

CHAPITRE XVII : COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES

N. BILLON

1 INTRODUCTION

Le comportement mécanique des polymères est caractérisé par une très grande diversité apparente. En effet, pour les mêmes conditions d'utilisation, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutiques.

Ainsi, dans la famille des polymères, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement : visco élastique, visco plastique, hyper élastique, durcissant, endommageable.

Cette diversité se retrouve, pour un même polymère, si l'on fait varier certaines de ses caractéristiques, ou simplement ses conditions d'utilisation. Il peut être rigide fragile, ductile ou élastique etc.

Ceci ne veut pas dire que le comportement d'un polymère est variable, voire incontrôlé. Ce sont les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables qui sont nombreux.

2 COMPORTEMENT ET PROCESSUS ELEMENTAIRES

Les propriétés mécaniques des polymères sont traitées avec les outils de la mécanique des milieux continus, comme d'autres classes de matériaux. Les postulats de base de celle-ci - en tout point occupé par le corps il y a un point matériel ; chaque point se déplace de façon continue ; deux points infiniment voisins restent voisins ; les propriétés physiques sont continues - masquent un peu la réalité physique qui est que la réponse du matériau met en jeu des processus élémentaires de déformation, discrets et discontinus, et les perturbations d'énergie interne qu'ils induisent. C'est dans ces processus élémentaires que les polymères et les alliages métalliques se singularisent, induisant des comportements macroscopiques (milieu continu équivalent) fort différents.

Déformer le polymère signifie, en effet, à un niveau local, déformer et/ou déplacer ses éléments constitutifs, c'est-à-dire ses chaînes. Les macromolécules ne sont pas des objets indéformables. Une fois leur *configuration* - enchaînements covalents - fixée par la chimie, elles peuvent adopter différentes *conformations* - arrangement spatial de tous les groupements d'atomes étant donnés les degrés de liberté laissés par la chimie (énergie de torsion sur les cônes de valence). Une sollicitation externe peut faciliter le basculement de l'un ou l'autre des groupements sur son cône de valence et, donc, modifier la conformation de la chaîne.

On distingue deux niveaux de conformation :

- La *conformation locale*, qui définit l'arrangement spatial local des groupements autour de la chaîne ou localement sur son squelette ;
- La *conformation globale* qui résulte de l'arrangement de tous les segments du squelette et qui est caractérisée, en première approche, par l'écart bout à bout quadratique moyen et le rayon de giration de la chaîne.

Déformer un polymère revient donc à provoquer des changements de conformations locales, qui, en étant plus ou moins coopératifs, induiront des changements de conformation globale et/ou une modification des arrangements inter chaînes. Ces changements de conformations locales sont pilotés par des termes énergétiques d'interaction entre atomes non liés (van der Waals ou autres) et par les potentiels de torsion sur les cônes de valence pour les atomes liés. Seuls ces derniers, autour d'un nombre discret de positions, conduisent à des énergies de l'ordre de kT ¹. Sans rentrer dans les détails, retenons ici que les processus élémentaires de déformation des chaînes mettent en jeu des énergies d'activation et des sauts d'une position stable à une autre. Le mouvement de base qui autorise la déformation macroscopique du polymère est donc, a priori, thermo activé et sensible à la vitesse.

La réponse du polymère dépend donc de la chaîne elle-même (configuration) par les conformations qu'elle autorise, de l'organisation des chaînes par les changements de conformation qu'elle privilégie et/ou annihile et par le chargement local vu par la chaîne, à savoir le chargement externe pondéré de toutes les interactions mécaniques que l'on peut imaginer dans un milieu fortement hétérogène.

Car, en effet, un polymère est un matériau fortement hétérogène dont le comportement n'est pas simplement la juxtaposition des comportements de chacune des phases (le TD « Composites » illustrera partiellement les effets de couplage mécanique dont un mélange peut être le siège). Ainsi un polymère semi cristallin injecté peut être

¹ k : constante de Boltzmann ; T : température absolue.

vu comme (Figure 1) :

- Une structure stratifiée cœur-peau à l'échelle du mm ou de la centaine de μm ;
- Une structure polygonale à l'échelle des sphérolites (1 à 10 μm), éventuellement en présence de charges micrométriques ;
- Une structure lamellaire amorphe / cristal à l'échelle sub-sphérolitique (10^{-2} μm), éventuellement en présence de charges nanométriques ;
- Une maille dans le cristal et une pelote statistique dans le matelas amorphe, éventuellement en présence d'additifs.

Chacun de ces niveaux participe à la réponse mécanique du polymère. De ce fait, ce dernier peut être le siège de divers mécanismes et diverses interactions. La pelote amorphe réagit suivant les processus évoqués ci-dessus, mais est contrainte par le cristal proche. La chaîne du cristal doit accommoder les interactions qui stabilisent une conformation. Le cristal présente des systèmes de glissement mais certains sont contraints par la structure covalente du motif. Les charges modifient le chargement local etc.

Une autre façon de dire ce qui précède, est de dire que la microstructure d'un matériau polymère industriel mis en œuvre, peut mettre en cause plusieurs niveaux de description et plusieurs processus élémentaires. Au niveau macroscopique, cela se traduira par un comportement très sensible au mode et aux conditions de sollicitation, car ces dernières amorceront l'un ou l'autre des processus possibles.

Tous les éléments théoriques de compréhension du rôle ou du contrôle de tel ou tel de ces paramètres ne sont pas connus à ce jour. Ce descriptif n'a pour but que d'inciter à la prudence et à la rigueur lorsque l'on s'intéresse aux polymères, comme d'ailleurs à tout autre type de matériaux. Nous resterons ici au niveau macroscopique.

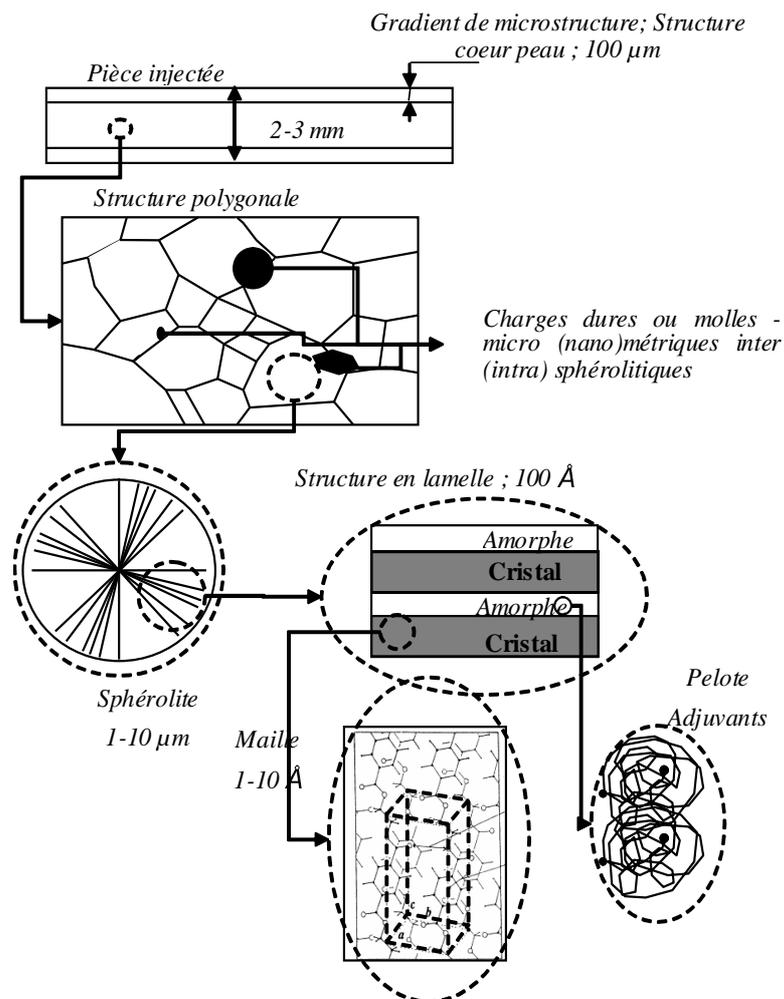


Figure 1 : Illustration d'un polymère semi-cristallin injecté et de ses différents niveaux de description

3 LES PARAMETRES INFLUENTS

La rapide description ci-dessus permet de justifier que les paramètres importants quant aux propriétés mécaniques des polymères peuvent être liés au polymère mais aussi aux conditions de mise en œuvre et aux conditions de sollicitation (sens, vitesse) ou d'environnement (température, pression, milieu environnant).

L'ingénieur doit donc, pour gérer les polymères et leur comportement, prendre l'habitude de s'informer au mieux sur les résines qu'il emploie, à savoir sur :

- L'architecture du polymère ;
- La formulation du polymère ;
- La mise en œuvre du matériau ;
- Les conditions d'utilisation.

De toute évidence tous ces paramètres ne sont pas tous indépendants puisque, dans une certaine mesure, la nature des chaînes conditionne leur organisation et leur comportement.

3.1 L'ARCHITECTURE DU POLYMERE

Bien sûr la nature et le nombre de co-monomères sont les premiers points à prendre en compte; En effet, c'est le choix des monomères qui conditionne la souplesse des enchaînements covalents du squelette des chaînes et en partie leur cohésion, par les interactions physico chimiques inter chaînes que les substituants autorisent.

Mais il faut aussi prendre en compte la nature des chaînes ; leur tacticité, leur linéarité, le taux et les longueurs de branchements, la nature des enchaînements des monomères (statistique, bloc, alterné) dans le cas des copolymères, la réticulation.

Enfin la longueur des chaînes conditionne leur capacité à développer des interactions « physiques », par exemple les enchevêtrements, qui interviennent dans la tenue mécanique du matériau final.

3.2 LA FORMULATION DU POLYMERE

Un polymère industriel est toujours formulé, soit pour le stabiliser en cours de mise en œuvre, soit pour faciliter sa transformation, soit pour ajuster ses propriétés finales. Il convient donc d'essayer de connaître au mieux la nature et les taux :

- D'additifs divers, de plastifiants, de charges, de fibres, ... ;
- D'éléments de mélanges ; nature des constituants, dispersion des phases. Par exemple, l'absorption d'énergie lors de chocs est souvent ajustée en dispersant une phase nodulaire, dont la taille conditionne l'efficacité du renfort, dans une matrice ;
- L'existence d'un agent de couplage entre phases. Il s'agit parfois d'un troisième polymère greffé qui stabilise plus ou moins la dispersion des phases et participe au transfert des contraintes d'une phase à l'autre.

3.3 LA MISE EN ŒUVRE

La mise en œuvre peut modifier :

- L'architecture du matériau, c'est-à-dire : la nature des chaînes en provoquant des ramifications ou des réticulations ; la longueur des chaînes par dégradation. De manière très schématique, l'évolution des propriétés des polymères avec la masse molaire présente des seuils. En dessous d'une certaine masse la propriété n'est pas assurée, au-dessus elle évolue lentement. Pour des raisons liées à la synthèse ou à la mise en œuvre à l'état fluide, la masse molaire initiale est le fruit d'un compromis. De fait, elle peut souvent rester proche de l'un de ces seuils. La mise en œuvre peut donc, en réduisant les masses, détériorer gravement une ou l'autre des propriétés du polymère ;
- La formulation en consommant des additifs ;
- L'organisation des chaînes en induisant la microstructure : extension et orientation moléculaire ; cristallisation et texturation cristalline ;
- L'organisation spatiale des constituants : répartition et orientations des charges et hétéro phases.

3.4 LES CONDITIONS D'UTILISATION

En toute généralité la réponse d'un polymère peut dépendre :

- Du type de sollicitation : traction, compression ou cisaillement ;
- De la température qui est un paramètre primordial que nous allons détailler ;
- De la vitesse de sollicitation qui est d'importance équivalente à celle de la température, il est important de le noter dès à présent ;
- De la pression (du moins à haute pression) ;
- Du taux de déformation, car la déformation se traduit par une évolution structurale et donc une évolution des propriétés ;
- Du passé thermomécanique, c'est à dire d'une éventuelle dégradation pendant la mise en œuvre ;
- De l'environnement. Dans certains cas le taux d'humidité peut changer le comportement des polymères hydrophiles ; Des hydrocarbures peuvent gonfler le matériau.

Tous les polymères ne sont pas sensibles dans les mêmes proportions à chacun de ces paramètres. Il convient donc de les traiter au cas par cas.

3.5 EFFET DE LA TEMPERATURE

Le comportement des polymères dépend fortement de la température. Ils sont le siège de transitions de comportement qui peuvent être associées aux différentes relaxations moléculaires, i.e. activation de changements de conformations locales. Du point de vue macroscopique cela se traduit par des évolutions de comportement plus brutales pour certaines gammes de température.

La plus importante de ces relaxations est la relaxation α , associée à la transition vitreuse, qui se traduit par une grande évolution du comportement. Elle correspond au moment où la chaîne polymère amorphe acquiert assez de mobilité pour être le siège de changements de conformation globale, du fait de la coopérativité de mouvements locaux.

Elle se traduit, en particulier, par une diminution brutale des modules d'élasticité (Figure 2) qui peuvent être divisés par 100 ou 1000 sur un intervalle de 5 à 10 °C. En fait, l'ensemble du comportement évolue fortement dans cet intervalle (Figure 3).

Cette transition délimite le passage de l'état vitreux, à basse température, à l'état caoutchoutique, à température intermédiaire, en passant par l'état que l'on appelle quelquefois visco élastique. Le plateau caoutchoutique prend fin lors de l'écoulement du polymère, c'est-à-dire lorsqu'il entre dans son état fluide. En fait, un polymère à faible déformation est toujours visco élastique à des degrés divers et passe progressivement d'un solide visco élastique vitreux à un fluide visco élastique (figure 2).

La transition α n'affecte que le polymère amorphe et est, de ce fait, moins importante pour les polymères semi cristallins (Figure 3), quoique sensible.

La température de cette transition dépend du polymère et dans une moindre mesure de sa formulation.

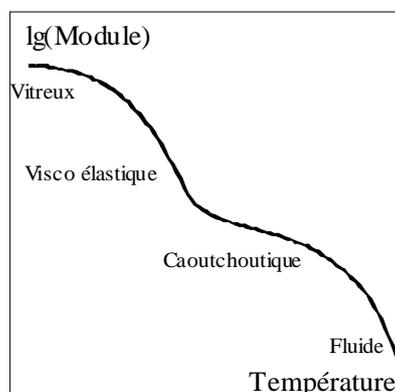


Figure 2 : Evolution schématique du module d'élasticité d'un polymère amorphe avec la température ; Transition α et passage à l'état fluide

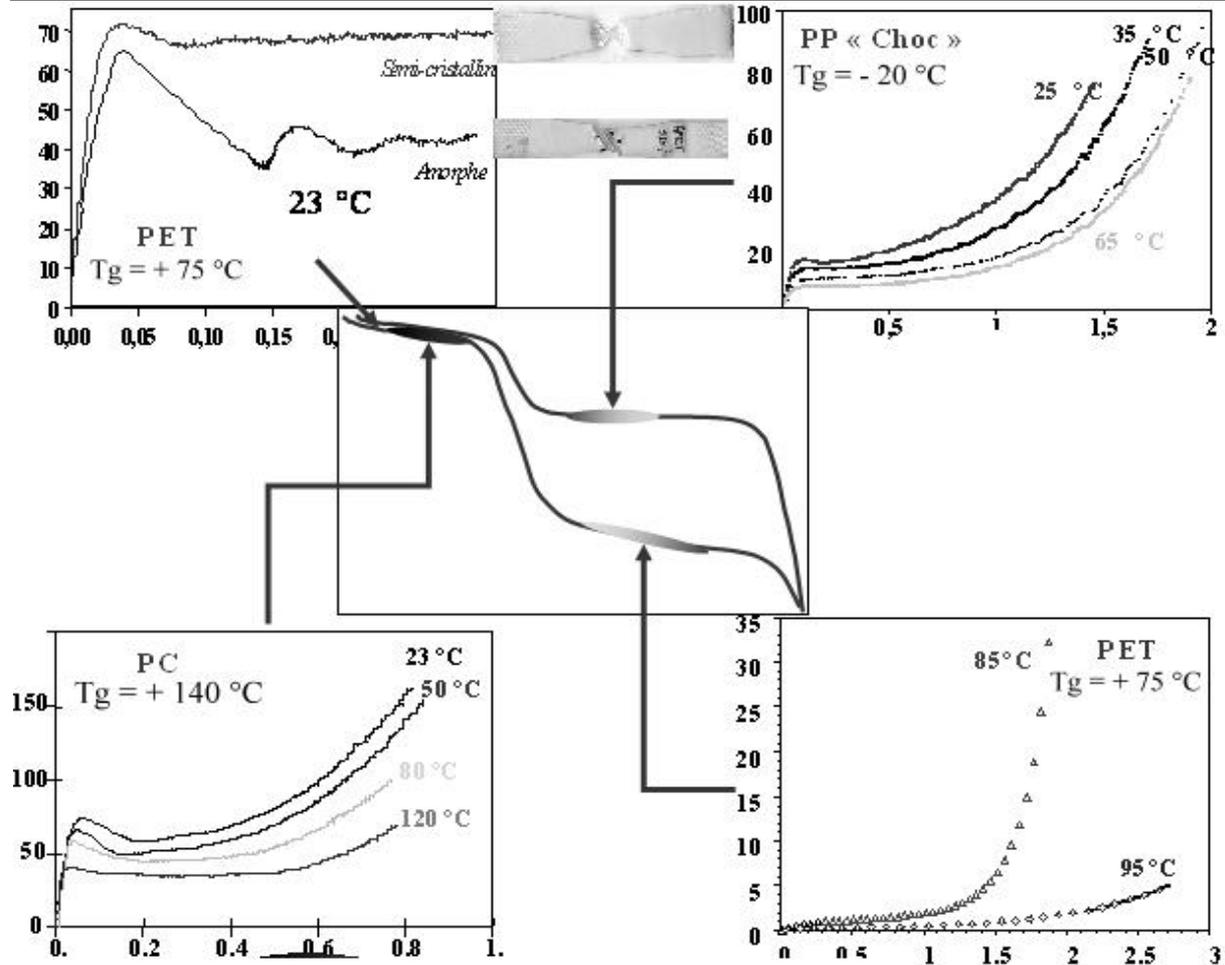


Figure 3 : Exemple de comportements en traction de polymères à $0,001 \text{ s}^{-1}$ en fonction de la température (donnée par rapport à leur T_g respective)

3.6 EQUIVALENCE TEMPS – TEMPERATURE

Cette évolution de comportement en température est équivalente à celle que l'on peut observer, pour une température donnée, avec la vitesse de sollicitation. Pour un polymère amorphe, un bon ordre de grandeur est d'admettre qu'un refroidissement de -10 à -20 °C, correspond à une accélération de une à deux décades de vitesse (Figure 4).

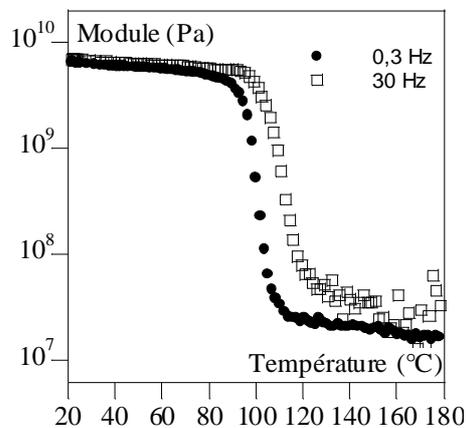


Figure 4 : Module d'élasticité d'un HIPS (PS choc) en fonction de la fréquence et de la température (mesure oscillatoire en traction)

Pour les polymères amorphes rhéologiquement simples, cette double sensibilité vitesse – température peut être réduite par l'utilisation de facteurs de glissement thermodépendants (shift factors).

Ainsi, toute évolution du module avec la fréquence (ou la vitesse) de sollicitation à une température, T , peut être déduite d'une courbe à une température de référence, T_{ref} , et d'un glissement, dépendant de la température, sur les échelles logarithmiques des fréquences (ou des vitesses) (Figure 5).

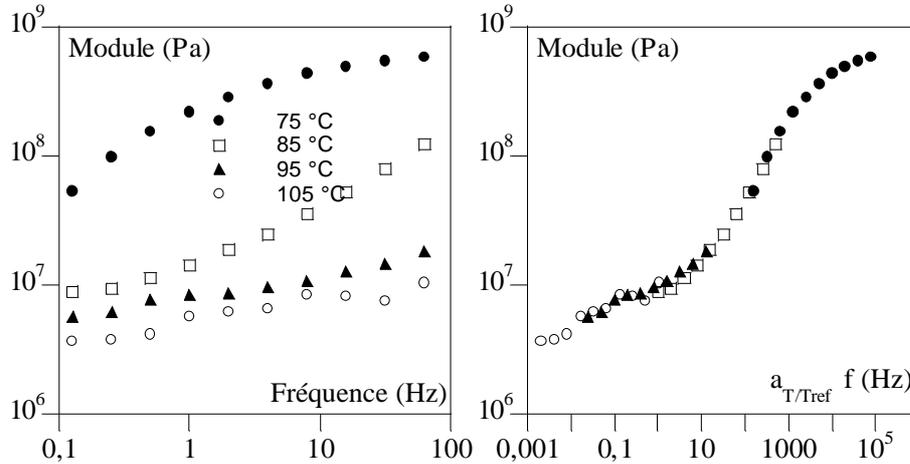


Figure 5 : Principe d'équivalence temps – température sur un PET amorphe. A gauche, module en fonction de la fréquence (sollicitation oscillatoire en cisaillement) pour différentes températures. A droite, courbe maîtresse où le facteur $a_{T/T_{ref}}$ est calculé avec une référence de 85 °C

Soit, si E est le module d'élasticité et f la fréquence (Eq. [1]) :

$$\forall T, f : E(T, f) = E(T, f \cdot a_{T/T_{ref}}) \tag{1}$$

La forme la plus souvent citée pour le facteur de glissement est celle de WLF (Eq. [2]):

$$a_{T/T_{ref}} = 10^{\left(\frac{-a(T-T_{ref})}{b+T-T_{ref}} \right)} \tag{2}$$

Ainsi les différentes zones, vitreuse, visco élastique, caoutchoutique et fluide, de la Figure 3 peuvent-elles être retrouvées sur une échelle combinant vitesse et température, $a_{T/T_{ref}} \cdot \dot{\epsilon}$, de manière rigoureuse pour les modules d'élasticité et de manière qualitative pour l'ensemble du comportement (Figure 6).

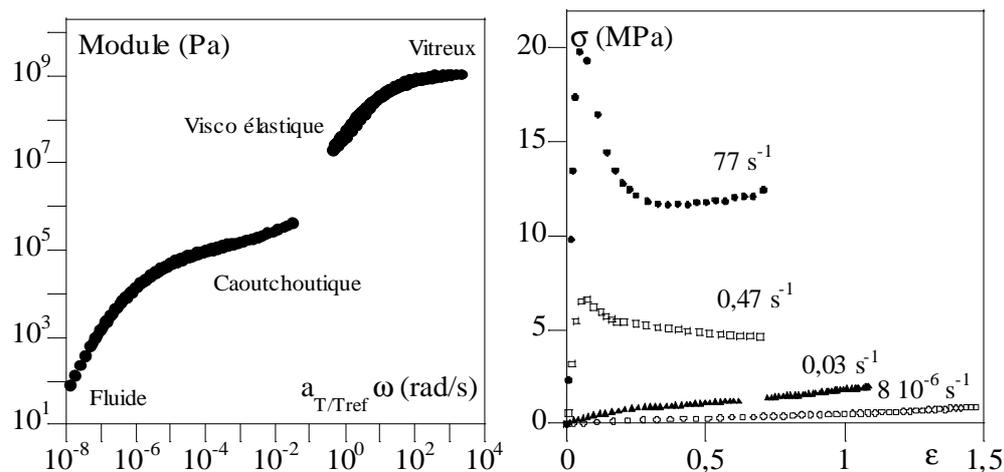


Figure 6 : A gauche, courbe maîtresse pour un PS ($T_{ref} = 101$ °C) ; A droite, comportement en traction du même matériau pour divers $a_{T/T_{ref}} \cdot \dot{\epsilon}$.

3.7 COMPORTEMENT ET TRANSITION VITREUSE

3.7.1 Etat vitreux

A l'état vitreux (basses températures ou hautes vitesses) les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas amorcer de mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne. Les déformations accessibles sont donc faibles et les modules élevés. La déformation élastique est contrôlée par le terme enthalpique de son énergie interne, comme pour les métaux. Pour vitreux qu'il soit, le polymère n'est pas figé. Il existe toujours des fluctuations temporelles et spatiales de conformation, contrôlées par la température : d'autant plus rapides et nombreuses que la température augmente. Il devient donc plus « facile » de déformer le matériau lorsque sa température augmente. Le module reste donc thermodépendant et décroissant. De même, le matériau reste visco-élastique.

A forte contrainte les processus de déformation plastique peuvent être activés à température et vitesse moyennes et sont inopérants à faibles températures ou hautes vitesses. Ceci se traduit par l'existence d'une température (et/ou d'une vitesse) de transition ductile / fragile, inférieure à la température de transition vitreuse. Disons que le comportement apparent du polymère lorsqu'il est vitreux est visco-élastique, visco plastique, avec une ductilité macroscopique plus ou moins développée en fonction de la température et de la vitesse.

3.7.2 Zone de transition

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

3.7.3 Zone caoutchoutique

Sur la zone caoutchoutique la température est suffisante pour que la chaîne balaie spontanément toutes ses conformations possibles en un temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples, mais l'écoulement est interdit.

Le matériau devient progressivement hyper élastique, en fait visco-hyperélastique, s'il n'est pas réticulé. Les processus plastiques cèdent le pas à l'élasticité entropique aux grandes déformations.

L'existence de cristal pallie en partie la perte de module et de cohésion du polymère amorphe. Ainsi, le plateau caoutchoutique d'un semi-cristallin est non seulement plus haut mais aussi plus long que celui d'un amorphe. Ces deux points expliquent qu'un semi-cristallin, tel le PP ou le PE, peut être utilisé au-dessus de sa transition α , tandis qu'un amorphe, tel le PS, sera limité à son plateau vitreux. Pour utiliser un amorphe au-delà de sa transition vitreuse il faut le réticuler, ce sont les élastomères.

En parallèle, le cristal est toujours le siège d'une élasticité enthalpique et de processus de plasticité. Un polymère semi-cristallin reste donc visco plastique, avec durcissement structural et/ou endommagement, sur son plateau caoutchoutique (Figure 3).

Il est aussi important de noter sur la Figure 3 que PC et PP ont des comportements macroscopiques très similaires, alors qu'ils sont le sièges de processus très différents : amorphe vitreux pour l'un, semi-cristallin caoutchoutique pour l'autre.

3.7.4 Zone fluide

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

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, tous les processus n'étant pas amorcés par les mêmes termes du tenseur des contraintes ; Ainsi 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.