

# Chapitre IV. Comportement mécanique des polymères

## INTRODUCTION

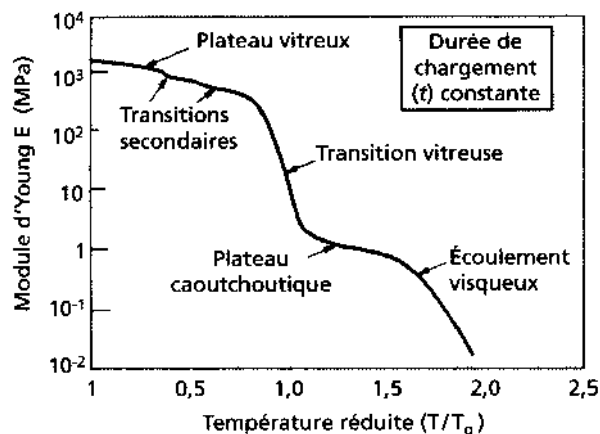
Tous les polymères ont une large gamme de comportements mécaniques : élastiques et fragiles à basse température, ils deviennent plastiques, puis viscoélastiques, puis encore caoutchoutiques, et enfin visqueux au fur et à mesure que la température augmente.

Entre  $-20\text{ °C}$  et  $+200\text{ °C}$ , un polymère peut passer par tous les états mécaniques cités ci-dessus ; ce faisant, son module et sa résistance à la traction peuvent varier d'un facteur supérieur à 10. Aussi, alors que nous pouvons raisonner à module et résistance constantes pour le calcul de structures en métal ou en céramique à température voisine de l'ambiante, cela nous est-il interdit pour les polymères.

L'état mécanique d'un polymère dépend de sa masse moléculaire et de la température ; ou, plus précisément, de l'écart entre sa température et  $T_g$ , température de transition vitreuse. Chaque état mécanique correspond à un certain domaine de température réduite  $T/T_g$  (Fig. 1). Certains polymères comme le PMMA, et de nombreux époxydes, sont fragiles à l'ambiante parce que leur température de transition vitreuse est élevée et que la température ambiante est seulement  $0,75 T_g$ . D'autres sont viscoélastiques, comme les polyéthylènes ; pour ceux-ci, la température ambiante est environ  $1,0 T_g$ .

D'autres encore, comme le polyisoprène, sont des élastomères ; pour ceux-là, la température ambiante est bien au-dessus de  $T_g$  (environ  $1,5 T_g$ ). Ainsi, il vaut mieux représenter les propriétés des polymères non pas en fonction de la température  $T$ , mais plutôt de  $T/T_g$ , puisque c'est ce qui détermine en fait l'état mécanique. Les diagrammes de module et de résistance à la traction décrits dans ce chapitre sont représentés de cette façon.

**Figure 1** Évolution schématique du module de Young  $E$  d'un polymère linéaire avec la température, pour une durée d'essai donnée.



La distinction entre la rigidité et la résistance mécanique d'un polymère est importante. Une grande rigidité correspond à une faible déformation élastique, et une grande résistance correspond à une capacité élevée à éviter l'effondrement par déformation plastique ou par rupture. Selon l'application, la conception de la structure est limitée par l'une ou l'autre propriété. Et, pour les polymères, les deux ont des origines compliquées, que nous allons maintenant expliquer.

## IV.1. RIGIDITÉ

### Equivalence temps et de la température

Beaucoup de conceptions, en particulier avec les polymères, font appel à la rigidité : l'ingénieur vise à maintenir la déformation élastique en dessous d'une valeur limite. La caractéristique du matériau la plus importante à ses yeux est alors le module de Young,  $E$ .

Un polymère mis sous charge se déforme d'une quantité qui augmente avec la durée de chargement  $t$  et avec la température  $T$ . La déformation est élastique lorsqu'on décharge, elle disparaît (bien que cela puisse également prendre du temps). On parle donc d'habitude d'un module  $E(t, T)$  dépendant à la fois du temps et de la température (désormais on le désignera simplement par  $E$ ). Il est défini, comme tout autre module de Young, par le rapport de la contrainte à la déformation élastique

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon(t, T)}$$

: La différence est que la déformation dépend du temps et de la température. Le module d'un polymère peut varier énormément, d'un facteur aussi élevé que 1 000, lorsque la température varie. Nous allons d'abord nous pencher sur le comportement des polymères linéaires amorphes, et examiner les causes d'une si grande gamme de modules, tout en faisant à l'occasion des digressions pour expliquer les changements apportés par les pontages ou la cristallisation.

Les polymères linéaires amorphes (comme le PMMA ou le PS) présentent cinq comportements différents ; pour chacun d'eux, le module a certaines caractéristiques illustrées figure 23.1. Ce sont respectivement :

- a. **Le comportement vitreux, avec un module élevé, voisin de 3 GPa,**
- b. **Le régime voisin de la transition vitreuse, où le module chute brutalement de 3 GPa aux alentours de 3 MPa;**
- c. **Le comportement caoutchoutique, avec un module faible, voisin de 3 MPa;**
- d. **Le comportement visqueux, pour lequel le polymère peut s'écouler;**
- e. **Le régime de décomposition, où les liaisons chimiques fortes commencent à se rompre**

Examinons maintenant chaque comportement plus en détail.

#### IV.1.a/ Le comportement vitreux et les relaxations secondaires

La température de transition vitreuse, souvenez-vous, est la température à laquelle les liaisons faibles commencent à fondre. Bien en dessous de  $T_g$ , les molécules du polymère s'entassent fortement les unes contre les autres, soit en enchevêtrement amorphe, soit en cristallites mal organisés entourés de matériau amorphe. L'application d'une contrainte étire les liaisons, ce qui crée une déformation élastique qui disparaît à la décharge. Mais il existe deux types de liaison: les liaisons covalentes, tendues et solides, qui constituent l'ossature des chaînes ; et les liaisons secondaires entre chaînes, molles et peu résistantes.

Cela est illustré figure.2 : la chaîne covalente est représentée par une ligne en trait plein et les groupes latéraux, ou les radicaux greffés, par des disques noirs ; ils se relient entre eux par des liaisons secondaires dessinées en pointillés (ce schéma servira plus loin à comprendre la déformation élastique).

Le module d'un polymère est une moyenne des raideurs de ses liaisons. Mais, de façon évidente, ce n'est pas une moyenne arithmétique : même si les liaisons fortes étaient complètement rigides, le polymère se déformerait par suite de l'étirement des liaisons secondaires. En revanche, nous pouvons calculer le module en additionnant les déformations de chaque type de liaison, d'après les méthodes de la théorie des composites). Une contrainte crée une déformation qui est une moyenne pondérée des déformations de chaque type de liaison :

$$\varepsilon = f \frac{\sigma}{E_1} + (1 - f) \frac{\sigma}{E_2} = \sigma \left\{ \frac{f}{E_1} + \frac{1-f}{E_2} \right\}$$

Ici,  $f$  est la proportion de liaisons raides, covalentes, de module  $E_1$ , et  $1 - f$  est le complément en liaisons secondaires, faibles, de module  $E_2$ . Le module résultant est:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \left\{ \frac{f}{E_1} + \frac{1-f}{E_2} \right\}^{-1}$$

Si le polymère est totalement réticulé ( $f = 1$ ), on connaît le module ( $E_1$ ): c'est 10 GPa, celui du diamant. S'il n'y a aucune liaison covalente, le module ( $E_2$ ) est alors celui d'un hydrocarbure simple comme la cire de paraffine, et on le connaît également :

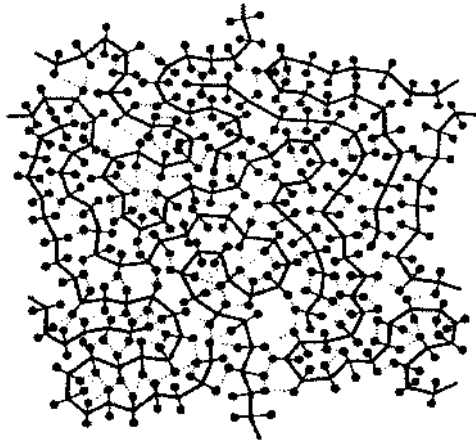
il vaut 1 GPa. Par substitution dans la dernière équation, il vient une formule pour le module vitreux en fonction de la proportion de liaisons covalentes :

$$E = \left\{ \frac{f}{10^3} + \frac{1-f}{1} \right\}^{-1} \text{ GPa.}$$

Cette fonction est représentée figure 3. Le module vitreux de polymères linéaires amorphes ( $f = 1/2$ ) est toujours voisin de 3 GPa. Les polymères fortement réticulés ont

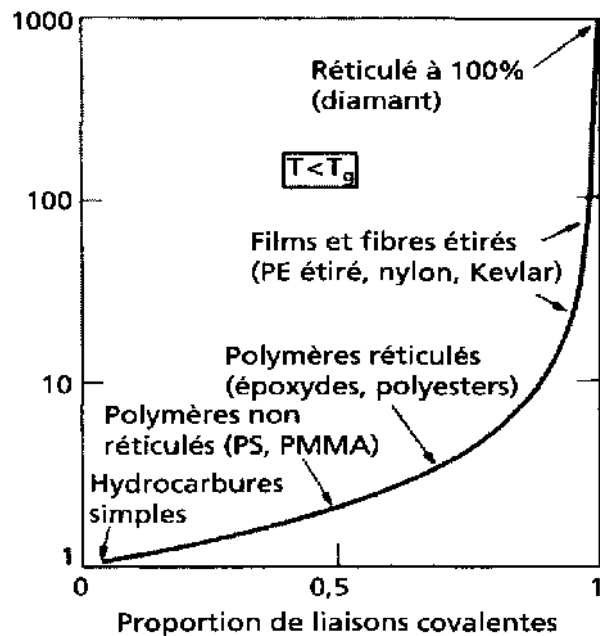
un module plus élevé parce que  $f$  est plus grande, jusqu'à 0,75, ce qui donne  $E = 8$  GPa. Les polymères étirés sont différents : ils sont anisotropes, puisque les chaînes sont alignées dans la direction d'étirement. La proportion de liaisons covalentes parallèles à la direction de sollicitation augmente alors énormément. Pour un étirement très grand, comme celui des fibres de nylon ou de kevlar, cette proportion atteint 98 %, et le module monte à 100 GPa, à peu près le même que pour l'aluminium. Ce durcissement par orientation des chaînes est un moyen prometteur d'accroître le module des polymères. Bien sûr, la rigidité décroît dans une direction perpendiculaire à l'axe d'étirement, parce que  $f$  descend presque à zéro dans cette direction.

Vous pourriez vous attendre à ce que le module vitreux (qui est lié essentiellement à l'étirement des liaisons, comme celui des métaux et des céramiques) dépende très peu de la température. C'est le cas aux très basses températures. Mais l'empilement enchevêtré des macromolécules laisse quelques sites moins denses dans la structure :



**Figure 2** Schéma d'un polymère linéaire amorphe : les liaisons covalentes, fortes, sont en trait plein et les liaisons secondaires, faibles, sont en pointillés. Lorsqu'on sollicite le polymère en dessous de  $T_g$ , ce sont les liaisons secondaires qui s'étirent

**Figure.3** La variation du module d'un polymère avec la proportion de liaisons covalentes parallèles à la direction de chargement. Le pontage augmente un peu cette proportion l'étirage l'augmente beaucoup plus.



des radicaux ou des segments de chaîne peuvent y réajuster leur position avec une petite aide de l'activation thermique, ce qui crée une déformation supplémentaire. Ces relaxations secondaires (Fig..1) peuvent diminuer le module d'un facteur 2 ou plus, de

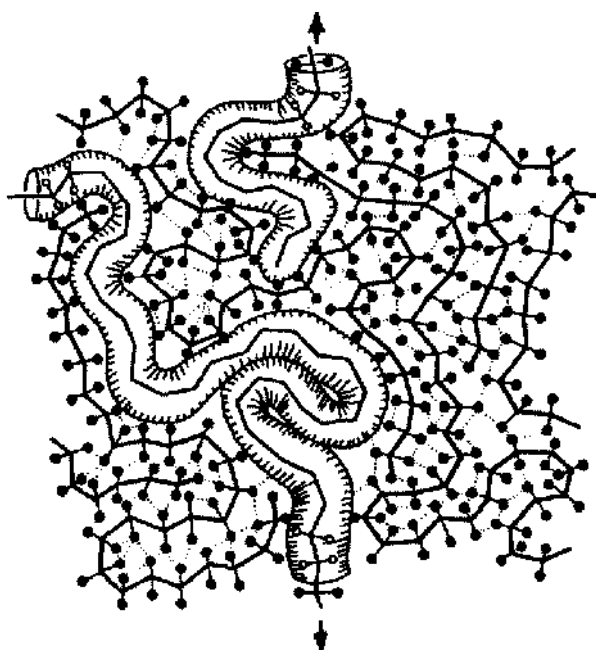
sorte qu'on ne peut les ignorer. Mais leur effet est faible en comparaison de celui de la transition visco-élastique, ou transition vitreuse, à laquelle nous arrivons.

#### **IV.1.b/ La transition vitreuse, ou visco-élastique**

Lorsque la température augmente, les liaisons secondaires se mettent à fondre. Alors des segments de chaîne peuvent glisser les uns sur les autres comme des morceaux de ficelle graissée, et le module chute brutalement (Fig..1). Il est commode de se représenter chaque chaîne polymérique comme contenue dans un tube matérialisé par le nid des molécules voisines (Fig..4). Lors du chargement du polymère, des parties de macromolécules glissent petit à petit dans les tubes à la façon d'un serpent (mouvement de reptation).

Cela crée une déformation supplémentaire et dissipe de l'énergie. Plus la température s'élève au-dessus de  $T_g$ , plus le polymère se dilate. Le volume libre supplémentaire diminue la densité d'empilement, ce qui permet à plus de régions de glisser, et ce qui diminue le module apparent. Mais il reste des parties qui ne glissent pas (c'est-à-dire élastiques). A la décharge, ces régions élastiques ramènent le polymère à sa forme initiale ; pour cela, elles doivent venir à bout de l'écoulement visqueux des molécules en sens inverse, et cela prend du temps. Il en résulte un polymère aux propriétés visco-élastiques (***leathery state en anglais***, par analogie avec le cuir), comme le polyéthylène basse densité ou le PVC plastifié, à température ambiante.

**Figure 4** on peut se figurer chaque molécule d'un polymère linéaire comme contenue dans un tube créé par son environnement. Lorsqu'on applique une contrainte à une température supérieure ou égale à  $T_g$ , chaque molécule peut se déplacer (par reptation) dans son propre tube, ce qui contribue à la déformation.



Dans ce régime, on a remarqué que le module  $E$  à une température donnée peut-être relié au module d'une autre température simplement en modifiant l'échelle de temps. C'est-à-dire qu'il existe une équivalence entre le temps et la température : la courbe de module à une température donnée se superpose à celle d'une autre température après une translation horizontale de  $\log(aT)$  le long de l'axe  $\log(t)$ , comme la figure.5 le montre.

Un exemple bien connu de cette équivalence temps/température est celui du fluage stationnaire des cristaux métalliques ou céramiques, où elle découle directement de la cinétique d'activation thermique.

Sous contrainte constante  $u$ , la vitesse de fluage stationnaire varie avec la température sous la forme :

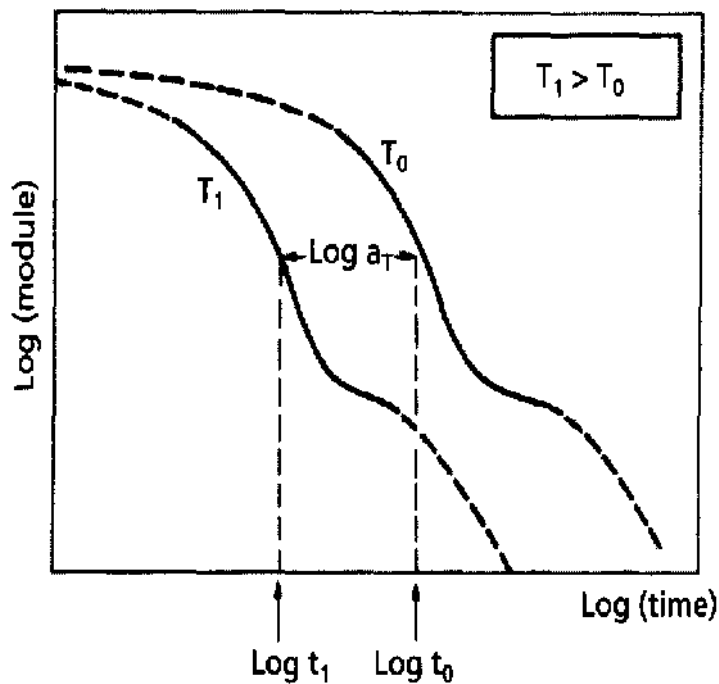
$$\dot{\epsilon}_s = \frac{\epsilon}{t} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

d'où

$$\epsilon(t, T) = t A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

D'après l'équation (1), le module apparent E est donné par:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon(t, T)} = \frac{\sigma}{t A} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = \frac{B}{t} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$



**Figure 3.5** Représentation schématique de l'équivalence temps/température pour le module. Chaque point de la courbe associée à la température  $T_1$  est éloigné de la même distance  $\log(a_T)$  à gauche du point de la courbe établie pour  $T_0$ .

Si nous voulons superposer le module à la température  $T_1$  à celui de la température  $T_0$  (voyez la figure.5), il faut que :

$$\frac{1}{t_1} \exp\left(\frac{Q}{RT_1}\right) = \frac{1}{t_0} \exp\left(\frac{Q}{RT_0}\right)$$



Ou

$$\frac{t_1}{t_0} = \frac{\exp(Q/RT_1)}{\exp(Q/RT_0)} = \exp \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right)$$

D'où

$$\ln \left( \frac{t_0}{t_1} \right) = - \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Et

$$\log_{10}(a_T) = \log \left( \frac{t_0}{t_1} \right) = - \frac{Q}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right)$$