR)

La figure IV.16 Présente l'évolution de spectre IR de notre matériau à l'état vierge.

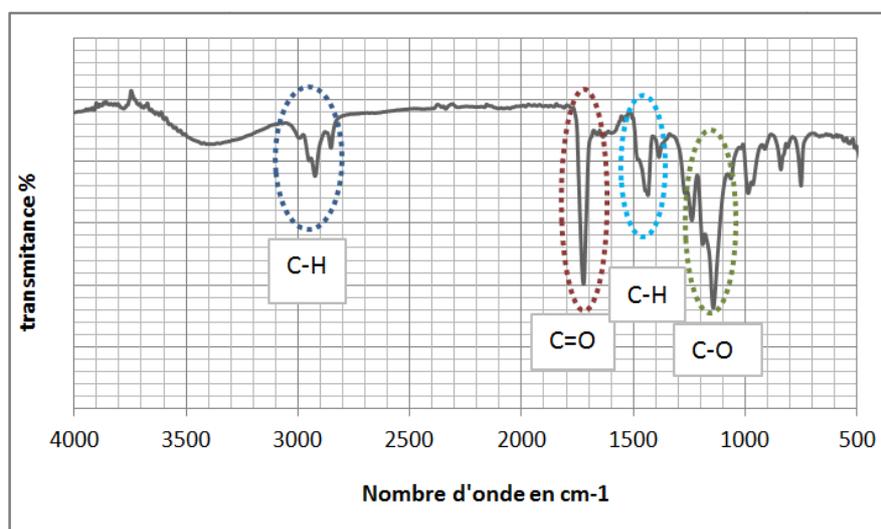


Figure IV.16: Analyse chimique du PMMA à l'état vierge

La figure IV.17 montre la superposition des spectres infrarouge du polymère PMMA vierge et PMMA dégradé sous UV, $\lambda=120\text{nm}$ pendant 250 heures enregistrés dans le domaine $4000\text{-}500\text{cm}^{-1}$

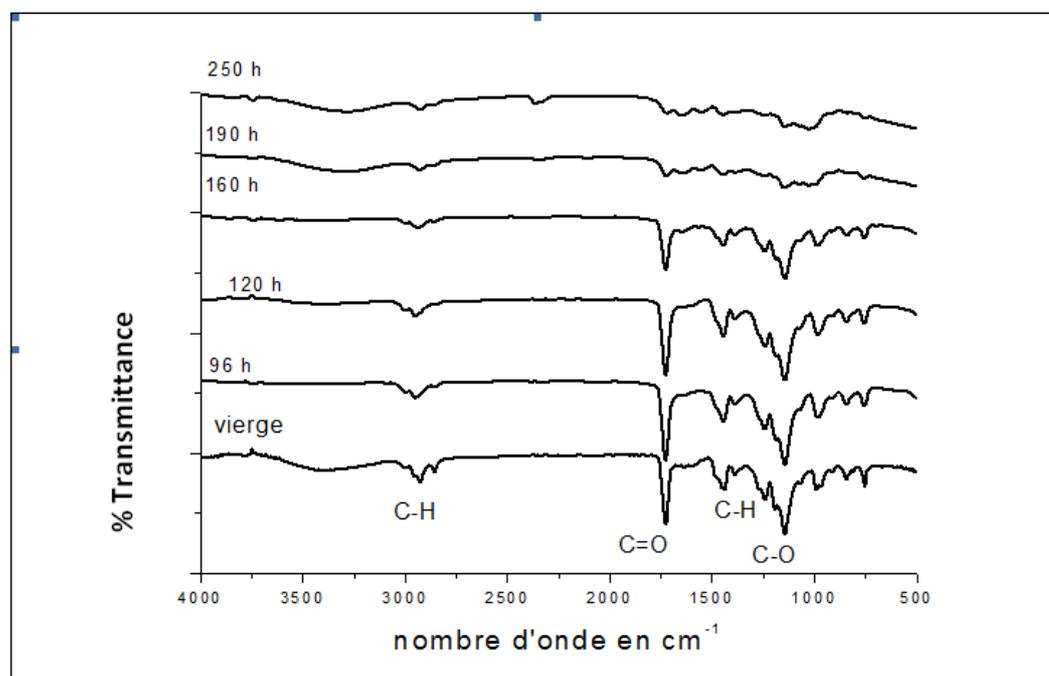


Figure IV.17 : Spectre IR du PMMA vierge et PMMA photo dégradé sous UV, $\lambda = 120\text{nm}$ pour des périodes variant de 96 à 250 heures

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

Nous constatons que l'intensité des bandes de vibration des liaisons est influencée par la durée d'irradiation UV, ce qui confirme que notre matériau a eu une dégradation après cette durée. La diminution des pics qui caractérisent les groupes chimiques notés précédemment est due aux coupures des liaisons.

Les mesures ont été réalisées avec des pesées exactes. Les mêmes quantités de polymères ont été utilisées dans la fabrication de tous les échantillons pour permettre, à juste titre, une étude comparative. Les spectres IR du PMMA vierge et du PMMA dégradé montrent une différence indéniable au niveau de l'intensité de la vibration du groupement carbonyle ce qui confirme que notre matériau a subi une dégradation. Ce phénomène est certainement dû à l'augmentation de leur concentration suite à la rupture des chaînes polymériques provoquée par la dégradation.

IV.5 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les résultats associés au comportement mécanique en compression à l'état vierge. Nous avons déduit les propriétés mécaniques caractéristiques usuelles telles que le module d'élasticité (E), la contrainte à la rupture (σ_r) ainsi que la contrainte à la limite élastique (σ_e). Les résultats obtenus sont forts intéressants et semblent être en accord avec ceux publiés dans d'autres travaux.

Le comportement mécanique du PMMA amorphe dépend fortement de la vitesse de déformation. En effet l'élévation de ce dernier augmente le module de Young, la contrainte à la rupture et la contrainte à la limite élastique.

Dans la deuxième partie, nous avons caractérisé les effets du vieillissement photochimique par rayonnement ultraviolet sur le comportement mécanique et microstructure de poly méthacrylate de méthyle (PMMA). Des essais de compression, de micro dureté, et une analyse IR ont été réalisés. Les résultats obtenus montrent que le vieillissement photochimique par UV à 120 nm pour les durées de maintien (96, 120, 160, 190 et 250 heures) a une influence sur le comportement mécanique, physiques et chimiques du PMMA, en effet, nous constatons une évolution de micro dureté, de la limite élastique et de la résistance à la rupture. Des pertes de masse qui atteignent 6 % mettent en évidence l'influence du vieillissement sur les propriétés physiques du matériau. La superposition des spectres IR nous montre, en outre, la modification des groupes chimiques après vieillissement photochimique par UV.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail, nous constatons que le PMMA est l'un des synthèses polymères les plus industrialisée, c'est un polymère complètement amorphe, sa température de transition vitreuse est relativement élevée ce qui permet de travailler à une température de mise en œuvre assez haute ainsi il possède un excellent aspect visuel. Mais il présente une faiblesse tend vers le rayonnement UV, l'un des principaux facteurs à l'origine de la dégradation des polymères.

Dans notre étude, nous avons focalisé sur le comportement mécanique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) à l'état vierge et après dégradation UV.

En effet les essais de compression unie axial ont approuvé l'influence de vitesse de déformation sur le comportement du PMMA, nous remarquons une évolution des propriétés intrinsèques de notre matériau en fonction de vitesse de la déformation.

L'irradiation par UV du PMMA a affectées l'ensemble des propriétés mécanique du matériau (limite élastique, module de Young ...), cela est dû au changement microstructurale (effet de coupure de chaînes), ce qui a été confirmé par l'analyse IR.

NOMENCLATURE

Symbole	Désignation	Unité
C	Carbone	–
H	Hydrogène	–
α	Rayonnements	–
β	Rayonnements	–
γ	Rayonnements	–
R*	Substance amorçant	–
A	Unité d' homopolymère	–
B	Unité de copolymère	–
\bar{M}_n	La masse molaire moyenne en en nombre	–
\bar{M}_m	La masse molaire moyenne en masse	g/mol
M_i	Masse molaire moyenne de la plage de masse molaire	g/mol
x_i	Proportion des chaînes faisant partie de cette plage	–
f_i	La proportion massique des molécules faisant partie de cette plage	–
E	Module de Young	MPa
σ	Contrainte	MPa
σ_y	Contrainte au seuil d'écoulement	MPa
σ_r	Contrainte à la rupture	MPa
σ_p	Contrainte au plateau de plasticité	MPa
ε	Taux de déformation	%
T	Température	°C
T_g	Température de transition vitreuse	°C
T_f	Température de fusion	°C
S_0	Section initiale de l'éprouvette.	mm ²
F	La force appliquée	N
$\Delta L/L_0$	Taux de déformation	%
σ_e	Limite d'élasticité	MPa
σ_v	Contrainte vraie	MPa
ε_v	Déformation vraie	%
ε_n	Déformation nominale	%
F	Charge	kgf
HK	Dureté Knoop	HK
IR	Rayonnements électromagnétiques de l'infrarouge	μm
PP	Polypropylène	–
PS	Polystyrène	–
PE	Polyéthylène	–
PEHD	Polyéthylène haute densité	–
PVC	Polychlorure de vinyle	–
PC	Polycarbonate	–
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle	–

Références bibliographiques

- [1] William D. Callister, Jr. science et génie des matériaux, John Wiley et Sons, Inc (2007) .
- [2] : I. Teraoka, Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [3] "Vieillissement chimique des plastiques." Techniques de l'ingénieur (AM 3152)
- [4]: S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [5] William D. Callister, Jr. science et génie des matériaux, John Wiley et Sons, Inc (2006) .
- [6] : Philippe GALEZ-Mesures Physiques Annecy-Polymères et composites-(2011).
- [7]: Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).
- [8] : J. Rietsch, B. Bouette. The compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures ,(1 990).
- [9] :J. Richeton, S. Ahzi, L. Daridon, Y. Rémond, A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures. Polymer, 46, 6035-6043,(2005).
- [10] : J. Rietsch, B. Bouette. The compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures ,(1 990).
- [11]: I. Teraoka, Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [12] : Lakhdari, f. Synthèses de polymères photorésistants, mémoire de magister, . Université des sciences et de la technologie d'Oran. (2008)

- [13] : Rachid EL AIDANI, Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en e-ptfe/nomex® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies. (2012)
- [14] : "Vieillissement des plastiques." Afnor technique ISSN 0297-6714.
- [15] : "Différents types de vieillissement chimique des plastiques." techniques de l'ingénieur (AM3152).
- [16] : "Vieillissement chimique des plastiques " techniques de l'ingénieur (A3151).
- [17] :J. Richeton. 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)
- [18] : O.W. Webster, D.Y. Sogah, *Comprehensive polymer science*, (1989).
- [19] : "*Polymère*" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [20] : Maréchal Ernest. Chimie des polymères. Synthèse Réactions, Dégradation. (1996).
- [21]: Aberkane F. Synthèse et caractérisation des photo-stabilisants contenant le motif 2- Hydrox benzophénone. Mémoire de magister. Université de Batna.(2005).
- [22]: Goubin F. Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération. Thèse de doctorat. Université de Nantes - France. (2003)
- [23] : MAURICE REYENE « Les plastiques » : presse universitaire de France (1998).
- [24] : MAURICE REYENE « Technologie des plastiques ». Édition Hermès (1998).
- [25] : YANNICK TILLIER. Identification par analyse inverse du comportement mécanique de polymères solides, application aux sollicitations multiaxiales et rapides. ENSMP (1998).
- [26] : J. Richeton. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers, (2006).
- [27] : M. NASRAOUI. Comportement mécanique du PMMA (Poly méthacrylate de Méthyle) sous sollicitations dynamiques : application à des structures minces impactées. (2010) .