
Chap. 3

Structures et comportement des polymères

Contenu :

- ☞ *Structure-Polymérisation*
- ☞ *Comportement sous traction-flexion*
- ☞ *Comportement sous-chocs*

Plan de cours

Objectifs :

- Connaître le principe des essais normalisés de caractérisation mécanique des polymères
- Choisir un matériau en fonction de l'application.

Contenu :

1. Notions de structures des polymères
2. Polymérisation
3. Comportement en traction
4. Comportement sous flexion trois points
5. Comportement sous chocs mécaniques

Déroulement

Le chapitre sera abordé durant 3 séances de 1h:30min chacune réparties comme suit :

- ☞ *Première séance : Notions de structures des polymères, Polymérisation*
- ☞ *Deuxième séance : Comportement en traction, Comportement sous flexion trois points*
- ☞ *Troisième séance Comportement sous chocs mécaniques, Exercices de synthèse*

Prérequis

- ☞ Les essais mécaniques

Evaluation

Réussir plus de 70% de l'application de synthèse et éventuellement des TD proposés

Sommaire

Introduction	52
1. Notions de structure	52
2. Echelle macromoléculaire	52
2.1. Polymères thermoplastiques	52
2.2. Polymères thermodurcissables	53
2.3. Structure et transformations structurales des matériaux organiques	54
2.4. Propriétés générales des matériaux organiques	55
2.5. Propriétés générales des matériaux organiques	57
3. Polymérisation des polymères	58
3.1. Les différents types de polymérisation	58
3.2. Cinétique générale des réactions de polymérisation par étapes	59
3.3. Contrôle des masses molaires	59
4. Comportement des polymères	60
4.1. Comportement en traction	60
4.2. Comportement sous chocs	63
4.3. Comportement en flexion trois points	64
5. Méthodes d'obtention des polymères	67
6. Principales caractéristiques des polymères (Extraits d'Annexes)	68

Introduction

Le comportement mécanique des polymères usuels est caractérisé par une grande diversité apparente. En effet, dans les mêmes conditions de service, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutiques. Cette diversité se retrouve, pour un même polymère, si l'on fait varier certaines de ses caractéristiques, ou simplement ses conditions d'emploi. Il peut être rigide fragile, ductile ou élastique etc. Ceci ne veut pas dire que le comportement d'un polymère est variable, voire incontrôlé. En effet, ce sont les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables qui sont nombreux.

Ces transitions de comportement sont fortement liées à la structure du polymère et varient significativement d'un polymère à l'autre. Ce chapitre vise à décrire la structure des matériaux polymères à différentes échelles, l'échelle moléculaire, l'échelle macromoléculaire et enfin l'échelle morphologique. A chacune de ces échelles nous nous limiterons à discuter quelques éléments qui sont connus et qui entraînent un impact direct sur le comportement du matériau.

1. Notions de structure

Les matériaux polymères sont constitués de molécules géantes (macromolécules) organiques (atomes de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote) sur lesquelles peuvent être greffées des radicaux (fluor, soufre, silicium etc...). Les liaisons entre les atomes d'une macromolécule sont des liaisons covalentes. Ces liaisons covalentes (par exemple la liaison C-H), sont souvent dissymétriques, elles portent alors un dipôle électrique.

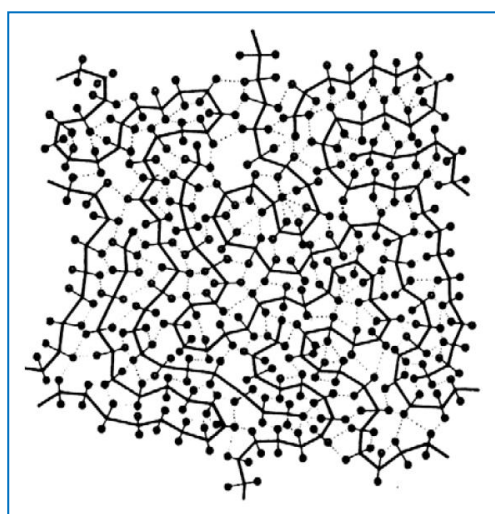
Ces dipôles sont à l'origine d'interactions électrostatiques inter-macromolécules. Ces interactions qui sont à liaisons faibles, assurent la cohésion du matériau polymère. Lorsque la température augmente, ces liaisons faibles «fondent» en premier lieu. Leur température de fusion est appelée T_g , appelée température de transition vitreuse du polymère.

Un polymère est une macromolécule dans laquelle un même motif est périodiquement répétitif, appelé le monomère. De ce fait, on peut faire constituer, des dimères, trimères etc. et finalement un polymère. Par exemple dans le cas du polyéthylène :

Monomère : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$: Éthylène

Polymère : $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$: Polyéthylène

Fig3.1 : Schéma d'un polymère linéaire



2. Echelle macromoléculaire

2.1. Polymères thermoplastiques

Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou faiblement ramifiées. A la température ambiante les liaisons faibles entre macromolécules gardent leur cohésion.

Lorsqu'on augmente la température, ces liaisons fondent ce qui permet la mise en forme ou le recyclage du matériau. Selon la rigidité moléculaire, les mouvements des molécules sont plus ou moins faciles. Plus les interactions entre groupements seront fortes, plus la structure du polymère tendra à s'organiser.

On distingue ainsi trois structures pour les macromolécules à température ambiante. Les structures : atactique, isotactique et syndiotactique. Lorsque la structure est atactique (faible rigidité moléculaire) les groupements sont distribués aléatoirement de chaque côté de la molécule. Compte tenu des interactions établies entre groupements à l'intérieur de la macromolécule, la structure isotactique peut alors prendre une forme hélicoïdale dans l'espace afin de minimiser les énergies d'interaction. Enfin, lorsque la structure est syndiotactique, les groupements alternent de part et d'autre de la chaîne, la molécule peut présenter une forme de zigzag dans un plan.

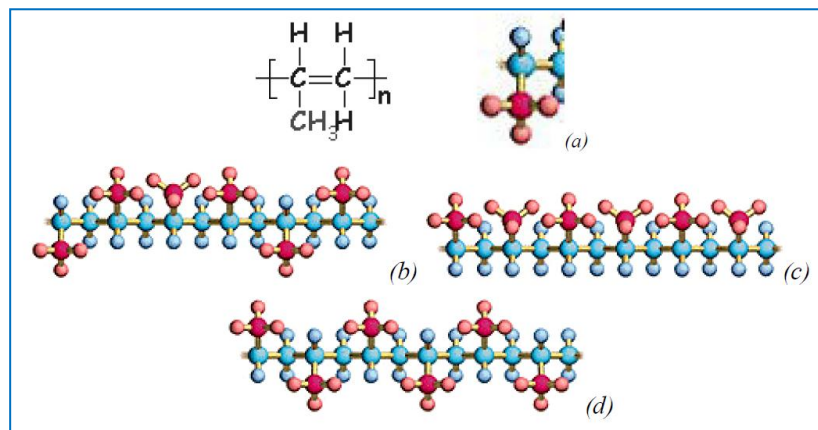


Fig 3.2. Exemple du polypropylène (propène), $-(CHCH_3-CH_2)_n-$, (a) représentation du monomère, (b) structure atactique, (c) structure isotactique, (d) structure syndiotactique.

2.2. Polymères thermodurcissables

Ces polymères sont constitués de réseaux à mailles serrées. On peut les fabriquer à base de polymères thermoplastiques. Sous l'effet de la chaleur ou en employant un catalyseur, ils forment de nombreuses liaisons covalentes entre chaînes, cette réaction est appelée la réticulation de la résine. Ils durcissent et deviennent alors très rigides. Les ponts entre chaînes ne pourront plus être « fondus » en augmentant la température, ces polymères ne sont pas recyclables. Exemples, la résine époxy, résine polyuréthanes, résine urée formaldéhyde.

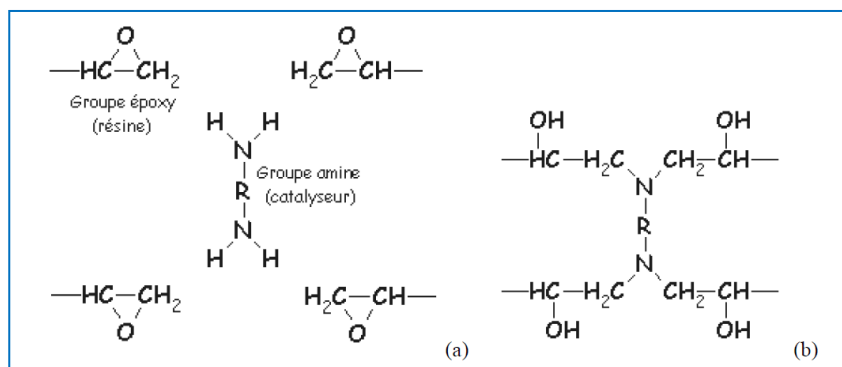


Fig3. 3. Formation d'une résine époxy réticulée à partir de polymère époxy et d'un

2.3. Elastomères

Ces polymères sont constitués de réseaux à mailles larges, en outre à température ambiante les liaisons faibles sont fondues. Comme les polymères thermodurcissables, les ponts entre chaînes se forment sous l'effet de la chaleur ou en employant un catalyseur, mais ces ponts restent rares. Ces polymères ne sont pas recyclables.

Le caoutchouc naturel par exemple est un polymère linéaire de l'isoprène. Il faut charger ce polymère en soufre puis lui appliquer un traitement thermochimique pour que se forment des ponts entre chaînes (pont S). Ce traitement s'appelle la vulcanisation. Alors le caoutchouc devient un élastomère c'est-à-dire un matériau capable de très grandes déformations viscoélastiques.

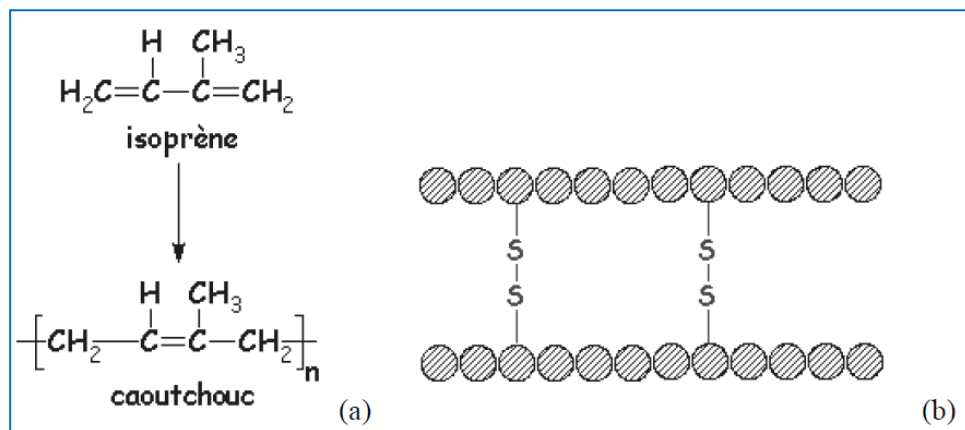


Fig.3.4. (a) le caoutchouc naturel, un polymère de l'isoprène, (b) pont (S-S) entre chaînes assurant la cohésion de l'ensemble en l'absence de liaisons faibles, dans le caoutchouc vulcanisé.

Comme on l'a dit plus haut il est également possible de cristalliser un polymère, partiellement ou même complètement. Le processus peut être naturel, auquel cas les zones cristallisées restent petites (Figure 3.4. a) et d'orientations variables, ou bien induit par le procédé de mise en forme à l'état fondu (Figure 3.4. b) auquel cas la fraction volumique de zone cristallisée est plus grande et l'orientation des cristaux est liée au procédé.

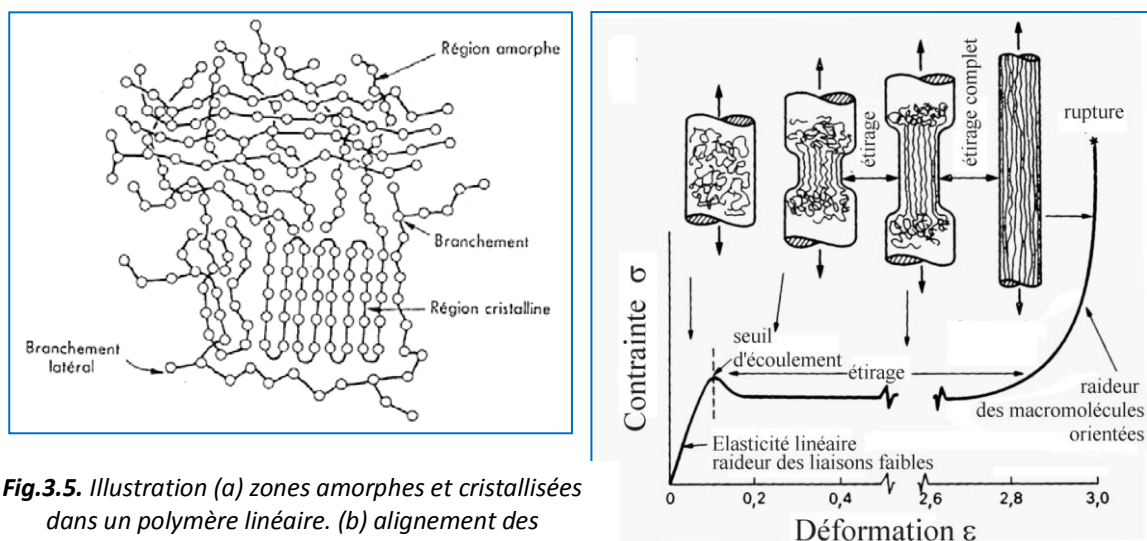


Fig.3.5. Illustration (a) zones amorphes et cristallisées dans un polymère linéaire. (b) alignement des macromolécules par étirage

Lors de l'étirage d'un polymère linéaire, les macromolécules s'alignent progressivement selon l'axe de la déformation. Le polymère cristallise sur de très grandes distances. Alors, ce sont les liaisons covalentes qui transmettent les efforts et non plus les liaisons faibles. Le module d'élasticité du matériau étiré et cristallisé est bien supérieur, si on le sollicite dans l'axe des macromolécules, à celui du matériau amorphe.

De nombreuses fibres organiques (fibres de carbone, de Kevlar) qui présentent de très hautes résistances mécaniques sont obtenues de cette manière. Pour la fibre de carbone par exemple, les macromolécules sont alignées par étirage, le polymère cristallise, puis des ponts (C-C) entre macromolécules sont créés afin de stabiliser la structure (graphitisation sous tension). Ainsi la fibre de carbone est-elle constituée de plans de graphites enroulés autour de l'axe de la fibre. La formation de cristaux sous tension n'est pas l'apanage des fibres, le même phénomène se produit dans les films plastiques.

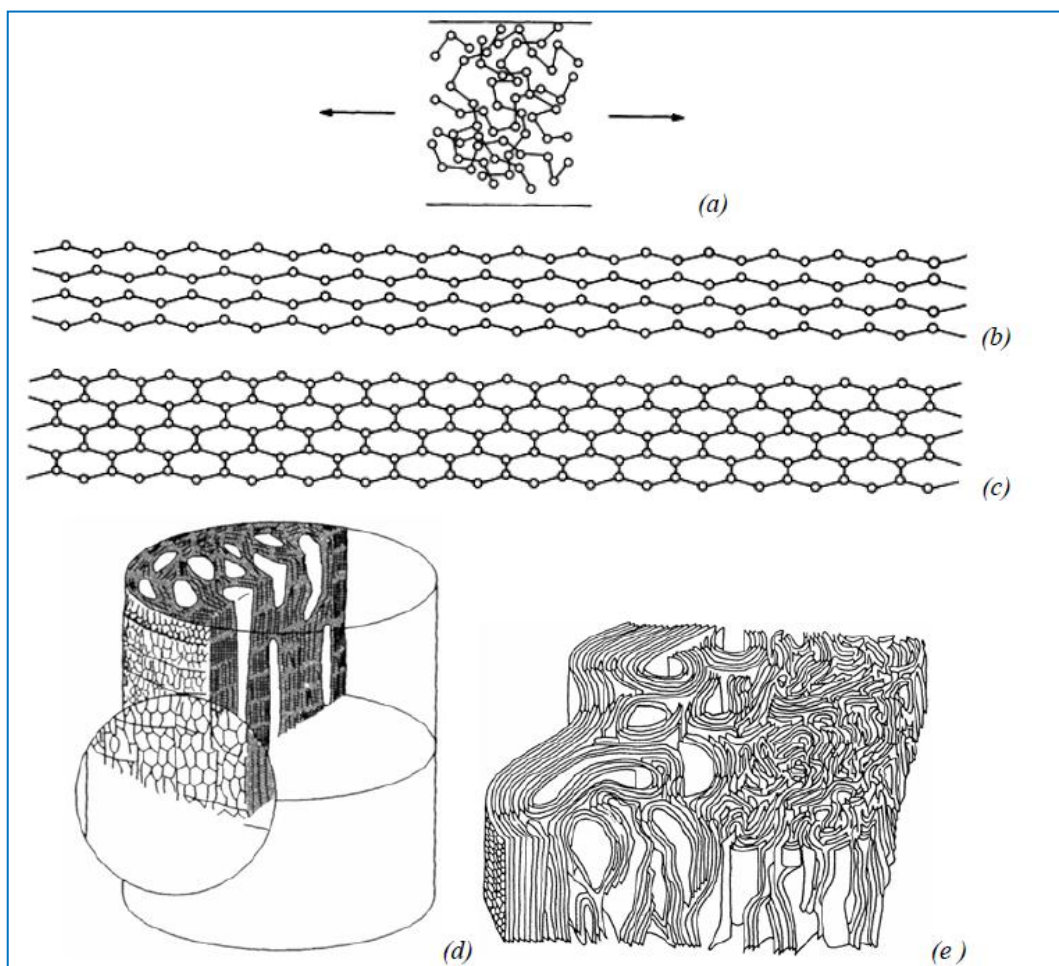


Fig.3.6. Principe de fabrication d'une fibre de carbone par étirage d'une pelote de polymère linéaire. (a) Le polymère amorphe (PEET) est d'abord fondu, (b) puis étiré par passage à travers plusieurs filières successives, (c) enfin des ponts sont créés lors d'un premier traitement thermique à 300°C sous pression d'O₂ en filière puis un second à 1500°C sous azote. (d) Dans la fibre de carbone les plans de graphite sont enroulés autour de l'axe de la fibre.

2.4. Structure et transformations structurales des matériaux organiques

À l'état solide, la structure de la plupart des polymères est amorphe, car la grande taille, les circonvolutions et l'enchevêtrement des macromolécules rendent difficile leur diffusion et

leur mise en ordre cristallin lors d'un refroidissement. Certains facteurs favorables (chaînes courtes, rectilignes, non ramifiées...) rendent cependant possible une cristallisation partielle (rarement supérieure à 80 %). Les macromolécules s'organisent en plaquettes cristallines, elles-mêmes regroupées sous forme de sphérolites, enrobées de la fraction amorphe du polymère; cette structure est détectable par observation microscopique en lumière polarisée.

La cristallisation s'accompagne d'une densification sensible du matériau au passage de la température de fusion θ_f (figure 3.8). Dans le cas où le polymère demeure à l'état amorphe, le refroidissement s'accompagne relatif des chaînes qui facilite le raccourcissement des distances d'équilibre. Ceci est possible jusqu'à la température de transition vitreuse (parfois notée T_g = glass transition température), en dessous de laquelle les liaisons faibles sont assez intenses pour empêcher toute mobilité des chaînes : la densification se fait alors au même rythme que pour le matériau cristallin correspondant.

La figure 3.8 met en regard les conséquences très sensibles de cette évolution sur le comportement mécanique du polymère, qui passe de l'état de fluide visqueux à l'état solide, en passant éventuellement par un état pâteux dit caoutchoutiques entre θ_f et θ_v . Comme cette transition peut se faire sur un intervalle réduit de température (de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius) souvent situé au voisinage de l'ambiante, ces particularités de comportement doivent impérativement être prises en compte pour l'utilisation des polymères.

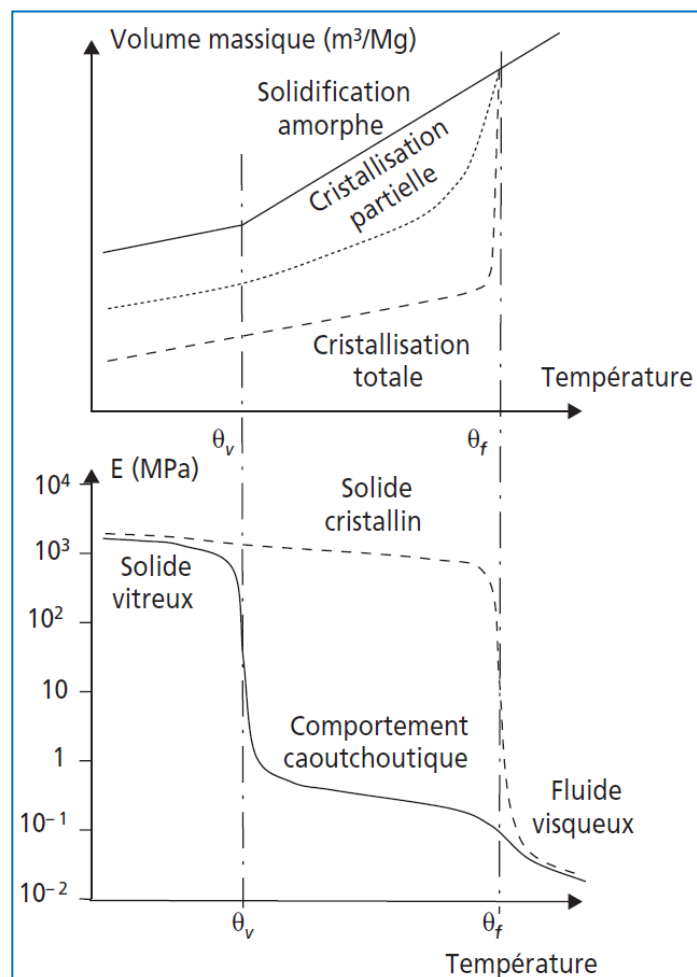


Fig. 3.8. Évolutions schématiques du volume massique V_m et du module de Young E d'un polymère en fonction de la température.

L'architecture des macromolécules joue évidemment un rôle dans ces transformations : les polymères à DP élevé, à chaînes ramifiées ou à radicaux complexes à fort encombrement (comportant par exemple des cycles aromatiques) ont une température de transition vitreuse plus élevée que ceux dont les chaînes sont linéaires ou courtes.

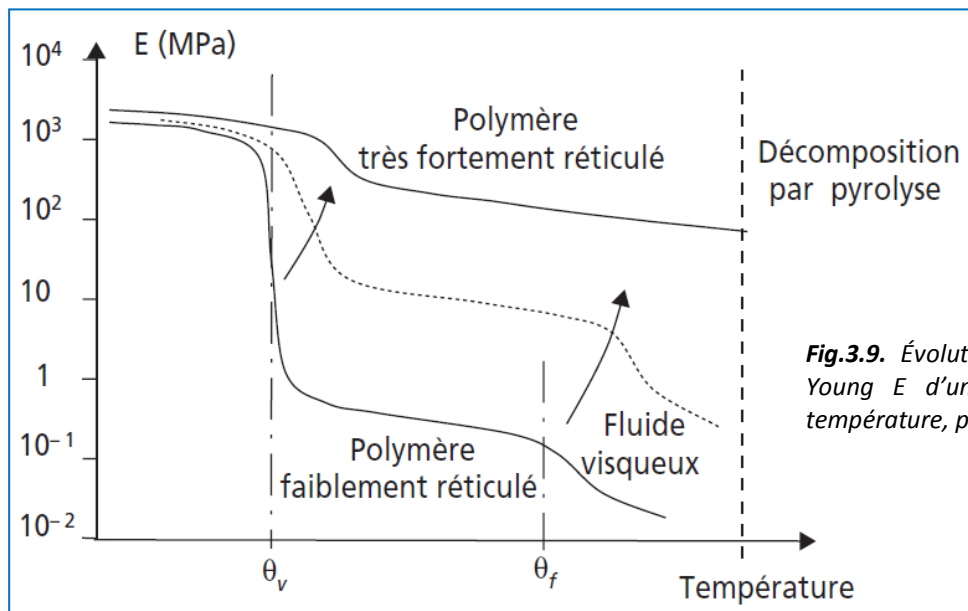


Fig.3.9. Évolution schématisée du module de Young E d'un polymère en fonction de la température, pour divers taux de réticulation.

Lorsque les chaînes sont réticulées entre elles par des liaisons covalentes transversales, la densité de ces réticulations conditionne la longueur des segments de chaînes libres de bouger : un fort taux de réticulation impose donc en permanence une structure amorphe figée, et élève donc ou fait même disparaître complètement à la fois la transition vitreuse et la fusion (figure 3.9).

2.5. Propriétés générales des matériaux organiques

Les matériaux organiques ne comportant que des liaisons dites covalentes combinées à des liaisons faibles entre atomes non-métalliques, aucun électron ne sera disponible dans la bande de conduction. En conséquence, ces matériaux sont en général intrinsèquement des isolants électriques et thermiques.

La cohésion entre chaînes macromoléculaires étant assurée pour l'essentiel par des liaisons faibles qui conditionnent en une grande mesure les propriétés des polymères : leur module d'élasticité ; leur température de fusion ou de décomposition thermique qu'est basse (car ces liaisons sont peu résistantes à l'agitation thermique) et pour la même raison, leur coefficient de dilatation thermique est élevé.

Leur structure atomique étant relativement peu compacte et leurs atomes constituants étant des éléments légers, la masse volumique des polymères est relativement faible par rapport à celle des alliages métalliques. Mais leurs propriétés mécaniques (élasticité, plasticité, rigidité...) sont limitées, ce qui pénalise leur utilisation comme matériaux de structure.

3. Polymérisation des polymères

3.1. Les différents types de polymérisation

Plusieurs classifications des composés polymères macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs et le type de polymérisation, comme base de la classification. Selon l'origine des polymères, on peut les classer en synthétiques, naturels et artificiels. Ces derniers résultant de la modification d'ordre chimique des polymères naturels, le squelette macromoléculaire étant préservé lors de cette modification.

La fonctionnalité du motif monomère nous permettra de classer les polymères en linéaires et tridimensionnels, mais certaines structures intermédiaires (polymères lamellaires, polymères ramifiés) ne peuvent que difficilement être assimilées à l'une ou l'autre catégorie.

La structure chimique des motifs qui réside en une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères. Néanmoins, certains types de ces copolymères à blocs ou greffés présentent des propriétés qui les rapprochent plus des mélanges d'homopolymères que des copolymères statistiques.

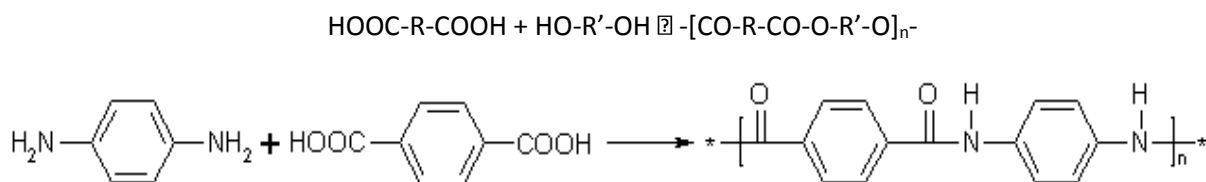
Enfin, **le type de polymérisation** n'est pas plus sélectif car certains polymères peuvent être obtenus aussi bien par polymérisation en chaîne que par polycondensation. Chaque classification montre rapidement une limite et c'est essentiellement en fonction des applications que telle classification sera préférée à telle autre.

i. Les différents types de polymérisation des polymères

Il existe deux types de polymérisation par étapes :

La polymérisation de type : **AA + BB $\rightarrow$ AABBAABBAABBA.**

Exemple:



La polymérisation du type : **AB $\rightarrow$ ABABABABABABAB.**

Exemple :



Le taux de conversion pour ce type de réaction est :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

N_0 est le nombre de molécules initiales à $t=0$ et N le nombre de molécules au temps t .

ii. Comparaison entre différents types de polymérisations

Nous allons comparer la polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne.

Polymérisation par étapes	Polymérisation en chaîne
Les monomères M réagissent tels quels.	M doivent d'abord être transformés en M^* (monomères activés).
On assiste à une multiplicité des espèces en présence.	$M + M^* \rightleftharpoons MM^* \xrightarrow{M} MMM^* \xrightarrow{M} MMMM^* \xrightarrow{M} \dots$ Le polymère en croissance ne peut réagir qu'avec le monomère.
La masse du polymère évolue lentement en fonction du temps.	La masse du polymère évolue rapidement en fonction du temps.

3.2. Cinétique générale des réactions de polymérisation par étapes

Carothers est le premier à avoir fabriqué du Nylon en essayant de synthétiser une fibre remplaçant la soie naturelle. Son équation exprime le taux de conversion en fonction du DP_n . Il dit que :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{1}{\overline{DP}_n} \quad \text{d'où } \overline{DP}_n = \frac{N_0}{N}$$

Or, on avait vu que :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{Masse totale d'une chaîne}}{\text{Masse d'un motif}} = \text{Nombre de motifs moyen par chaîne}$$

Si on a 100 molécules à $t=0$ et qu'il ne nous en reste plus que 50 à t , alors il est forcé que statistiquement, chaque molécule contient deux motifs de monomère. Ainsi, dans notre réacteur, le DP_n est de 2. C'est en regroupant ces deux équations que Carothers a pu établir son équation :

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

On voit que dans ce cas, on peut redessiner la courbe précédente avec son équation. Ainsi pour un $p=0,5$ on a DP_n de 2 ; pour $p=0,95$ on a : DP_n de 20 et pour un $p=0,99$ on a DP_n de 100. Dans le cas du dernier DP_n si le monomère a une masse 100, on obtient un polymère de masse DP_n de 10000. Avec la polymérisation par étapes, on obtient des polymères qui ont des masses maximales de 30000. Ainsi la polymérisation par étapes donne de petits polymères et il y a une augmentation de cette masse dans les derniers pourcents de la réaction. La probabilité de la cyclisation diminue avec la longueur de la chaîne de l'oligomère. En utilisant cette équation, on va pouvoir étudier la cinétique d'une polycondensation.

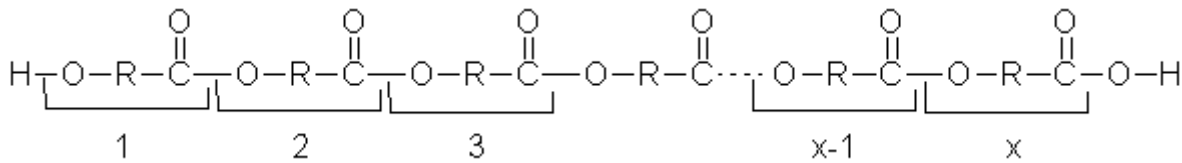
3.3. Contrôle des masses molaires

i. Distribution des masses molaires.

On part du monomère $HOOC-R-COOH$. Le degré de polymolécularité I est le suivant :

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

On forme l'oligomère de $\overline{DP} = x$.



Le taux d'avancement est également ici la probabilité qu'un groupement COOH ait réagi.

$$p = \frac{N_0 - N}{N}$$

Le paramètre $1-p$ est la probabilité pour qu'un groupement COOH soit libre. P_x est la probabilité qu'une oligomère de degré x soit formée. C'est la fraction molaire des oligomères de longueur x dont la formule est la suivante où $1-p$ est la fraction de COOH et p^{x-1} est le reste de l'oligomère :

$$P_x = (1-p)p^{x-1}$$

N_x est la fraction d'oligomères de longueur x dont la formule est :

$$N_x = N(1-p)p^{x-1} = N_0(1-p)^2 p^{x-1}$$

Car $N_0 P = N_0 - N$ et donc $N = N_0(1-p)$

W_x est la fraction massique des oligomères de longueur x et dont la formule est :

$$W_x = \frac{N_x m x}{N_0 m} = x(1-p)^2 p^{x-1}$$

Ainsi on a

$$\begin{aligned} \overline{DP_n} &= \sum P_x \times x = \overline{x_n} = \sum x(1-p)p^{x-1} = (1-p) \times \frac{1}{(1-p)^2} = \frac{1}{1-p} \\ \overline{DP_w} &= \sum W_x \times x = \sum x^2(1-p)^2 p^{x-1} = (1-p)^2 \times \frac{1+p}{(1-p)^3} = \frac{1+p}{1-p} \end{aligned}$$

On a donc $\frac{\overline{DP_w}}{\overline{DP_n}} = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = 1 + p$ d'où $I = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = 1 + p$

Cela veut donc dire que si $p = 100\%$, on va avoir un indice de polymolécularité qui tend vers 2. Ce résultat est très important car c'est un moyen de reconnaissance de la polycondensation.

Ainsi, au cours d'une polymérisation, on calcule $\frac{\overline{DP_w}}{\overline{DP_n}}$ et si celui-ci est égal à 2 alors la réaction de polymérisation est une polycondensation.

4. Comportement des polymères

4.1. Comportement en traction

a. Eprouvette

Une éprouvette de géométrie parfaitement définie est encastrée à ses deux extrémités dans des mors ou des mâchoires. L'un de ces mors, fixe, est relié pour la mesure des efforts, à un système dynamométrique par une rotule, de telle sorte que l'axe des efforts appliqués soit confondu avec celui de l'éprouvette ; l'autre mors, mobile, est relié à un système d'entraînement à vitesse de déplacement, ou plus rarement de charge, constante.

- Les mors (ou mâchoires) sont à serrage direct par vis ou à serrage sur empreinte. Leur choix dépend essentiellement de la forme de l'éprouvette et de la consistance de la matière. Les mâchoires pneumatiques ou serrage automatique sont recommandées dans la mesure où elles permettent d'obtenir un serrage reproductible, indépendant de l'opérateur.
- Le glissement et les ruptures dans les mors seront limités au maximum en veillant à choisir des surfaces de serrage adaptées à l'épaisseur et à la déformabilité de la matière. Des goupilles de centrage dans les talons des éprouvettes facilitent l'alignement et limitent quelquefois le glissement.

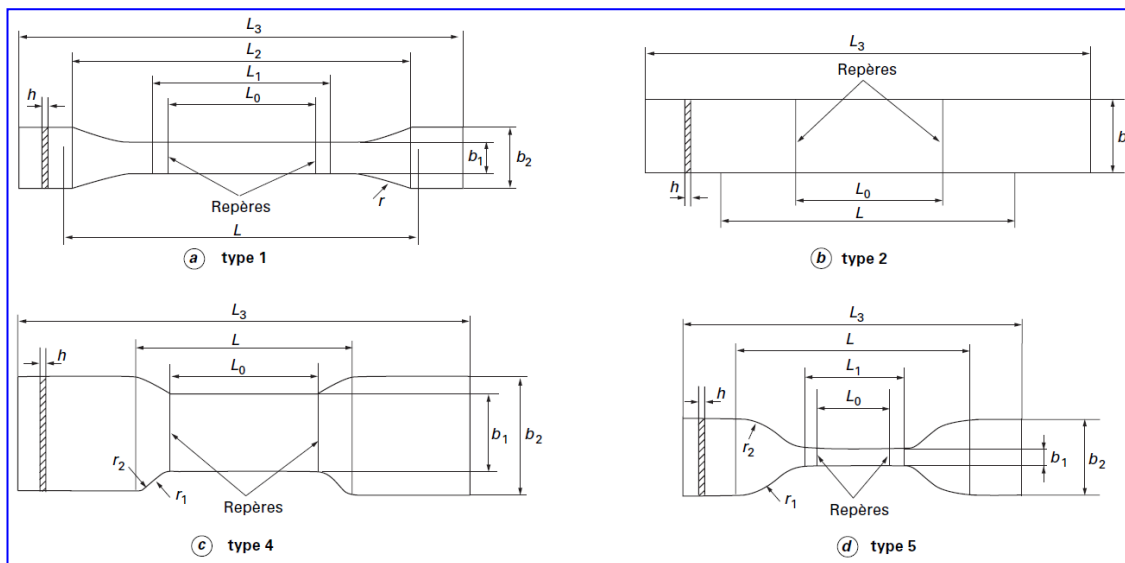
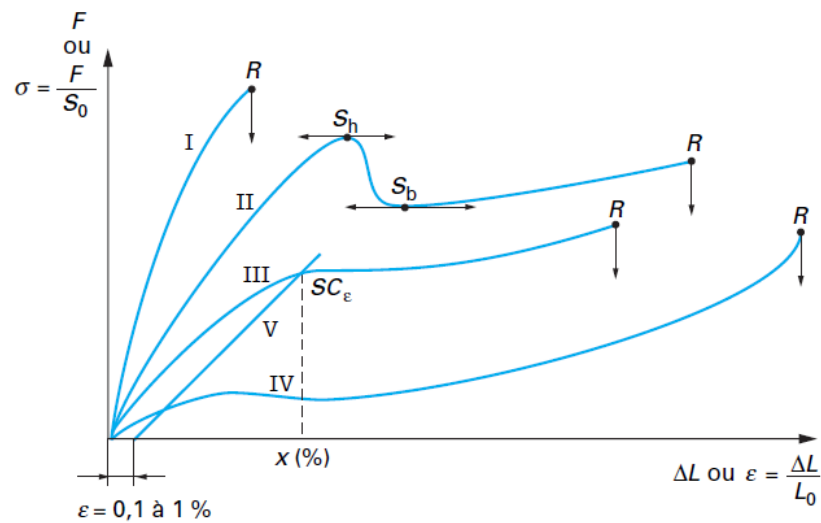


Fig3.10. Géométrie des éprouvettes de traction selon la norme NF EN ISO 527

Type d'éprouvette		1 A	1 B	1 BA	1 BB	5 A	5 B	2	4	5
Longueur totale	L_3	≥ 150	≥ 150	≥ 75	≥ 30	≥ 75	≥ 30	≥ 150	152	≥ 115
Longueur partie calibrée	L_1	80 ± 2	$60 \pm 0,5$	$30 \pm 0,5$	$12 \pm 0,5$	25 ± 1	$12 \pm 0,5$			33 ± 2
Rayon	r	20 à 25	≥ 60	≥ 30	≥ 12					
Petit rayon	r_1					$8 \pm 0,5$	$3 \pm 0,1$		22	14 ± 1
Grand rayon	r_2					$12,5 \pm 1$	$3 \pm 0,1$		25,4	25 ± 2
Distance initiale entre mâchoires	L	115 ± 1	$L_2 \cdot 0^5$	$L_2 \cdot 0^2$	$L_2 \cdot 0^1$	50 ± 2	20 ± 2	100 ± 5	73,4	80 ± 5
Distance entre parties larges à faces parallèles	L_2	104 à 113	106 à 120	58 ± 2	23 ± 2					
Largeur aux extrémités	b_2	$20 \pm 0,2$	$20 \pm 0,2$	$10 \pm 0,5$	$4 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,1$	$6 \pm 0,5$	10 à 25	38	25 ± 1
Largeur partie étroite	b_1	$10 \pm 0,2$	$10 \pm 0,2$	$5 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$	$4 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$		$25,4 \pm 0,1$	$6 \pm 0,4$
Épaisseur recommandée	h	$4 \pm 0,2$	$4 \pm 0,2$ ou ≤ 1	≥ 2	≥ 2	≥ 2	≥ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Longueur de référence	L_0	$50 \pm 0,5$	$50 \pm 0,5$	$25 \pm 0,5$	$10 \pm 0,2$	$20 \pm 0,5$	$10 \pm 0,2$	$50 \pm 0,5$	$50 \pm 0,5$	$25 \pm 0,25$
Norme ISO		527-2	527-2 (537-3)	527-2	527-2	527-2	527-2	527-3	527-3	527-3

b. Résultats-typiques



R rupture

S_h et S_b seuils d'écoulement haut et bas

SC_ε seuil conventionnel pour la déformation spécifiée

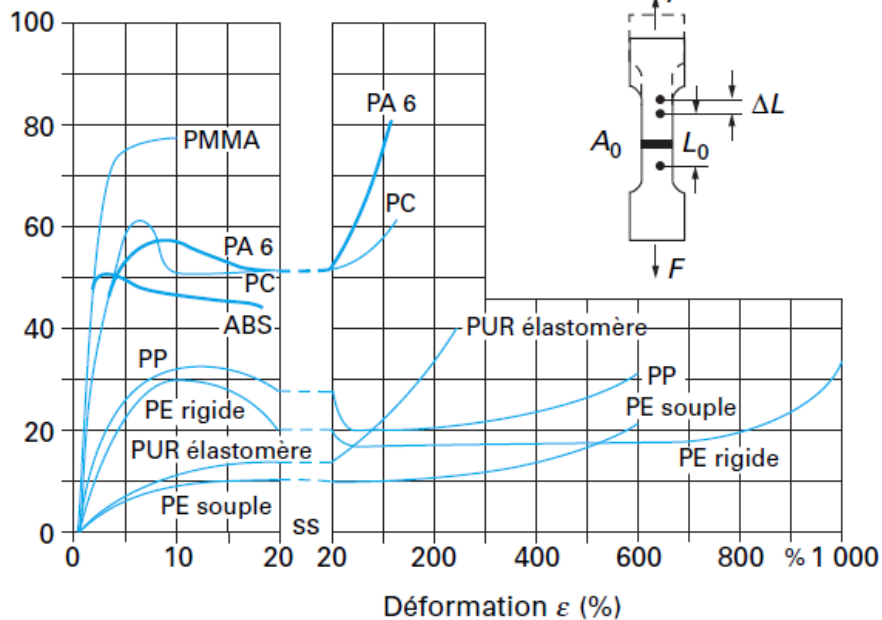
I matériaux fragiles

II et III matériaux plastiques

IV matériaux caoutchoutiques

V parallèle à la tangente à l'origine de la courbe III au point d'abscisse ε et d'ordonnée nulle

Contrainte σ (MPa)



PA polyamide

PE polyéthylène

PMMA poly(méthacrylate de méthyle)

PP polypropylène

PUR polyuréthane

a) **Courbes du type I (matériaux fragiles)** : ce type de courbe, caractéristique du comportement fragile est toujours obtenu avec les matières thermodurcissables, les thermoplastiques ne présentant ce comportement qu'à basse température et (ou) à vitesse élevée de sollicitation. La contrainte et l'allongement à la rupture ainsi que le module d'Young sont alors calculés.

b) **Courbes du type II (matériaux ductiles avec seuil d'écoulement)** : un grand nombre de matières thermoplastiques présentent ce type de loi de comportement au voisinage de la température ambiante : le maximum ou seuil d'écoulement haut (S_h) correspond à l'apparition du phénomène de striction. Une réduction de section pouvant aller jusqu'à 1/3 pour les matériaux semi-cristallins s'amorce et se propage ensuite, au seuil d'écoulement bas (S_b) à charge quasiment constante, jusque dans les têtes d'éprouvettes, avant d'atteindre la rupture pour des allongements pouvant atteindre 1 000 %. Cet étirage se traduit par une très forte orientation moléculaire. Le seuil d'écoulement est quelquefois baptisé à tort seuil de fluage ou limite élastique. La limite élastique, ou mieux, limite de linéarité, correspond au point de décollement de la tangente à l'origine et de la courbe de comportement.

c) **Courbes du type III (matériaux ductiles sans seuil d'écoulement)** : certains polymères cristallins présentent ce comportement plastique sans seuil très marqué, typique des polymères résilients. Outre les paramètres de rupture, est défini un **seuil conventionnel** S_{Ce} soit à l'intersection de la droite parallèle à la tangente à l'origine de la courbe III à partir d'une déformation spécifiée (0,1 à 1 %) d'après la norme ASTM D 638, soit à l'intersection de la perpendiculaire à l'axe des abscisses pour une déformation prescrite

d) **Courbes du type IV (matériaux caoutchoutiques)** : pour ce type de comportement caractéristique des élastomères et obtenu avec les polymères amorphes au-dessus de leur température de transition vitreuse, on détermine la contrainte et l'allongement à la rupture, et souvent un **module sécant** à 100 ou 200 % d'allongement (NF T 46-002).

4.2. Comportement sous chocs

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un ensemble matériau-éprouvette, la fragilité étant davantage synonyme de faible allongement que de faible énergie de rupture. Il permet au-delà de définir et de qualifier la zone de transition ductilité-fragilité (brusque ou progressive), lorsque varient les conditions d'utilisation par exemple.

Ce type de comportement peut être analysé dans la continuité des essais de traction ou de flexion, sous réserve de disposer de machines spéciales qui, compte-tenu de leurs coûts d'achat et de fonctionnement sont encore peu répandues. Ce mode d'analyse est

certainement le plus précis, car il permet d'étudier l'évolution des lois de comportement contraintes-déformations en fonction de la vitesse.

Tous les équipements actuels de laboratoire et les méthodes normalisées associées découlent directement de l'étude des métaux ; ils correspondent à l'application d'une énergie par percussion (pendule ou chute de masse) et à la mesure, dans le meilleur des cas, de son affaiblissement après rupture. Si les matériels sont simples et peu onéreux, les possibilités en revanche sont très limitées. Deux matériaux, l'un fragile, l'autre ductile, peuvent avoir la même énergie de rupture ; cela dépend de la loi de comportement, et le mode de sollicitation est trop complexe pour maîtriser l'influence de paramètres tels que :

- La vitesse de sollicitation donc de déformation ;
- La géométrie de la pièce ou de l'éprouvette ;
- Les défauts de surface (entailles) ou de volume (porosités) ;
- La température et l'hygrométrie ;
- Les conditions de fixation (appuis simples, encastements...) ;

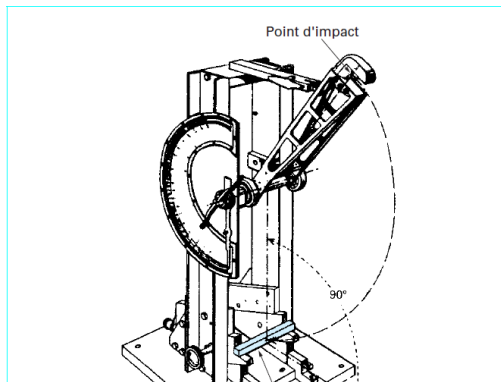


Fig. 3.14. Machine d'essai de choc pendulaire (mouton-pendule) (d'après norme ASTM D 256)

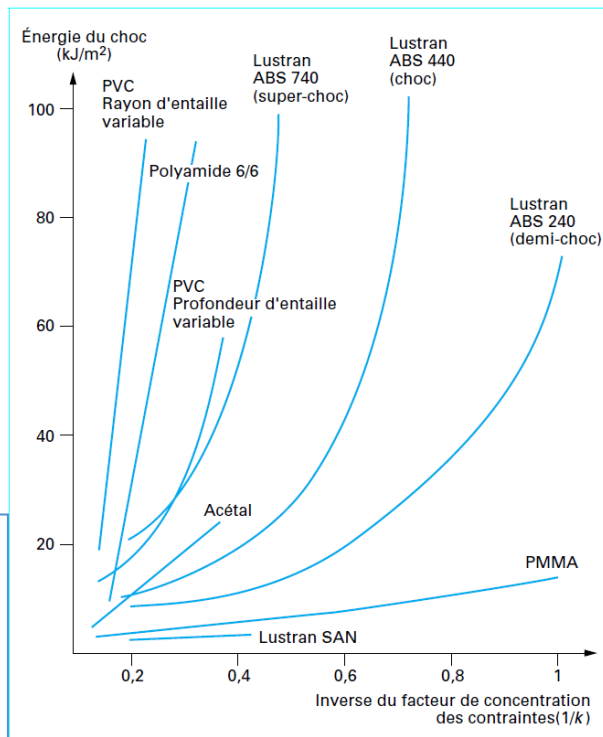
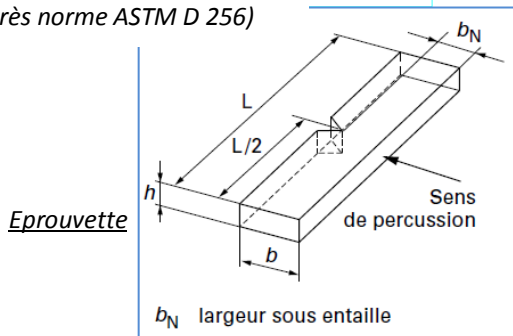


Fig3.13. Influence des concentrations de contraintes sur la résistance au choc Charpy

4.3. Comportement en flexion trois points

L'essai de flexion est très souvent pratiqué pour mesurer des caractéristiques telles que le module d'Young et la résistance en flexion, la flèche maximale... Il nécessite des charges plus faibles que la traction et les mesures de flèches posent moins de problèmes que les mesures d'allongement. La déformation d'un barreau rectangulaire reposant sur deux appuis par l'intermédiaire d'un poinçon appliqué à égale distance des appuis et se déplaçant à vitesse constante, est la méthode la plus couramment rencontrée.

Cette simplicité ne conduit cependant à des résultats acceptables que si certaines conditions sont respectées. L'éprouvette, dont les dimensions moyennes normalisées sont de 80x10x4 mm, est placée sur un montage spécifique adapté à une machine de traction, avec une distance entre appuis D égale à 16 fois l'épaisseur h . La vitesse v du poinçon est faible, de l'ordre de 2 mm/min ; elle engendre une vitesse relative de déformation du matériau dans la fibre la plus tendue égale à $6 hv/D^2$, exprimée en min⁻¹, soit environ 1,2 %/min pour l'éprouvette normalisée.

Lorsqu'il n'est pas possible d'utiliser l'éprouvette recommandée précédemment, il convient de respecter un rapport longueur/épaisseur L/h de 20 et de choisir une vitesse de sollicitation aussi proche que possible de 1 %/min parmi les vitesses suivantes : 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 ou 500 mm/min. Expérimentalement, on enregistre la courbe force F -flèche Y à partir de laquelle il est possible de calculer la contrainte à la rupture σ_R (ou une contrainte pour un effort FR particulier) et le module d'Young en flexion E_f . Les contraintes et déformation dans la fibre extrême ont pour valeur :

$$\sigma_R = \frac{3F_R D}{2bh^2}$$

$$\varepsilon_R = \frac{3hY_R}{D^2}$$

Avec :

Y_R : flèche correspondante,

D : distance entre appuis

b : largeur de l'éprouvette,

h : épaisseur de l'éprouvette.

Le module d'Young E peut être calculé à partir de la pente F/Y de la tangente à l'origine de la courbe force F -flèche Y , suivant la relation :

$$E_f = \frac{D^4}{4bh^3} \cdot \frac{F}{Y}$$

En fait, cette caractéristique n'est pas toujours très significative ; elle est en pratique inférieure de 10 à 25 % au module de traction, l'écart étant fonction du matériau et des conditions.

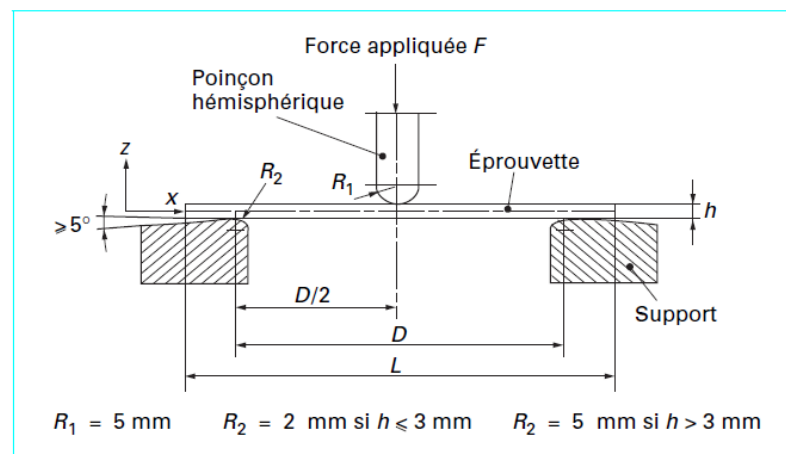


Fig3.15. Montage d'essai de flexion trois points

Exemples-types de comportement sous flexion trois points.

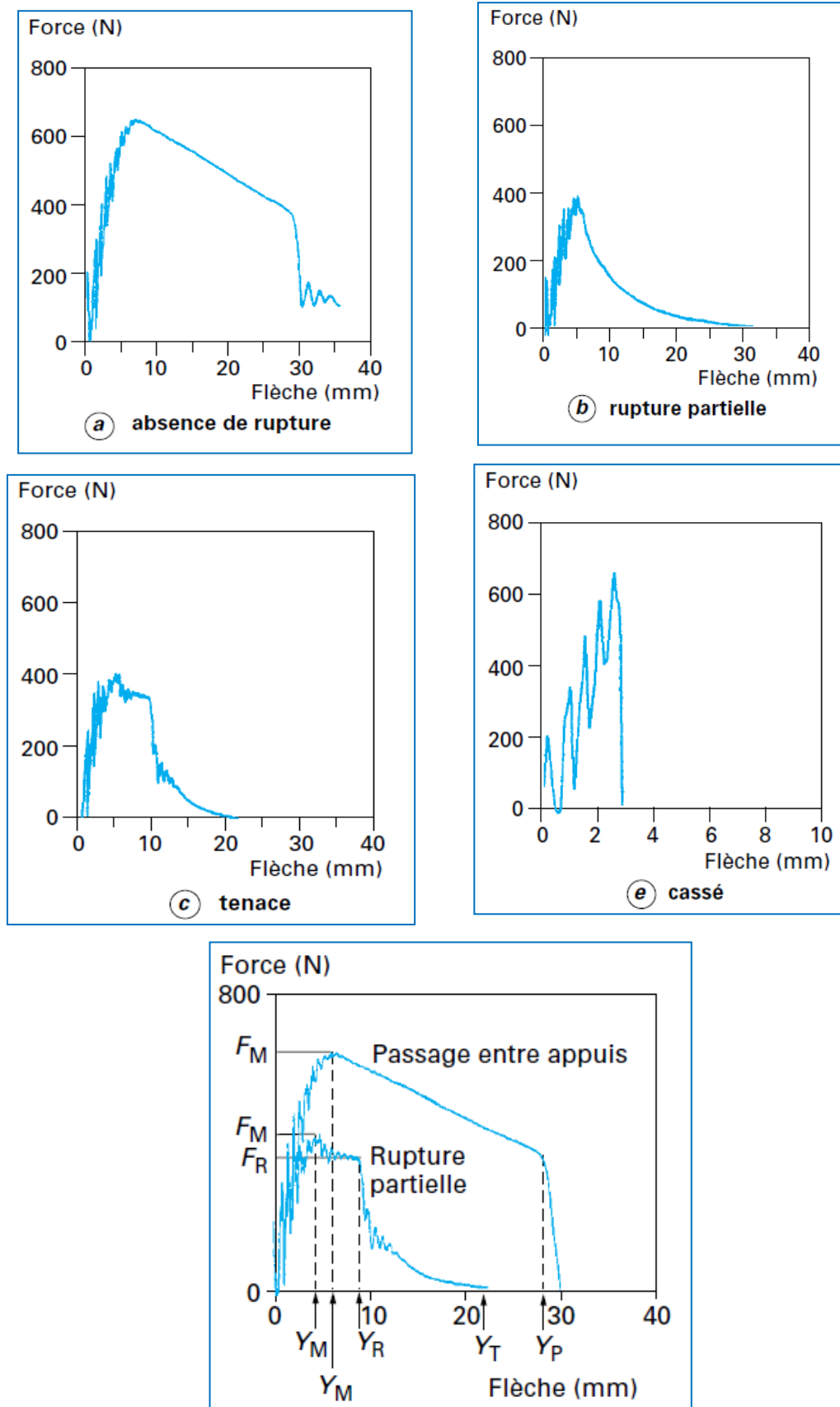
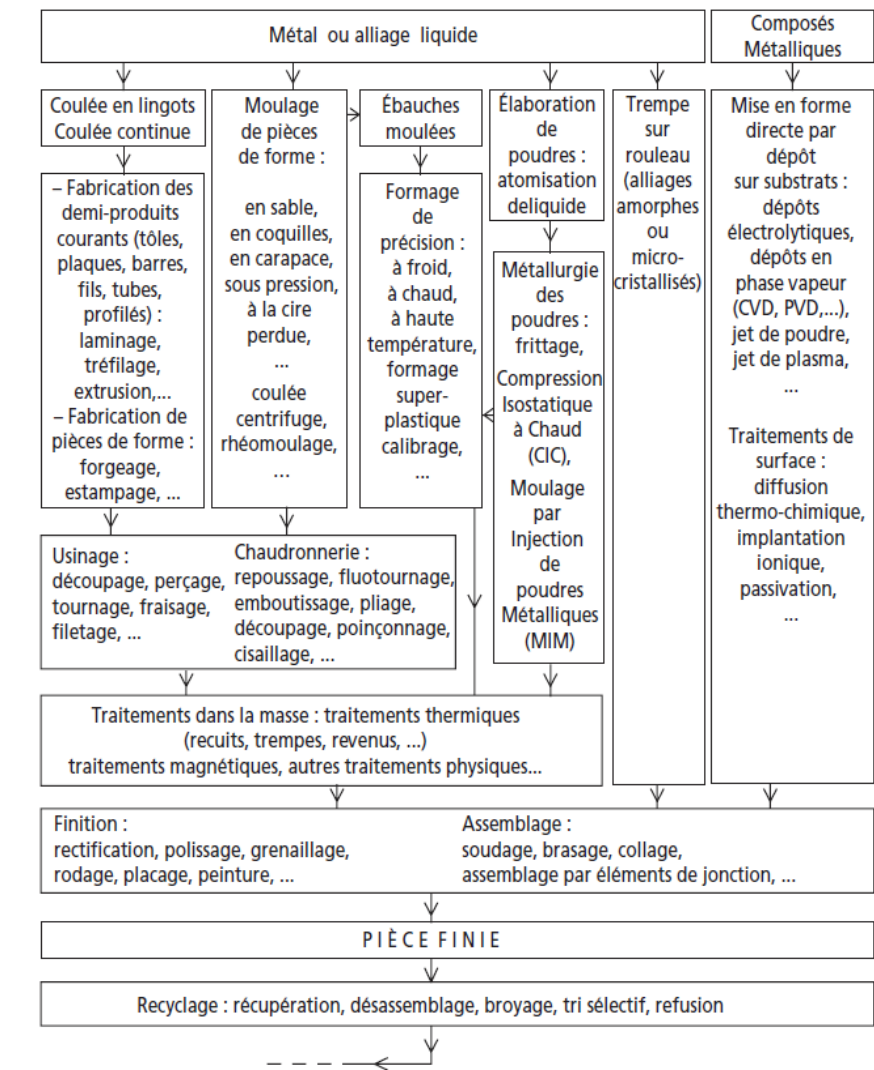


Fig.3.16. Exemples de courbes caractéristiques force-flèche avec différents types de défaillance

5. Méthodes d'obtention des polymères



Les principales familles des polymères

Les thermoplastiques sont constitués de chaînes ramifiées, ont un point de fusion et comportent deux classes: les amorphes, sans ordre moléculaire, et les cristallins. Le changement d'état solide/liquide ou pâteux peut se faire plusieurs fois avec une perte de caractéristiques à chaque cycle.

Les amorphes n'ont pas d'ordre apparent (structure semblable à un liquide) et pas de température de fusion précise mais présentent une phase de ramollissement. Ils sont caractérisés par un faible retrait, une tenue au choc, une tenue dimensionnelle et une résistance au fluage. Les PS, ABS, PMMA, PC, PSU, PVC (voir la signification des abréviations au paragraphe 46) sont des amorphes.

Les cristallins ont une structure ordonnée dans une matrice amorphe. Le taux de cristallinité donne l'importance de la structure cristalline dans l'ensemble de la matière. Ce taux dépend de la matière et du refroidissement lors du moulage. Ils ont une bonne tenue à la fatigue, un faible coefficient de frottement, une bonne tenue chimique. On peut noter, parmi les cristallins, les PE, PET, PBT, PA, POM, PTFE...

6. Principales caractéristiques des polymères (Extraits d'Annexes)

Polymères

Polymères	R _e (Mpa)	E (Gpa)	ν	densité	A%
Altuglas (PMMA)	60/70	3,2	0,39*	1,18	
Polycarbonate	60/75	2,3	0,38	1,2	60 / 100
Teflon (PTFE)	20/40	0,75	0,48	2,18	250 / 500
Nylon (PA 6)	85 / 60**	1,4 / 3,4	0,34	1,14	70 / 200**
PVC rigide	55	3		1,4	20 / 50

*0,35 à -20°C, 0,4 à 80°C

** humide à saturation

Propriétés des polyesters:

Propriétés	Unités	PET amorphe	PET orienté	PET cristallin	PBT	PBT +30% FV
masse volumique	g/cm ³	1,3		1,39	1,31	1,66
contrainte au seuil écoulement	Mpa	80	200 250	60	52	120
A%	%	3 300	5 10	90	5 250	2 3
E	Mpa	2000	6000 9000	2500	2700	9000
Résistance choc Izod entaillé	KJ/m ²	20			5	6
T fusion	°C	255	255	255	225	225
Tg	°C	73	73	73	60	60
T fragilisation	°C	- 40			- 40	
T résistance continu	°C	70	100	100	100 200	145 190
Retrait	%	0,1		1 2	1,5 2	
Conductibilité	W/m.K	0,3			0,21	0,24

Propriétés des polyamides chargés FV:

Propriétés	Unités	PA6 18%	6 50%	66 20%	66 50%	66/6 20%
masse volumique	g/cm ³	1,24	1,56	1,29	1,57	1,29
contrainte rupture	Mpa	140 75	225 150	145 100	250 170	140 85
A% à 23°C	%	4 6,5	2 3	4 5	2 2,5	4 8
E traction	Mpa			7300 5300	16000 12500	7000 4500
Résistance choc	KJ/m ²	8 16	17 29	7 13	14 18	8 15

Propriétés des polycarbonates:

Propriétés	Unités	PC injection	PC transparent	PC 20% FV	PC 30% FV	PC 40% FV
masse volumique	g/cm ³	1,2	1,24	1,35	1,43	1,52
transmission lumière	%	88	88			
contrainte au seuil écoulement	Mpa	63	60			
rupture à 23°C	Mpa	67	67	100	140	160
A% à 23°C	%	110	110	4	4	4
E	Mpa	2400	2400	5600	6700	9800
Résistance choc	J/m	640		105	107	
T fusion	°C	230 250				
Tg	°C	150	150	150	150	150
T fragilisation	°C	- 25	- 25			
T résistance continu	°C	115 125	110 125	120 130	120 130	120 130
Retrait	%	0,5 0,7	0,4 0,6	0,2 0,5	0,2 0,3	0,1 0,3
Conductibilité	W/m.K	0,2	0,2	0,21	0,21	0,22
coeff dilatation	°C ⁻¹	6,7x10 ⁻⁵	6,6x10 ⁻⁵	2,7x10 ⁻⁵	2 à 2,5x10 ⁻⁵	1,7x10 ⁻⁵

Propriétés des polyphénylènes:

Propriétés	Unités	PPO	PPO 30% FV
masse volumique	g/cm ³	1,06	1,27
contrainte au seuil écoulement	Mpa	55	120
A% seuil / rupture	%	7 / 50	- / 3
E	Mpa	2500	9000
Résistance choc	J/m	200	80
T fusion	°C	280 310	280 310
Tg	°C	210	210
T résistance continu	°C	90	
Retrait	%	0,5 0,7	0 0,4