



1. Polymères

1.1. Définition

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les chaînes de polymères interagissent entre elles avec des forces plus faibles comme les liaisons de van der Waals. Les propriétés des polymères dépendent notamment du type de monomère(s), de la nature de leur assemblage et du degré de polymérisation.

Dans la macromolécule suivante $....M-M-M-M-M-M-M.... = [-M-]_n$ l'unité constitutive est M; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de «fils long et souples». Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère M à la macromolécule $[-M-]_n$ s'appellent polymérisation.

M= motif monomère (motif de répétition)

n=degré de polymérisation ; nombre de fois que l'on rencontre M dans la macromolécule

Exemple : Le polyéthylène Molécule d'éthylène : ou Polyéthylène :

Chapitre I Classifications des polymères

1.2. : Les polymères peuvent être classés en différentes familles.

1.2.1. Suivant leurs origines

1.2.1.1. Polymères naturels : Cellulose ($C_6H_{10}O_5$), le cuir, l'os, le caoutchouc naturel...

1.2.1.2. Polymères artificiels : pour lesquels on modifie chimiquement les polymères naturels tout en préservant le squelette moléculaire.

1.2.1.3. Polymères synthétiques : issue de la chimie macromoléculaire.

1.2.2. Suivant leur structure moléculaire

Les procédés modernes utilisés pour la synthèse des polymères permettent de leur conférer des structures variées.

1.2.2.1. Polymères linéaires

Les monomères sont joints bout à bout en chaînes simples. Ces longues chaînes flexibles qui font penser à une masse de spaghettis. Dans le cas des polymères linéaires, les liaisons de Van Der Waals entre les chaînes peuvent être prononcées. Parmi les polymères courants qui adoptent une structure linéaire figurent : le Polychlorure de Vinyle

1.2.2.2. Polymères ramifiés:

Les Polymères ramifiés se caractérisent par la présence de chaînes latérales qui sont raccordées aux chaînes principales.

1.2.2.3. Polymères à liaisons transversales:

Des liaisons covalentes joignent en divers points les chaînes linéaires adjacentes. Ces liaisons apparaissent au cours de la synthèse du polymère ou à la suite d'une réaction chimique irréversible et résultent souvent de l'ajout d'atomes comme par exemple : le caoutchouc naturel comporte des liaisons transversales d'atomes de S.

1.2.2.4. Polymères réticulés:

Les monomères à liaisons covalentes forment des réseaux tridimensionnels et sont plus rigides. Les époxydes appartiennent à ce groupe.

Un polymère est une macromolécule dans laquelle un même motif est répété, le monomère. On peut 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

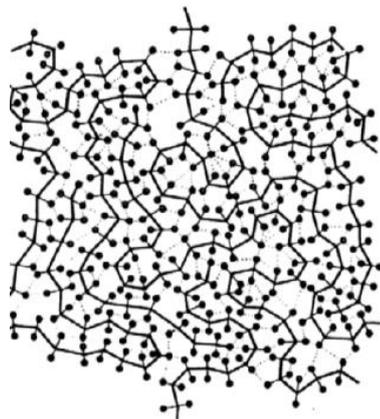


Figure I.7 : Schéma d'un polymère linéaire amorphe

Tous les matériaux polymères présentent une large gamme de comportement mécanique, élastiques fragiles, ils deviennent plastiques, puis viscoélastiques, puis encore caoutchoutique et enfin purement visqueux au fur et à mesure que la température augmente. Toutes ces transitions de comportement se produisent dans une plage de température assez étroite, typiquement entre -30°C et $+200^\circ\text{C}$. Ces transitions de comportement sont fortement liées à la structure du matériau et varient significativement d'un polymère à l'autre. Ce paragraphe vise à décrire brièvement 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 pour avoir un fort impact sur le comportement du matériau.

1.3.3.1 Avantages et inconvénients

Les polymères sont bien adaptés aux applications biomédicales en raison de la grande diversité de leurs propriétés:

- Flexibles ou rigides

- Résistant à l'adhérence de protéines ou au contraire modifiés pour encourager leur adhérence
- Biodégradables ou permanents
- Peuvent avoir des formes très complexes

Leurs inconvénients par rapport aux métaux et céramiques:

- Moins résistants que métaux et céramiques
- Peuvent se déformer avec le temps et se détériorer lors de la stérilisation
- Peuvent se dégrader de manière catastrophique dans le corps ou produire des dérivés toxiques

Tableau 3 : Quelques biomatériaux polymères et leur usage

| Biomatériaux « Polymères » | Utilisations |
|----------------------------|--|
| Nylon | Sutures chirurgicales, segments gastro-intestinaux, rubes trachéales |
| Silicone caoutchouc | Articulations des doigts, la peau artificielle, implants mammaires, lentilles intraoculaires, les cathéters |
| Polyester | Sutures résorbables, la fixation des fractures, des échafaudages cellulaires, les pansements de la peau, des dispositifs d'administration de médicaments |
| Polyéthylène (PE) | Hanche et du genou implants, les tendons et les ligaments artificiels, greffons vasculaires synthétiques, les prothèses dentaires, les implants faciaux |
| Polyméthacrylate (PMMA) | lentilles intraoculaires |
| chlorure de polyvinyle | Tubes, prothèses faciales |

I.3.3.2 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 (§ 2.2). Ces dipôles sont à l'origine d'interactions électrostatiques entre macromolécules. Ces interactions, appelées liaisons faibles, assurent la cohésion du matériau. Lorsque la température augmente, ces liaisons faibles « fondent » les premières. Leur température de fusion est appelée Tg, la température de transition vitreuse du polymère

I.3.3.4 Echelle macromoléculaire

4.1. Polymères thermoplastiques.

Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou faiblement ramifiées (formée de branches). A la température ambiante les liaisons faibles entre macromolécules ne sont pas fondues. 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 (§ 3.3.2). 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. exemple: polyéthylène - $(CH_2 - CH_2)_n$

Le PVC est plus rigide que le polyéthylène (PE) car l'atome de chlore plus gros réduit les glissements - $(CH_2 - CHCl)_n$

Un autre exemple connu sous le nom de plexiglas est le poly méthacrylate de méthyle (PMMA). Dans ce cas, un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe de méthyle (CH_3) et un second par un groupe acrylique ($COOCH_3$), ce qui le rend plus rigide et augmente le module d'élasticité. Ses molécules s'orientent difficilement de manière cristalline, ce qui le rend structurellement amorphe (matériau dont la structure ne possède pas d'ordre à grande distance). Le PMMA est optiquement transparent.

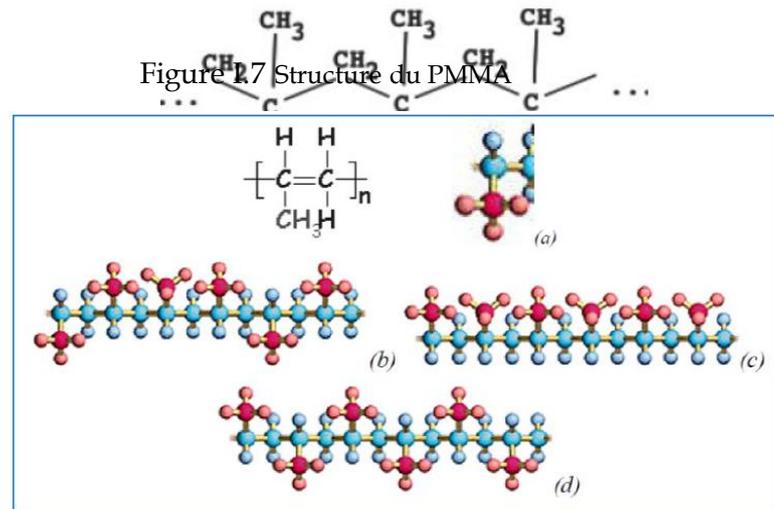


Figure I.8 : exemple du polypropylène (propène), $-(CHCH_3-CH_2)_n-$, (a) représentation du monomère, (b) structure atactique, (c) structure isotactique, (d) structure syndiotactique.

4.2. 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 (*la réticulation du polymère, c'est l'établissement de liaisons entre les macromolécules.*). 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

Les polymères thermodurcissables se dégradent lorsqu'on les chauffe et ne sont pas recyclables (structure 3D). Exemple: colle époxy (le catalyseur mélangé favorise les liaisons 3D de l'époxy).

La densité des liaisons conditionne les propriétés mécaniques. Pour les gants de caoutchouc elles sont peu nombreuses mais si l'on ajoute des composants de soufre et qu'on augmente les liaisons on obtient des pneus.

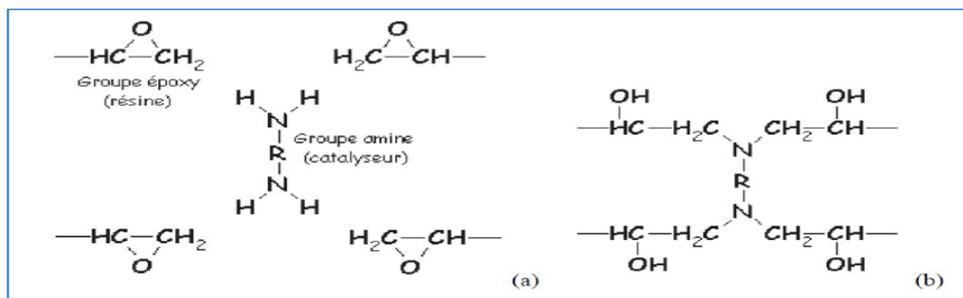


Figure I.9 : formation d'une résine époxy réticulée à partir de polymère époxy et d'un catalyseur.

4.3. 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.

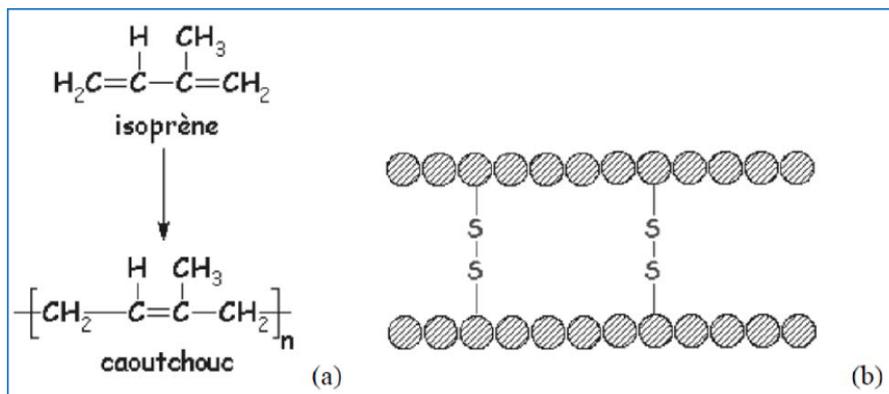
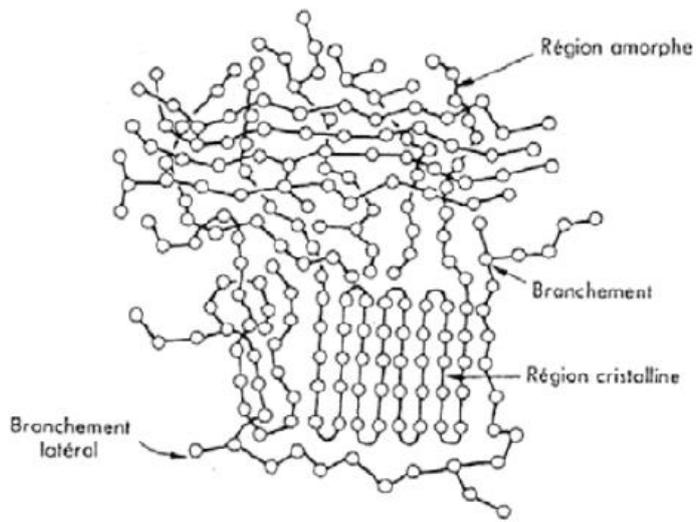


Fig.1.10: (a) le caoutchouc naturel, un polymère de l'isoprène, (b) pont (S-S) entre chaînes assurant la cohésion de l'ensemble en l'absence de liaisons faibles, dans le caoutchouc vulcanisé.

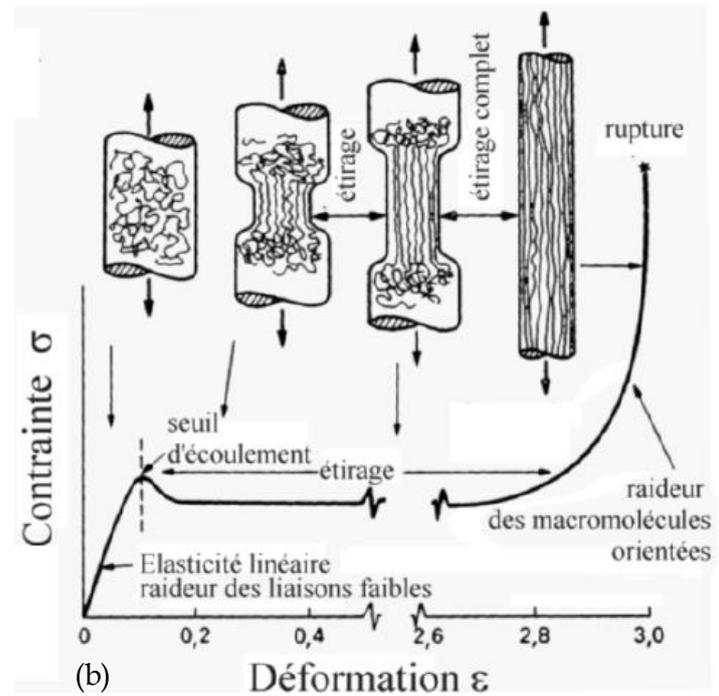
Le caoutchouc naturel par exemple est un polymère linéaire de l'isoprène. A température ambiante, les liaisons faibles sont fondues, ce qui fait que le caoutchouc naturel est liquide. Il faut charger ce polymère en soufre puis lui appliquer un traitement thermo-chimique pour que se forment des ponts entre chaînes (pont S). Ce traitement s'appelle la vulcanisation (*Le caoutchouc vulcanisé a une solidité et une élasticité accrues, ainsi qu'une plus grande résistance aux changements de température*). Alors le caoutchouc devient un élastomère c'est-à-dire un matériau capable de très grandes déformations viscoélastiques.

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

Lors de l'étirage d'un polymère linéaire, les macromolécules figure 11 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.

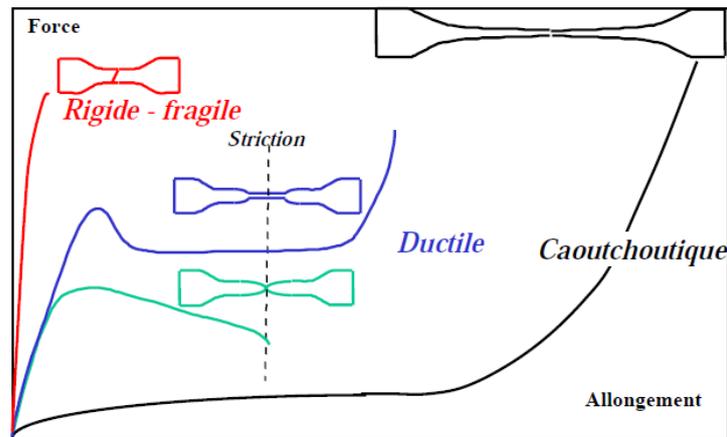


(a)



(b)

Fig. 1.11: Illustration (a) zones amorphes et cristallisées dans un polymère linéaire. (b) alignement des macromolécules par étirage



1 grandes classes macroscopiques

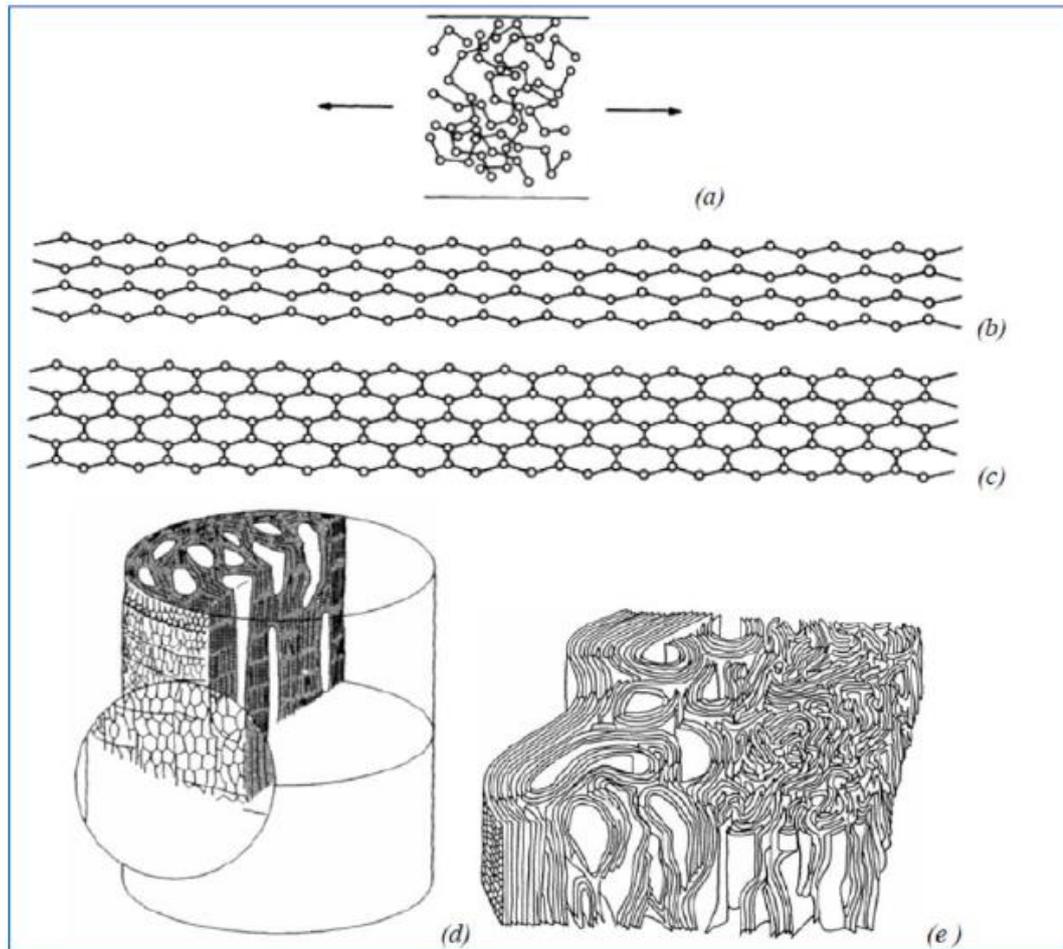


Fig.1.12. Principe de fabrication d'une fibre de carbone par étirage d'une pelote de polymère linéaire. (a) Le polymère amorphe (PEET) est d'abord fondu, (b) puis étiré par passage à travers plusieurs filières successives, (c) enfin des ponts sont créés lors d'un premier traitement thermique à 300°C 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

La cristallisation s'accompagne d'une densification sensible du matériau au passage de la température de fusion θ_f (figure 1.7). Dans le cas où le polymère demeure à l'état amorphe, le refroidissement s'accompagne d'un rapprochement 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 temperature), 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 1.7 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.

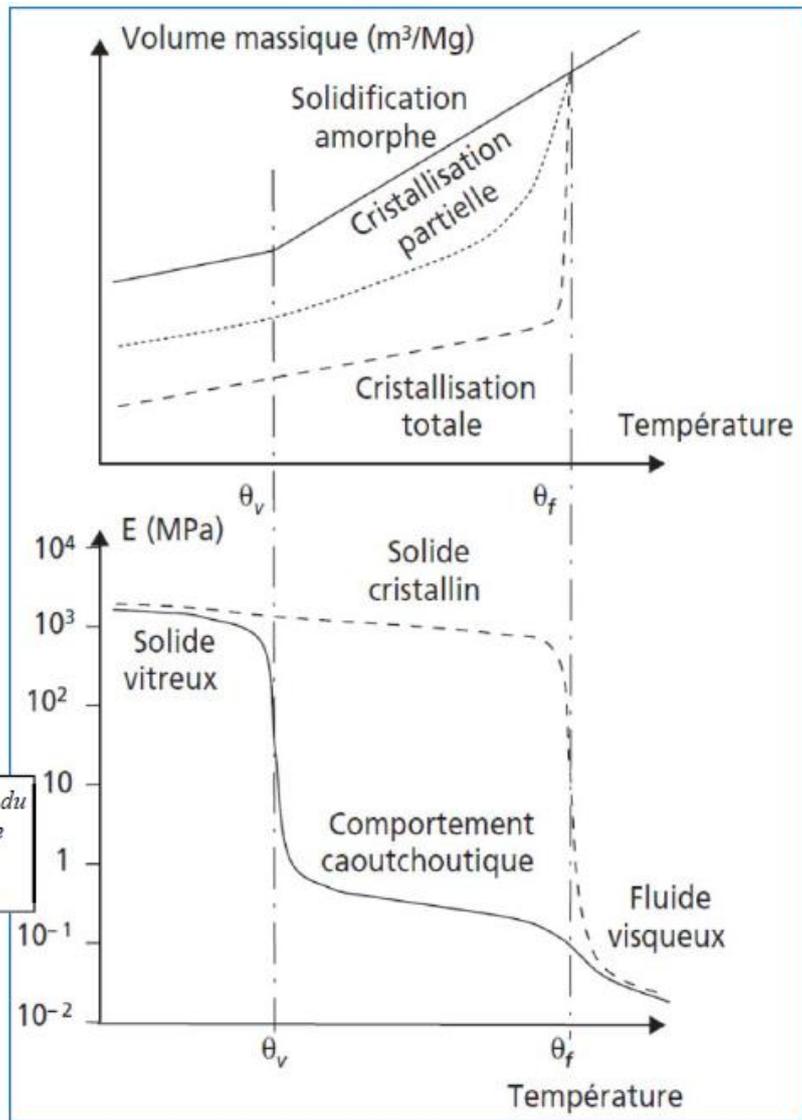


Fig. 1.7 Évolutions schématiques du volume massique V_m et du module de Young E d'un polymère en fonction de la température.

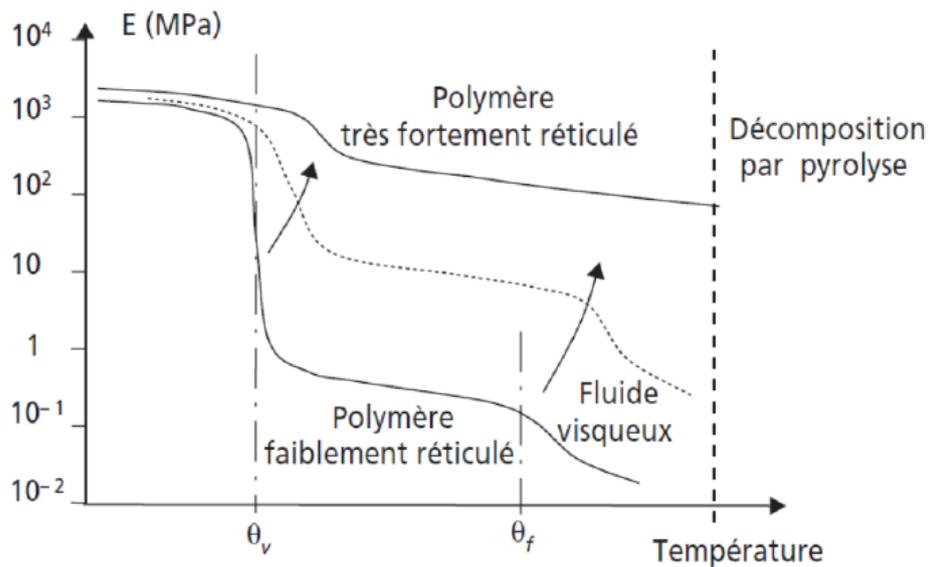


Fig. 1.14. Évolution schématique du module de Young E d'un polymère en fonction de la température, pour divers taux de réticulation.

L'architecture des macromolécules joue évidemment un rôle dans ces transformations : les polymères à DP degré de polymérisation élevé, à chaînes ramifiées ou à radicaux complexes à fort encombrement fig 1.14 ont une température de transition vitreuse plus élevée que ceux dont les chaînes sont linéaires ou courtes.

2.5. Propriétés générales des matériaux organiques

Les matériaux organiques ne comportant que des liaisons covalentes (*une liaison covalente entre deux atomes est créée par la mise en commun de deux électrons ou d'un doublet électronique*) et des liaisons faibles (*Il en existe deux types principaux : les liaisons par forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène*) entre atomes non-métalliques, aucun électron ne sera disponible dans la bande de conduction, et 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, ce sont ces dernières qui conditionnent beaucoup de propriétés des polymères : leur module d'élasticité est faible, car ces liaisons sont peu rigides; leur température de fusion ou de décomposition thermique est basse, car ces liaisons sont peu résistantes à l'agitation thermique; 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 matériaux organiques est faible par rapport à celle des alliages métalliques. Mais leurs propriétés mécaniques (élasticité, plasticité, ténacité...) sont limitées, ce qui pénalise leur utilisation comme matériaux de structure.

2.6. Polymérisation des polymères

2.6.1 Les différents types de polymérisation

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou 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 chimique des polymères naturels, le squelette macromoléculaire étant préservé lors de cette modification.

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

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

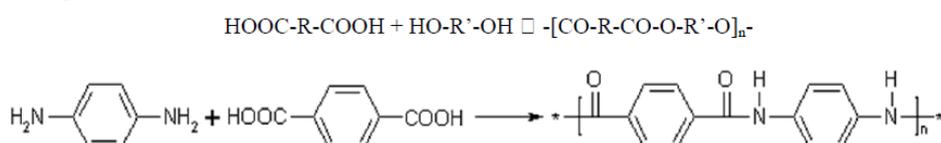
Enfin, **le type de polymérisation** n'est pas plus sélectif car certains polymères peuvent être obtenus aussi bien par polymérisation en chaîne que par polycondensation . Chaque classification montre rapidement une limite et c'est essentiellement en fonction des applications que telle classification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

a) Les différents types de polymérisation des polymères

Il existe deux types de polymérisation par étapes :

La polymérisation de type : **AA + BB → AABBAABBAABBA**

Exemple:



La polymérisation du type : **AB → ABABABABABABAB**.

Exemple :



Le taux de conversion pour ce type de réaction est :

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

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

b) 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 :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{1}{\overline{DP}_n}$$

$$\text{d'ou} \quad \overline{DP}_n = \frac{N_0}{N}$$

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 :

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

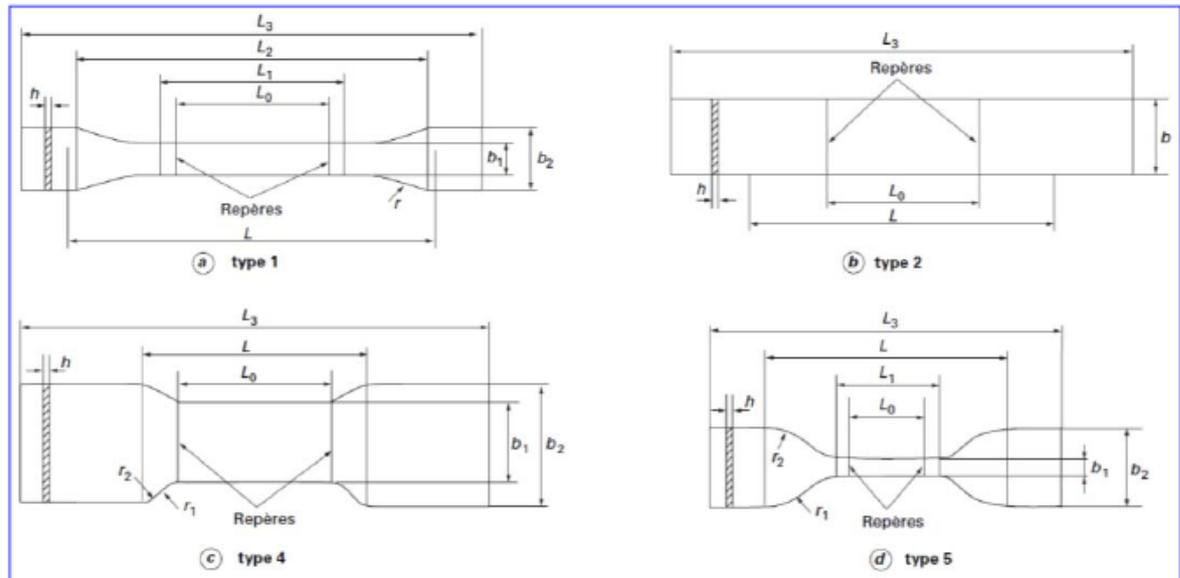
On voit que dans ce cas, on peut redessiner la courbe précédente avec son équation. Ainsi pour un $p=0,5$ on a DP_n de 2 ; pour $p=0,95$ on a : DP_n de 20 et pour un $p=0,99$ on a DP_n de 100. Dans le cas du dernier DP_n si le monomère a une masse 100, on obtient un polymère de masse DP_n de 10000.

CHAPITRE II Comportement Mécanique Et Transition Vitreuse

3.7.1 Comportement en traction

a) Epreuve

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.



| 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 | $L_2 \delta^5$ | $L_2 \delta^2$ | $L_2 \delta^1$ | 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

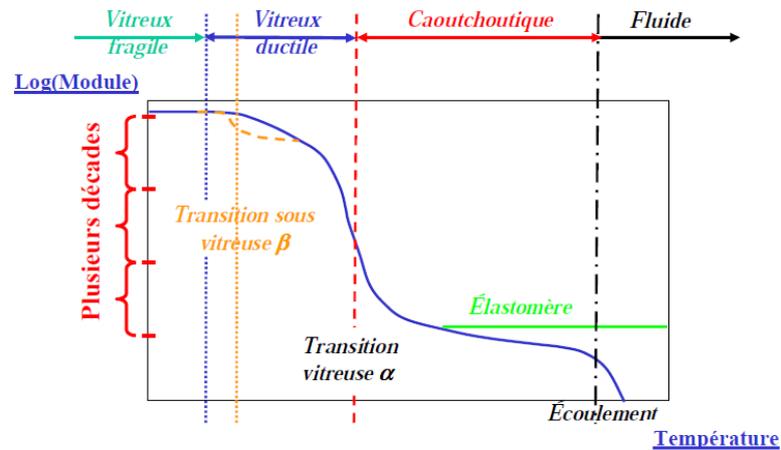
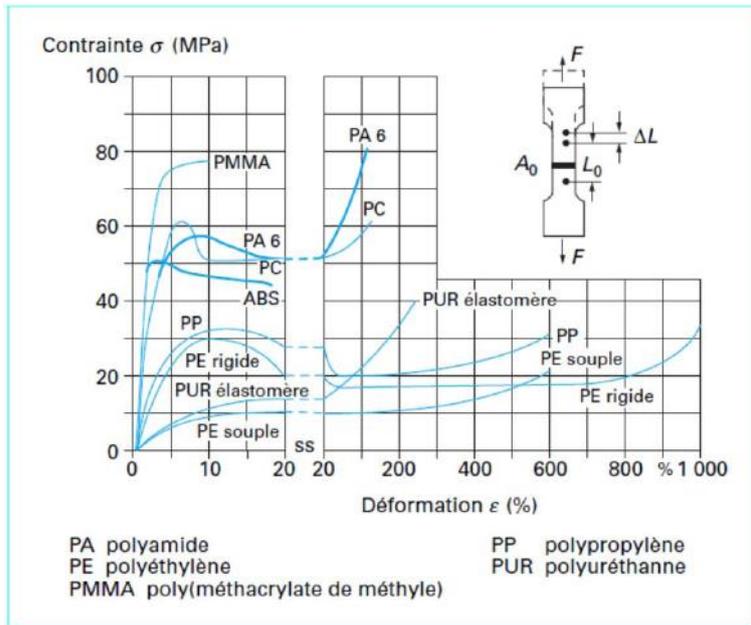


Fig.1.16 Courbes de traction de différents plastiques

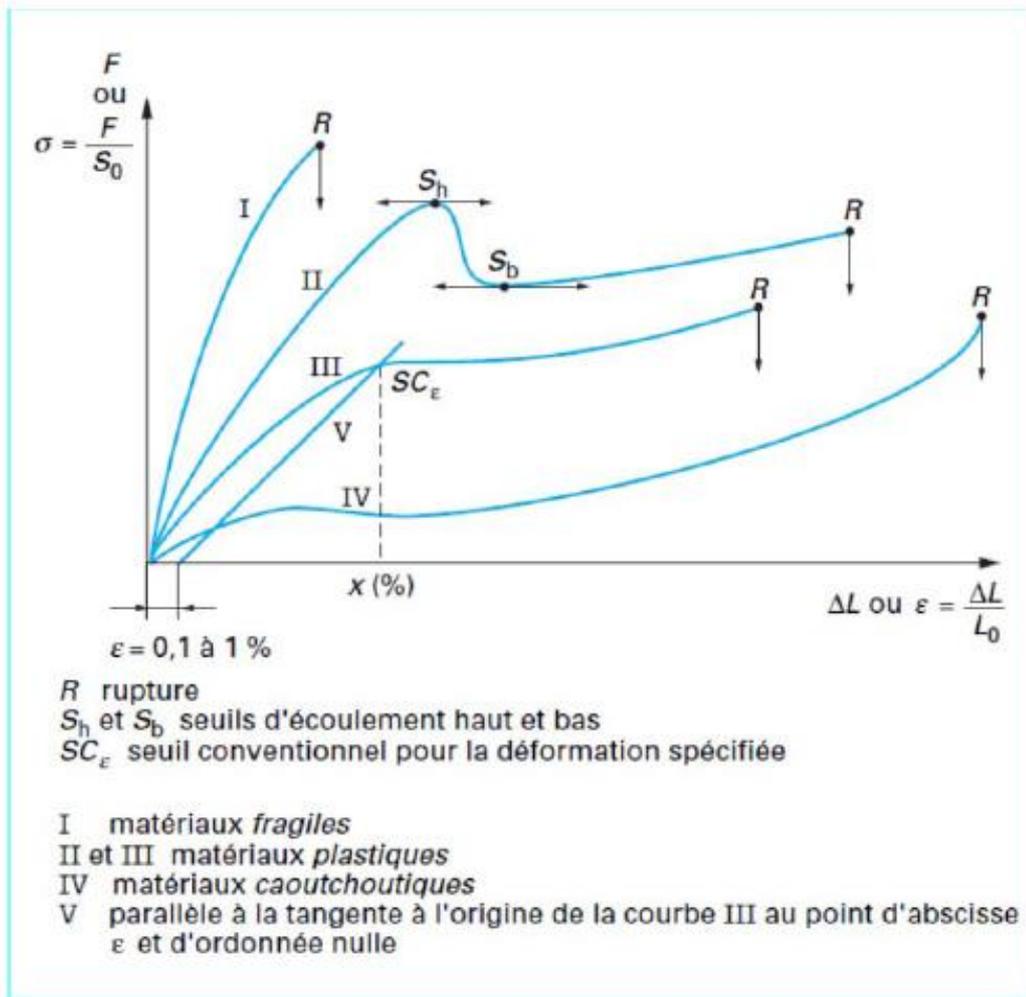


Fig.1.17. Courbes de traction types des plastiques

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 1000 %. 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).

Energie de rupture : Une grandeur complémentaire qu'il est éventuellement possible de calculer est l'énergie de rupture ou énergie par unité de volume qu'il est nécessaire de fournir pour rompre l'éprouvette. Elle est définie par l'aire comprise entre la courbe et l'axe des allongements :

$$W = \int_0^{\epsilon_R} \sigma(\epsilon) d\epsilon$$

Où ϵ_R est l'allongement à la rupture.

Coefficient de Poisson : Pour certains matériaux polymères, en général renforcés par des fibres, est également déterminé un rapport sans dimension, le **coefficient de Poisson**, défini comme étant le rapport négatif de la déformation en selon l'un des deux axes perpendiculaires à la direction de traction sur la déformation longitudinale ϵ dans la partie linéaire de la courbe de déformation longitudinale.

$$\nu_n = -\frac{\epsilon_n}{\epsilon}$$

Avec : ϵ déformation longitudinale,

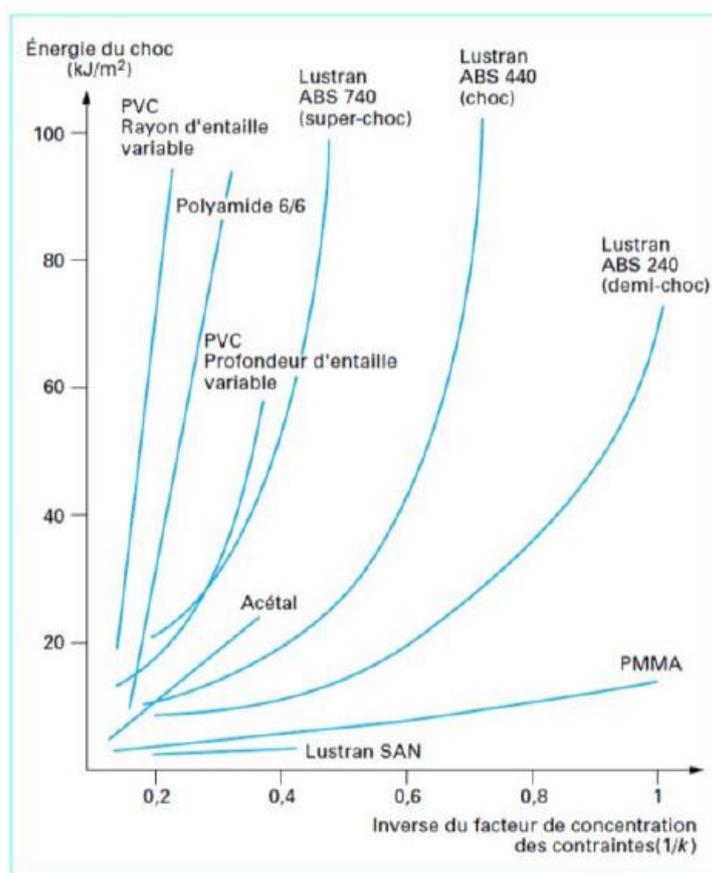
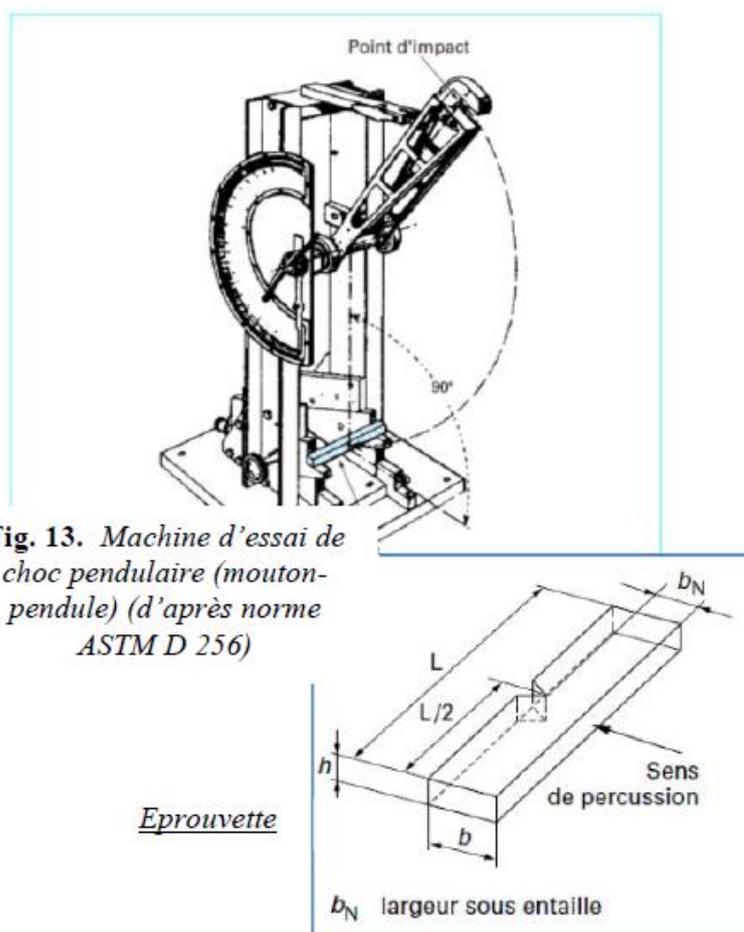
ϵ_n déformation dans la direction normale avec $n = b$ (largeur) ou $n = h$ (épaisseur).

La détermination d'un coefficient de Poisson impose l'utilisation de rosettes de déformation à 0/90° ou d'un extensomètre bidirectionnel.

3.7.2 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.



3.7.2 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 :

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

Avec :

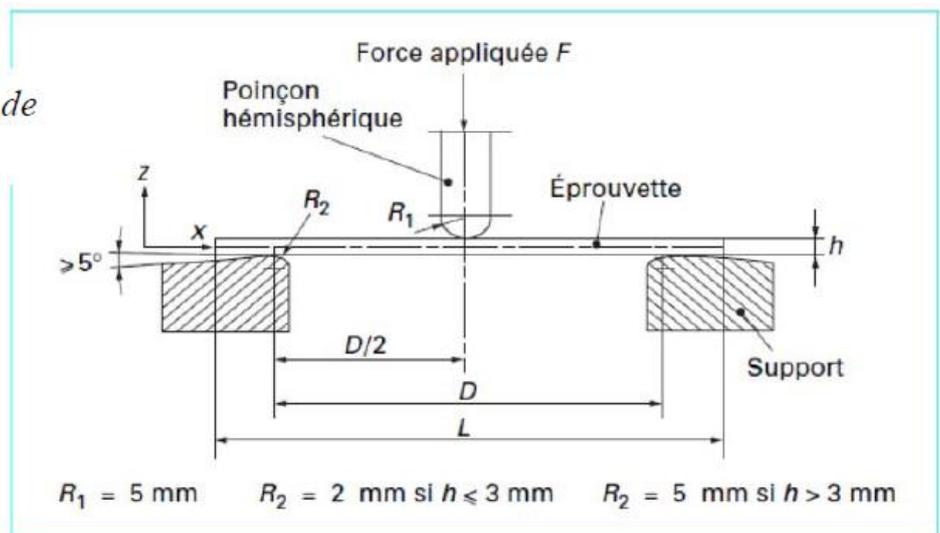
- Y_R : flèche correspondante,
- D : distance entre appuis
- b : largeur de l'éprouvette,
- h : épaisseur de l'éprouvette.

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

Fig. 14. Montage d'essai de flexion trois points



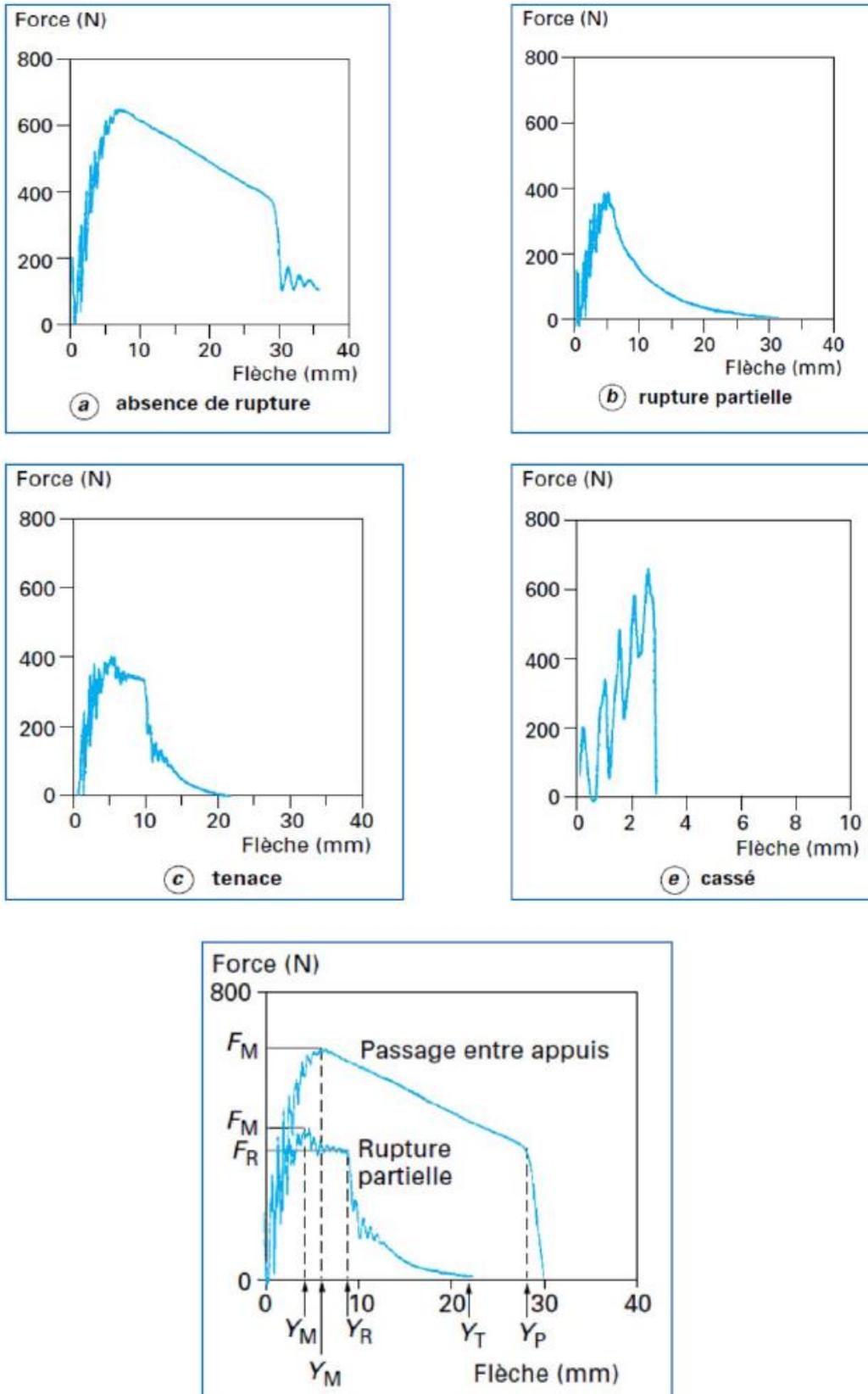


Fig. 15. Exemples de courbes caractéristiques force-flèche avec différents types de défaillance

3.8 PLASTICITE DES POLYMERES

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

La phase cristalline se comporte comme tout cristal à la différence que certains systèmes de glissement sont interdits par la présence de la molécule qui est plus ou moins parallèle à un axe de la maille. Cette multiplicité des processus donne à la « plasticité » des polymères des caractéristiques que nous résumerons ici :

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

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

Il peut aussi être le siège de processus d'endommagement.

En conclusion, dans la famille des polymères on peut trouver une multitude de comportements différents. On ne devrait pas parler du comportement des polymères mais DES comportements des polymères. Cette complexité explique certaines difficultés de dimensionnement de structures polymères.

CHAPITRE III : SOLIDIFICATION. MISE EN FORME DES POLYMERES

1 INTRODUCTION

Les polymères peuvent être mis en oeuvre à partir de poudres (revêtements), de solutions ou d'émulsions (peintures, colles et adhésifs, fibres Kevlar), de l'état fondu ou caoutchoutique, et de l'état solide (usinage de pièces mécaniques ou de prothèses articulaires). Compte tenu de l'importance économique des thermoplastiques de grande diffusion (PE, PP, PS, PVC), auxquels on peut ajouter les thermoplastiques techniques (polyamides, par exemple), c'est la mise en oeuvre à partir de l'état fondu qui joue un rôle prépondérant. Un certain nombre d'objets (bouteilles, pots de yaourt) sont également produits à partir de l'état caoutchoutique, la philosophie générale n'étant pas sensiblement différente.

2. CARACTERISTIQUES DE LA MISE EN OEUVRE DES POLYMERES THERMOPLASTIQUES

La mise en oeuvre des polymères thermoplastiques s'effectue selon le schéma général de la Figure 1. Le polymère est mélangé à différents produits (stabilisants, lubrifiants, plastifiants, charges, etc.) pour élaborer une formulation qui se présente le plus souvent sous forme de poudre ou de granulés. Cette formulation est ensuite fondue (cas des polymères semi-cristallins) ou plastifiée (cas des polymères amorphes), à la fois par conduction thermique depuis les parois de l'outillage de mise en forme et par dissipation d'énergie mécanique. Cette matière liquide très visqueuse est ensuite forcée dans un outillage qui va donner une première forme au produit : tube, jonc, film, pièce injectée, etc. Cette matière thermoplastique mise en forme est alors refroidie, dans certains cas étirée et biétirée, pour obtenir le produit final. De ce processus de mise en forme, des paramètres d'étirage et de refroidissement, vont dépendre la microstructure du polymère, et donc ses propriétés.

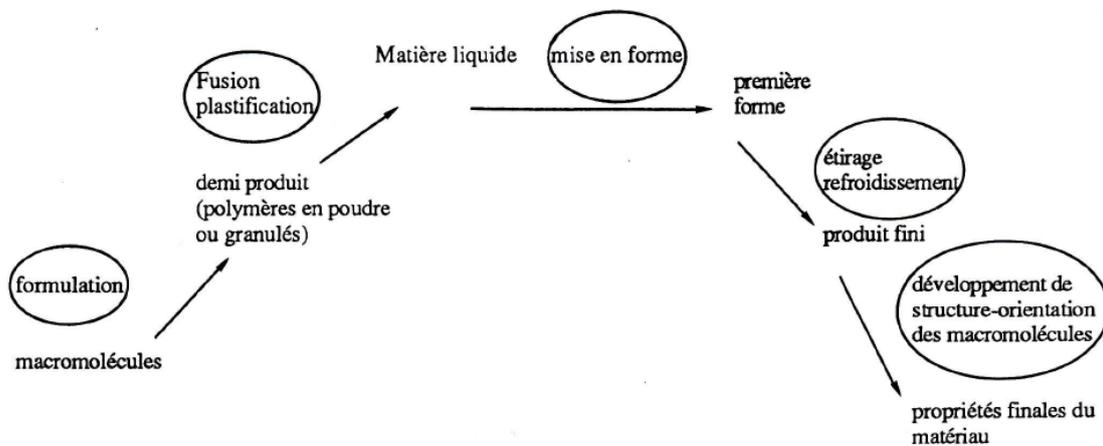


Figure 15 : Schéma général de la mise en oeuvre des polymères thermoplastiques

L'originalité de la mise en oeuvre des polymères thermoplastiques tient à un certain nombre de caractéristiques résultant de leur composition chimique et de leur structure moléculaire en longues chaînes linéaires (ou ramifiées) et enchevêtrées : forte viscosité, comportement pseudoplastique et viscoélastique, faible conductivité thermique. En outre, si les chaînes sont régulières, elles ont la possibilité de contribuer à la formation de cristaux.

2.1 TRES FORTE VISCOSITE DES POLYMERES FONDUS

En dessous d'une masse molaire critique M_c , correspondant à l'apparition des enchevêtrements, la viscosité des polymères varie presque proportionnellement à la masse molaire. Au-dessus de M_c , elle augmente comme une puissance 3,4 de la masse molaire. Compte tenu des valeurs élevées des masses molaires, on obtient classiquement pour les polymères fondus des viscosités à faible taux de cisaillement de l'ordre de 10^3 Pa.s, soit 10^6 fois plus élevées que celle de l'eau et 10^8 fois plus élevées que celle de l'air.

3 Grands Procédés De Mise En Oeuvre

3.1 Extrusion

3.1.1 L'extrudeuse monovis

L'extrusion est de loin le procédé le plus important, la plupart des polymères passant au moins une fois dans une extrudeuse, ne serait-ce que pour être granulés. Une extrudeuse monovis est constituée d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau chauffé (Figure 5). Ce système, issu de l'industrie alimentaire et de l'industrie du caoutchouc, assure les trois fonctions suivantes :

- *une fonction de convoyage* : le polymère descendant de la trémie sous forme de poudre ou de granulés est compacté et convoyé : c'est le principe de la vis d'Archimède ;
- *une fonction de plastification* : le passage de l'état solide à l'état liquide est réalisé progressivement grâce à la fois à la chaleur fournie par conduction et à la dissipation d'énergie de cisaillement ;
- *une fonction de pompage*: le diamètre de la vis augmente entre la zone d'alimentation et la zone terminale de l'extrudeuse, ce qui aboutit à mettre le polymère liquide en pression pour obtenir un débit régulier dans la filière.

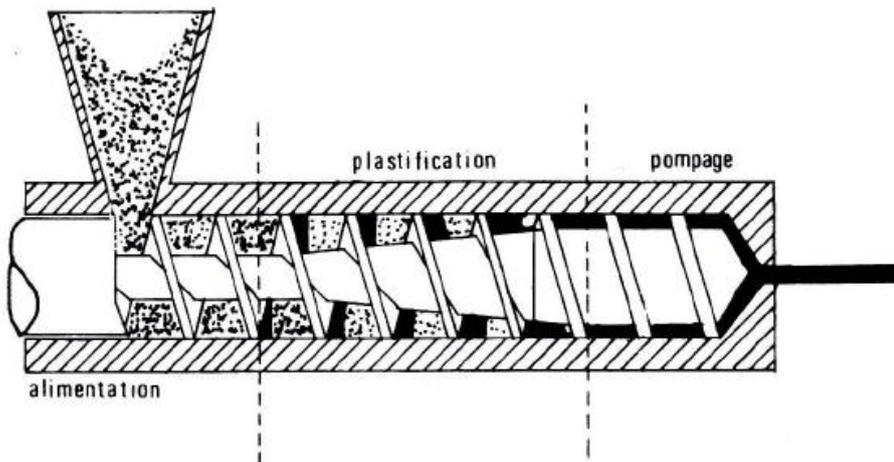


Figure 5 : Schéma de principe d'une extrudeuse monovis

3.1.2 Filières et dispositifs de post-extrusion

A la sortie de l'extrudeuse, le polymère fondu entre dans une filière, qui a pour but de répartir le flux de matière et de le faire passer à travers un orifice, qui lui donne une forme correspondant à différents types de produits :

- *joncs*, qui sont coupés sous eau à grande vitesse pour produire des granulés, ou qui servent à l'usinage de pièces mécaniques.
- *plaques*, feuilles et films : quand l'épaisseur du polymère est importante, de 1 à plusieurs millimètres, on parle de plaque. Celle-ci est généralement conformée et refroidie entre des cylindres, puis découpée à la dimension désirée. Les feuilles et les films sont des produits plus minces pouvant être enroulés sous forme de bobines. Les feuilles correspondent à une épaisseur supérieure à 250 - 500 μm , les films étant les produits les plus minces. Toutefois, il y a souvent confusion entre les deux termes dans la gamme de 250 à 500 μm .

Une installation classique d'extrusion de film à plat, ou procédé cast-film, est schématisée sur la Figure 6. Le polymère est extrudé à travers la filière plate, étiré sur une courte distance dans l'air, de l'ordre de 10 cm, et refroidi par contact avec un rouleau thermostaté.

Une des applications est de fournir des feuilles et des films, dits primaires, destinés au monoétirage (bandelettes de polyéthylène et de polypropylène), au biétirage (films de polypropylène pour condensateurs, films de PET pour bandes audio et vidéo) et au thermoformage (pots de yaourts).

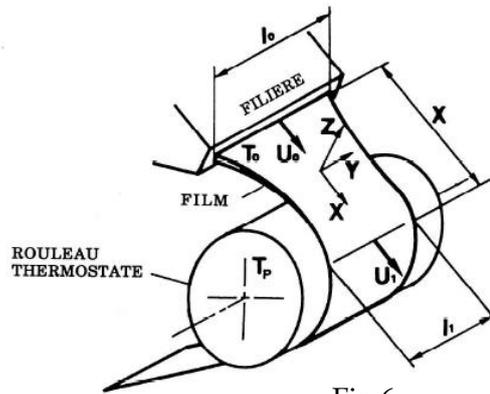


Fig.6

- **tubes** : en sortie de filière, le tube passe dans un conformateur, constitué d'un anneau refroidi et percé de trous par lesquels l'eau sous pression vient figer la surface extérieure du tube tout en lubrifiant son déplacement. Une légère surpression appliquée à l'intérieur du tube permet de lui conserver la géométrie cylindrique et de le plaquer sur le conformateur. Le tube poursuit son refroidissement par déplacement dans un ou plusieurs bacs d'eau avant d'être découpé à la longueur requise.
- **gainage de câbles** : le refroidissement s'effectue comme précédemment par passage dans des bacs d'eau de longueur variable selon l'épaisseur de l'isolant et la vitesse d'extrusion.
- **profilés** : pour conserver la forme du profilé en sortie de filière, on le fait passer dans un conformateur analogue à celui présenté pour les tubes.

3.2 Soufflage De Gaine (Ou Extrusion-Gonflage)

Il s'agit d'un cas particulier d'extrusion, mais qui a pris une importance économique considérable du fait des tonnages de films en polyéthylène de haute, moyenne ou basse densité qu'il permet de réaliser.

Le polymère fondu passe d'abord dans une filière de tube. A la sortie de la filière, il est étiré longitudinalement par un système de rouleaux pinceurs (Figure 7). Une certaine quantité d'air emprisonnée à l'intérieur de la gaine assure son gonflage, c'est-à-dire son étirage transversal. La gaine est refroidie par un jet d'air comprimé appliqué en sortie de filière par un anneau de refroidissement.

A partir d'une certaine ligne, appelée ligne de figeage, elle est entièrement solidifiée et ne se déforme plus

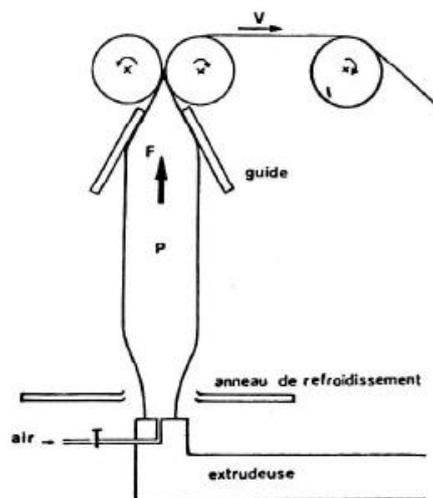


Figure 7 : Dispositif de soufflage de gaine

3.3 Injection

Le procédé d'injection permet de fabriquer des pièces de géométrie complexe en une seule opération. Les différentes phases du cycle d'injection se déroulent de la manière suivante (Figure 8) :

1. Le polymère est fondu dans un dispositif vis-fourreau semblable à celui de l'extrudeuse monovis, mais dans lequel la vis possède une possibilité de mouvement supplémentaire.
2. Dans un premier temps, la buse à l'extrémité du fourreau étant obturée, la vis tourne en reculant et le polymère fondu s'accumule en tête de vis.
3. Une fois que la quantité de polymère nécessaire à la fabrication de la pièce a été fondue, la buse s'ouvre et la vis se transforme en piston qui injecte à grande vitesse le polymère chaud dans un moule fermé et froid : c'est la phase de remplissage.
4. Le refroidissement du polymère est lent du fait de sa faible conductivité thermique. Il est donc possible de compenser en partie la variation de volume spécifique du polymère en continuant à injecter du polymère liquide sous forte pression : c'est la phase de compactage.
5. Une fois que le canal reliant la buse de la presse à injecter au moule est solidifié, il n'y a plus de compactage possible. La pièce continue à se refroidir dans le moule puis, après éjection, à l'extérieur du moule.

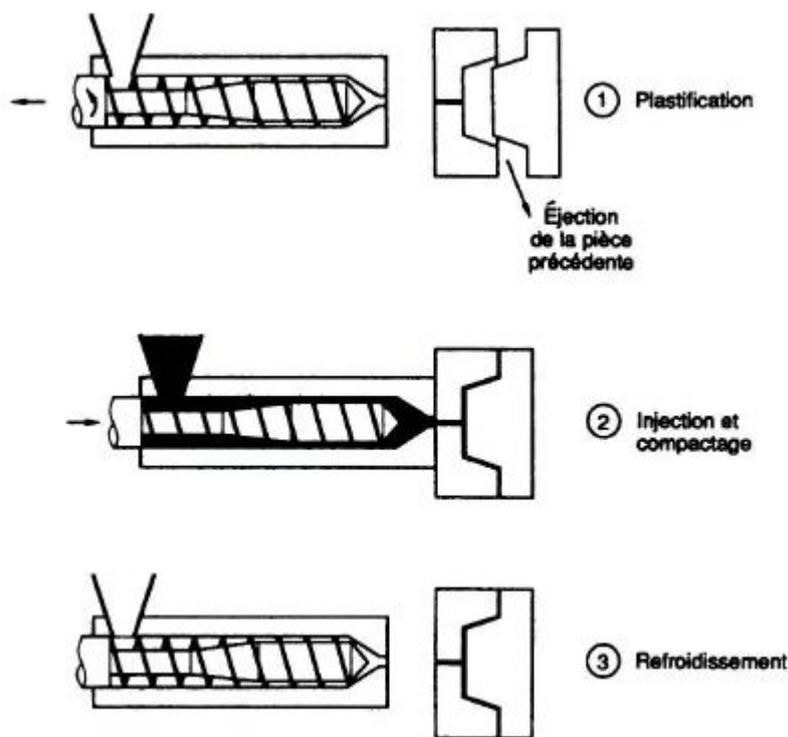


Figure 8 : Les différentes phases du cycle d'injection

3.4 SOUFFLAGE DE CORPS CREUX

Deux grands types de procédés sont actuellement utilisés :

3.4.1 Extrusion-soufflage

Elle permet de fabriquer des bouteilles de lait, des flacons de détergents, des réservoirs d'essence. Un tube de polymère ou paraison est extrudé, pincé mécaniquement à sa partie basse,

découpé dans sa partie haute, puis transféré dans un moule et soufflé (Figure 9a). La viscoélasticité du polymère, responsable d'une augmentation de la viscosité élongationnelle avec le taux d'élongation, permet d'obtenir une épaisseur finale régulière. La température d'interface élevée entre le polymère et l'air permet d'effectuer ces opérations successives en série sans avoir à réchauffer le polymère. La température d'interface basse entre le polymère et l'acier du moule aboutit à une solidification instantanée de la pièce et autorise des cadences de fabrication élevées.

3.4.2 Injection-soufflage (ou biétirage-soufflage)

Elle permet de fabriquer des bouteilles pourvues de bouchons et résistant à la pression : eau et boissons gazeuses, produits d'entretien, etc. Une préforme de polymère, généralement du PET, est injectée, réchauffée grâce à un chauffage infrarouge, puis transférée dans un moule et soumise simultanément à un étirage à l'aide d'une canne, et à un soufflage (Figure 9b).

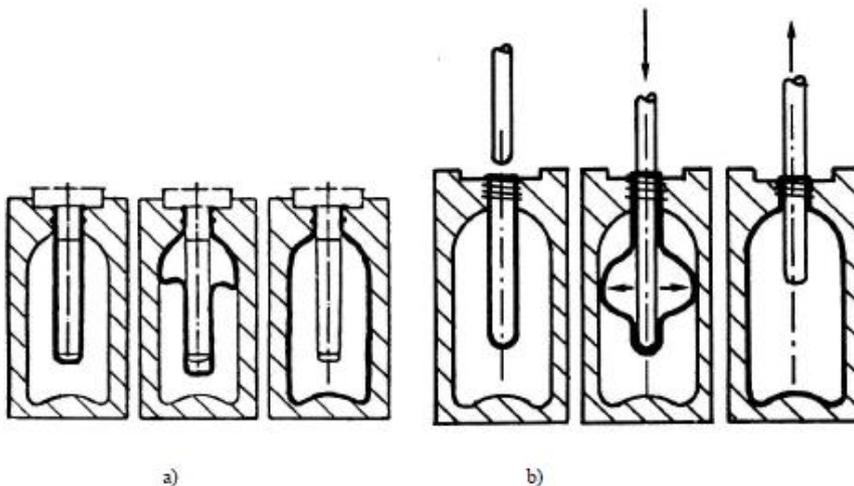


Figure 9 : Soufflage de corps creux : a) extrusion-soufflage ; b) injection-soufflage

3.5 Filage Textile

Il existe une très grande variété de procédés de filage textile selon que l'on s'intéresse à des polymères fondus ou en solution, selon que le polymère est étiré et refroidi dans l'air sur une grande distance, ou selon qu'il est étiré dans l'air sur une courte distance puis refroidi dans l'eau. Le filage à haute vitesse, jusqu'à 5000 m/min, permet de réaliser la plupart des fils en polyamide et en polyester. Le polymère est filtré à la sortie de l'extrudeuse dans un « pack de filage », puis réparti sur une plaque filière qui peut comporter plusieurs centaines de trous de diamètre inférieur au millimètre.

Les filaments sont étirés dans une soufflerie d'air à des taux d'étirage (rapport de la vitesse d'appel à la vitesse d'extrusion) supérieurs à 100, ensimés (L'ensimage a pour but d'introduire dans la laine une certaine quantité d'huile pour favoriser le glissement des fibres au cardage et au peignage) puis rassemblés en fibres, qui sont bobinées à vitesse constante. Ici, également, c'est la conjonction d'une forte viscoélasticité et d'une température d'interface élevée qui permet de réaliser des filaments très fins (diamètre final 10 μm), à très grande vitesse.

3.6 Calandrage

C'est un procédé réservé au caoutchouc et au PVC. Les opérations successives ont pour but de mélanger le polymère à un certain nombre d'additifs (stabilisants, lubrifiants, etc.), de gélifier progressivement le mélange obtenu en dissipant de l'énergie par cisaillement sans atteindre la température de dégradation, puis de forcer le polymère entre les cylindres successifs d'une calandre (entre 3 et 5 cylindres selon les cas). La feuille obtenue est étirée puis refroidie avant d'être enroulée.

5. Méthodes d'obtention des polymères

