

Chapitre 2. Propriétés mécaniques des polymères

II.1. Comportement thermique

a- La transition vitreuse (T_v) : est caractéristique d'un **polymère amorphe** (chaînes dans un état désordonné). A basses températures, les chaînes sont figées, et le polymère est dans l'état vitreux (solide, dur, et fragile). En augmentant la température (l'énergie thermique) à une certaine valeur, dite la température de transition vitreuse (T_v), les mouvements de chaînes sont permis; le polymère s'amollit et entre dans l'état **caoutchouteux** (chaînes enchevêtrées). (Figure II.1).

- **$T < T_v$:** le polymère est **vitreux**
- **$T > T_v$:** le polymère est **caoutchouteux**

Le tableau ci dessous expose la liste des températures de transition vitreuse

Matériau	Température de transition vitreuse T_v (°C)
Polyéthylène (faible densité)	-110
Polytétrafluoroéthylène	-97
Polyéthylène (haute densité)	-90
Polypropylène	-18
Nylon 6.6	57
Polyester	69

b- Fusion (T_f) : est caractéristique d'un **polymère cristallin** (chaînes organisées de façon ordonnée). Dans l'état cristallin, il n'y a pas de mouvement de chaînes et le polymère est rigide. En augmentant la température à une certaine valeur, dite la température de fusion (T_f), l'énergie thermique est suffisamment forte pour déclencher les mouvements de chaînes; la structure cristalline est détruite et le polymère devient un liquide visqueux. (Figure II.1).

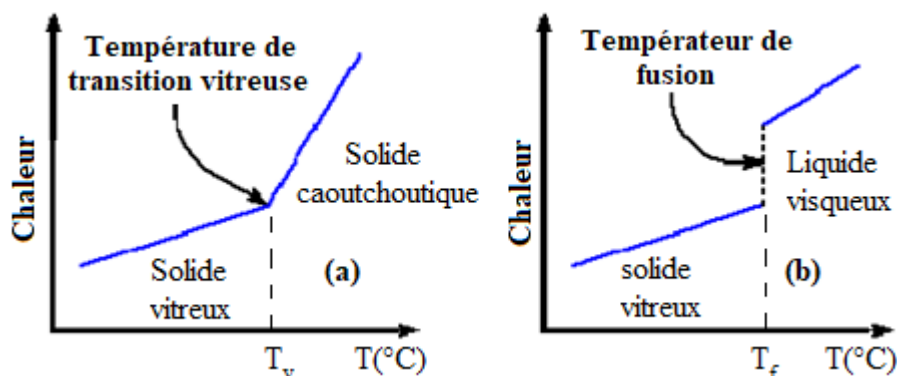


Figure II.1. Chaleur en fonction de la température pour un polymère (a) amorphe, (b) cristallin.

II.2. La masse volumique

- 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 (figure II.2).

$$\rho(\text{polymère cristallin}) > \rho(\text{polymère amorphe}) \quad (\text{même polymère})$$

- La masse volumique d'un **polymère vitreux** est inférieure à celle d'un **polymère caoutchoutique** fait du même matériau, car ses chaînes sont rétrécies par l'effet de température.

$$\rho(\text{polymère vitreux}) < \rho(\text{polymère caoutchoutique}) \quad (\text{même polymère})$$

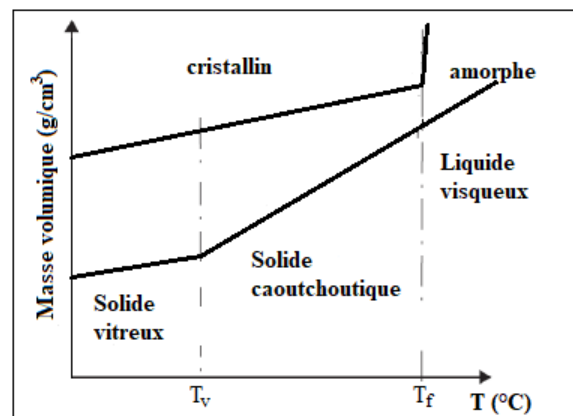


Figure II.2. Influence de la température sur l'état des polymères

II.3. Variation du module d'Young avec la température

L'étude de la variation du module d'Young avec la température permet de retrouver ces transitions de phases si particulières. Les courbes $\sigma = f(\epsilon)$ changent bien sûr en fonction de la température à laquelle est menée l'expérience de traction (figure II.3).

Il reste alors à relever les pentes des portions linéaires aux températures indiquées pour les reporter sur un graphe E (module de young) en fonction de la température. On obtient alors les graphes suivants selon la nature des polymères:

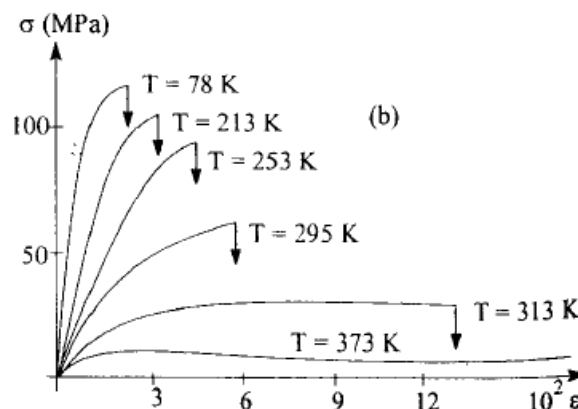


Figure II.3. Courbes $\sigma = f(\epsilon)$ en fonction de la température pour PMMA

Le module de Young des polymères dépend fortement de la température.

La variation du module d'Young lors de la transition vitreuse est d'autant plus faible que le polymère est plus cristallin (figure II.4).

Pour les polymères amorphes le module de Young de la zone vitreuse est supérieure à celui de la zone caoutchoutique. L'ordre de grandeur de E est identique pour les états vitreux quelle que soit la nature du polymère.

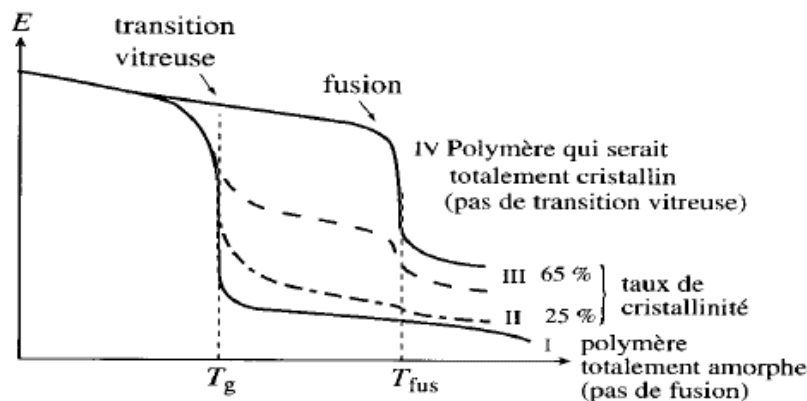


Figure II.4. Influence de la température sur le module de Young des polymères

Le module de Young dans les polymères amorphes passe par cinq phases :

I- La phase vitreuse est caractérisée par une résistance élevée à l'écoulement. Dans cette phase, le module d'élasticité est relativement élevé.

II- La phase de transition vitreuse voit une forte diminution du module d'élasticité et la présence d'une déformation qui n'est pas totalement élastique.

III- Phase caoutchouteuse est caractérisée par la présence simultanée des composantes élastique et visqueuse. Le taux de chute du module d'élasticité se stabilise, le taux de déformation élastique est élevé et un faible taux de déformation visqueuse apparaît.

IV- Phase d'écoulement caoutchouteuse : la viscosité commence à dominer, le module d'élasticité continue à baisser.

V- Phase visqueuse : le module d'élasticité chute fortement.

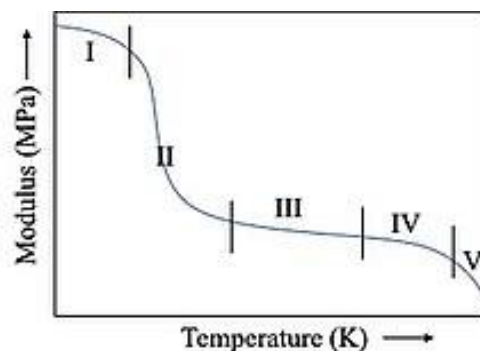


Figure II.5. Evolution de module de Young en fonction de température

II.4. Origine physico-chimiques des transitions de phase

Pour les polymères, microscopiquement, on peut interpréter ces transitions par des mouvements possibles d'ordre différents. On distingue les mouvements locaux / mouvements coopératifs / reptation des chaînes

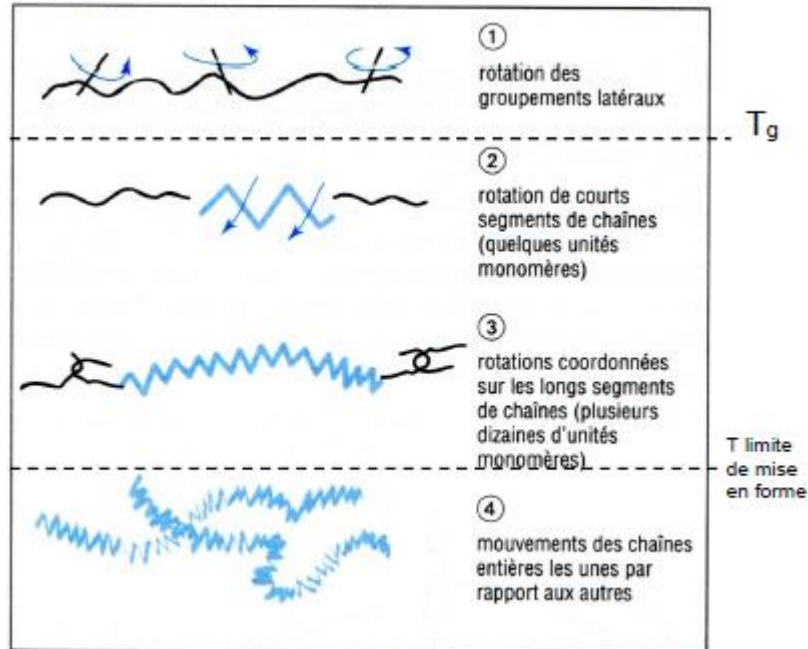


Figure II.6. Origine physico-chimiques des transitions de phase

La transition vitreuse correspond au passage des mouvements locaux (1) à des mouvements coopératifs (2) et (3) (figure II.5).

Le mouvement de reptation des chaînes (4) assure une viscosité telle que l'état peut être qualifié de liquide, mais la transition reste floue (certains auteurs la qualifient de transition liq/liq). Ce gain de liberté de mouvement marque le début du domaine dans lequel le polymère peut être mis en œuvre (c'est-à-dire moulé, extrudé, etc...)

II.5. Paramètres influençant la valeur de température de transition vitreuse (T_v)

1. Masse molaire :

La température de transition vitreuse augmente avec la Masse molaire moyenne en nombre

2. La rigidité des chaînes.

Elle entraîne une augmentation de la T_v .

Les chaînes plus rigides mènent à des T_v plus élevées. La rigidité va de pair avec une augmentation de l'énergie d'activation. Exemples :

- Chaînes comportant des doubles liaisons C=C dans la chaîne principale
- Chaînes principales fortement aromatiques (sont des molécules telles que le benzène dont les atomes forment des structures cycliques)

3. Le volume libre de polymères

Le volume libre de polymère V_L est le volume du polymère qui n'est pas occupé par les molécules elles-mêmes.

$$V_L = V - V_s$$

V : volume spécifique du polymère (cm^3/g)

V_s : volume spécifique des molécules compactées (cm^3/g)

Plus V_L est grand, plus les molécules peuvent bouger donc T_v diminue.

4. Les forces d'attractions entre les molécules

Plus les liaisons sont fortes, plus l'énergie thermique pour les rompre est élevée, donc T_v est grande.

5. La mobilité interne des chaînes

C'est leur liberté à tourner autour des liaisons, plus la mobilité est grande, plus T_v est faible

II.6. Le caractère viscoélastique des polymères

La viscoélasticité est la propriété de matériaux qui présentent des caractéristiques à la fois visqueuses et élastiques, lorsqu'ils subissent une déformation. Les matériaux visqueux, comme le miel, résistent bien à un écoulement en cisaillement et présentent une déformation qui augmente linéairement avec le temps lorsqu'une contrainte est appliquée. Les matériaux élastiques se déforment lorsqu'ils sont contraints, et retournent rapidement à leur état d'origine une fois la contrainte retirée. L'élasticité d'un matériau traduit sa capacité à conserver et restituer de l'énergie après déformation. La viscosité d'un matériau traduit sa capacité à dissiper de l'énergie. Les polymères, ont un comportement viscoélastique.

a. Intérêt de la viscoélasticité

Les phénomènes viscoélastiques ont une incidence très importante sur les procédés de mise en forme des polymères. Ils sont responsables du gonflement du polymère en sortie de filière qui rend par exemple délicate la mise au point de la fabrication de profilés. Ils sont à l'origine des « défauts d'extrusion » observés à haut débit. L'augmentation de la viscosité élongationnelle avec le taux d'élongation permet de stabiliser les étirages et autorise la fabrication de fibres et de films à taux d'étirage élevé.

b. Les modèles rhéologiques

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. En rhéologie, le comportement d'un matériau viscoélastique linéaire est ainsi intermédiaire entre celui d'un solide élastique idéal symbolisé par un ressort de module E (ou G) et celui d'un liquide visqueux newtonien symbolisé par un amortisseur de viscosité η .

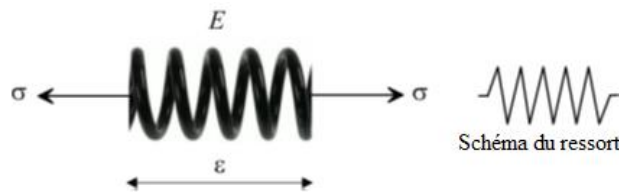
Ces modèles rhéologiques sont utilisés pour modéliser le comportement d'un matériau, lors d'une sollicitation mécanique. ()

1. Ressort

Ce modèle (analogique) représente le solide hookéen : comportement mécanique purement élastique. Le modèle mathématique correspondant est la loi de Hooke :

$$\text{Traction : } \sigma = E \cdot \varepsilon \quad (\text{ou bien en cisaillement : } \tau = G \cdot \gamma)$$

Avec : σ : contrainte de traction (Pa), E : module de young (Pa), ε : déformation
 τ : contrainte de cisaillement (Pa), G : Module de cisaillement (Pa), γ , Angle de déformation (rad)

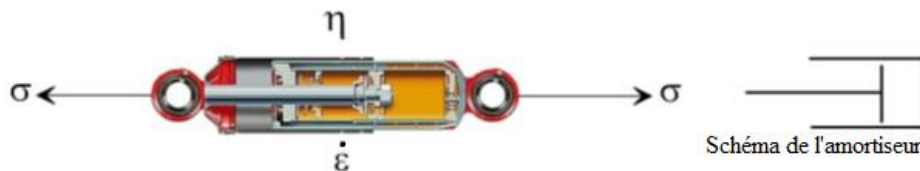


2. Amortisseur

Ce modèle représente le fluide (liquide) newtonien : comportement visqueux. Le modèle mathématique est la loi de Newton

$$\text{Traction : } \sigma = \eta \cdot (d\varepsilon/dt) = \eta \cdot \dot{\varepsilon} \quad (\text{ou bien en cisaillement : } \tau = \eta \cdot (d\gamma/dt) = \eta \cdot \dot{\gamma})$$

Avec : η (éta) : La viscosité (Pa.s) $\dot{\varepsilon}, \dot{\gamma}$ la vitesse de déformation (s^{-1}),



c. Modèles mécaniques du comportement viscoélastique

Une combinaison de ces modèles (ressorts et amortisseurs) permet de décrire le comportement des polymères. Les modèles mécaniques linéaires de base pour représenter des réponses viscoélastiques sont :

1. Le modèle de Maxwell est représenté par un amortisseur et un ressort mis en série comme l'indique le schéma ci-dessous.

2. Le modèle de Kelvin-Voigt peut être représenté par un amortisseur et un ressort mis en parallèle comme l'indique le schéma ci-dessous.

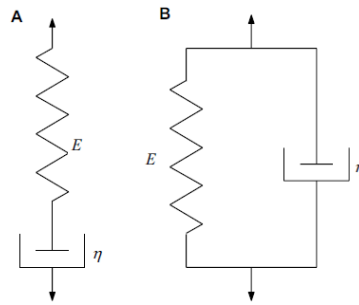


Figure II.7. Modèles mécaniques du comportement viscoélastique

A- Le modèle de Maxwell **B-** modèle de Kelvin-Voigt

II.7. Diagrammes Contraintes / Déformations

Les courbes $\sigma = f(\epsilon)$ ne sont pas linéaires dans tout le domaine d'allongement, et leur allure est variable : domaine élastique, domaine viscoélastique, domaine plastique (figure II.7)

Il existe pour tous les types de polymères une zone de contrainte/allongement assimilable à une droite dont la pente définit le module d'Young.

Les courbes diffèrent selon le type de polymère et leur comportement (figure II.8).

- (1) dur et fragile (thermodurcissables)
- (2) dur et peu résistant : Polymère ductile (les thermoplastiques)
- (3) dur et résistant : Polymère ductile (les thermoplastiques)
- (4) mou, élastique et résistant. Elastomère (caoutchoutique)
- (5) polymère déformable, prêt pour la mise en forme

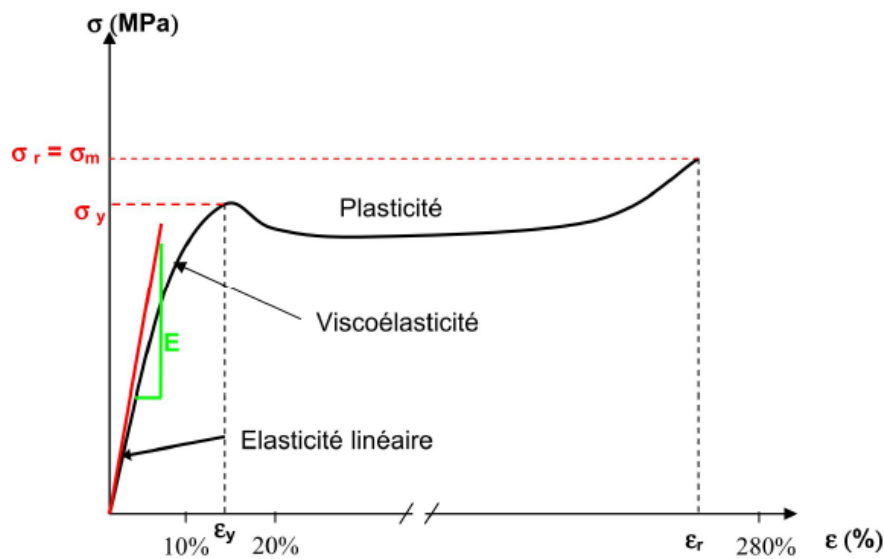


Figure II.8. Allure des diagrammes Contraintes / Déformations

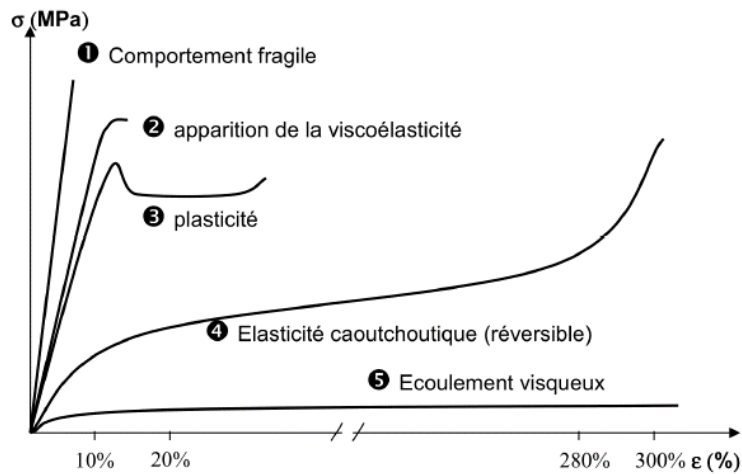


Figure II.9. Diagrammes Contraintes / Déformations

II.8. Le fluage

Lors d'un essai mécanique de fluage, réalisé avec une éprouvette soumise à une contrainte et une température constantes, l'allongement est mesuré en fonction du temps. La courbe ainsi obtenue présente trois zones différentes, de comportements différents. Il s'agit des trois modes de fluage (figure II.10):

- * Fluage primaire, déformation rapide, régime transitoire ;
- * Fluage secondaire, le mieux connu, permettant le dimensionnement de pièces mécaniques, le taux (la vitesse) de déformation est approximativement constant.
- * Fluage tertiaire, endommagement final de l'éprouvette, rupture.

Dans le cas d'un polymère, le fluage a pour origine le phénomène de glissement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres.

Pour éviter ce phénomène d'écoulement, il faut diminuer le glissement. Une solution consiste à procéder à la réticulation du polymère, qui créera des liaisons covalentes entre ses chaînes (pontage). La déformation du solide viscoélastique obtenu sera plus faible que celle du matériau fluide.

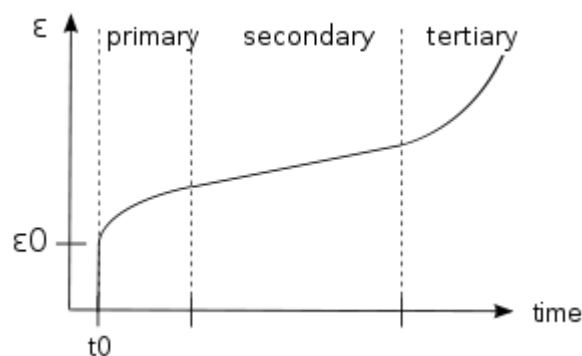


Figure II.10. Les trois modes de fluage : Fluages primaire, secondaire et tertiaire

II.9. Fluage viscoélastique

Dans le cas du régime à contrainte imposée, appelé encore fluage, les résultats suivants sont obtenus Pour des matériaux élastique, visqueux, et viscoélastique. Admettons que le raisonnement soit appliqué au cisaillement (ou bien au traction) (Fig.II.12).

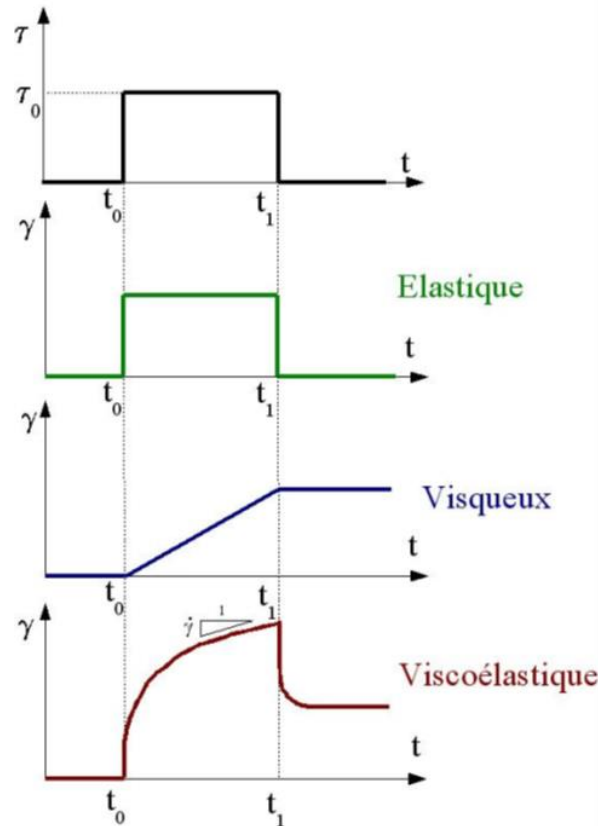


Figure II.12. Essai de fluage (contrainte imposée) suivi de relaxation

* Dans le cas du matériau élastique, la déformation suit la contrainte appliquée, et la déformation sur le plateau vaut $\gamma_0 = \tau_0 / G$ ($\epsilon_0 = \sigma_0 / E$), si G est le module de cisaillement (E module de Young). Le matériau élastique revient à son état initial dès que la contrainte est arrêtée.

* Dans le second cas (fluide visqueux), la contrainte appliquée impose un taux de déformation constant $\dot{\gamma}_0 = \tau_0 / \eta$ ($\dot{\epsilon}_0 = \sigma_0 / \eta$) (, si η est la viscosité. Il y a ensuite une déformation résiduelle qui subsiste après application de la contrainte : $\gamma_r = \dot{\gamma}_0 (t_1 - t_0)$. ($\epsilon_r = \dot{\epsilon}_0 (t_1 - t_0)$)

* Enfin, le cas du matériau viscoélastique est mixte. Un saut aux temps courts après l'application de la contrainte est à noter au démarrage. Ensuite un régime permanent est obtenu après le transitoire. A la relaxation, le même saut à l'envers est observé (temps courts) puis une phase de relaxation de la déformation suit. Ceci donne lieu à la présence d'une déformation résiduelle γ_r . On déduit la fonction fluage $J(t) = \gamma(t) / \tau_0$, pour le cisaillement et $J(t) = \epsilon(t) / \sigma_0$ pour la traction. Où $J(t)$ est la complaisance.

Références bibliographiques

- [1]. Claude Verdier, COURS DE RHEOLOGIE, Laboratoire Interdisciplinaire de Physique - LIPhy, CNRS - Université Grenoble Alpes, France.
- [2]. Alfred Rudin, Phillip Choi, The elements of polymer science and engineering, Third Edition, Academic Press is an imprint of Elsevier, 2013.
- [3]. David. I. BOWER, An Introduction to Polymer Physics, Cambridge University Press, 2002.
- [4]. J.-M. HAUDIN, CHAPITRE XI : SOLIDIFICATION. MISE EN FORME DES POLYMERES,
- [5]. Anne Mertens, Polymères -V. Rhéologie des polymères, 2ème partie, Université de Liège, 2019.
- [6]. N. BILLON, CHAPITRE XVII : COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES,
- [7]. A. DERARDJA, CHAP II : Comportement mécanique des Matériaux Polymères,