
6 Propriétés des matériaux polymères

6.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux polymères dépendent de la position de la température expérimentale par rapport aux températures caractéristiques (températures de fusion, de transition vitreuse et de transition secondaire). On traite en général ensemble les propriétés dites mécaniques, sous-entendu à l'ambiante, et les propriétés thermomécaniques.

Les mesures effectuées en traction et en flexion établissent la valeur des modules dans la zone élastique, dans la zone élastique non linéaire, au-delà de la zone recouvrable et à la rupture.

Les mesures de résistance à l'impact s'exécutent à la température ambiante et à basse température, les appareillages d'impact essayant de simuler au mieux les différentes conditions pratiques des chocs.

La déformation au cours du temps sous une charge donnée est une mesure du fluage, elle est liée à la viscoélasticité et à l'équivalence temps/température.

À la limite des essais en fluage et de l'influence de la température on trouve les essais de déformation au cours d'un chauffage, qui donnent une bonne idée de la résistance du matériau à temps court mais à température élevée.

Il existe enfin des essais standard qui indiquent des températures acceptables en continu pour des usages mécaniques ou électriques, avec et sans choc.

6.1.1 Comportement à l'étirage

Les matériaux polymères thermoplastiques présentent souvent par rapport aux matériaux métalliques ou céramiques, une capacité de déformation considérable.

6.1.2 Comportement en flexion

Les essais en flexion se pratiquent soit en essai 3 points soit en essai 4 points. Les modules de flexion dépendent bien entendu de la présence et de la nature des charges. Ils sont souvent plus faciles à exécuter que les essais en traction quand la rigidité est élevée et l'allongement à la rupture très faible. C'est pour cette raison qu'on pratique en priorité ces essais sur les composites à matrice thermodurcissable fragile chargée de fibres de haut module. On constate que les modules de flexion sont en général numériquement un peu plus faibles que les modules de Young, mesurés en traction.

6.1.3 Mesure de la résistance à l'impact

Le principe est de solliciter très rapidement une éprouvette pour qu'elle casse et de mesurer l'énergie dissipée dans la rupture. Les essais standard les plus courants sont les essais Charpy et Izod.

• Essai Charpy

Un barreau carré de taille normalisée est posé horizontalement entre deux enclumes, il est frappé par un impacteur animé d'un mouvement de pendule avec une énergie connue (figure 1.1).

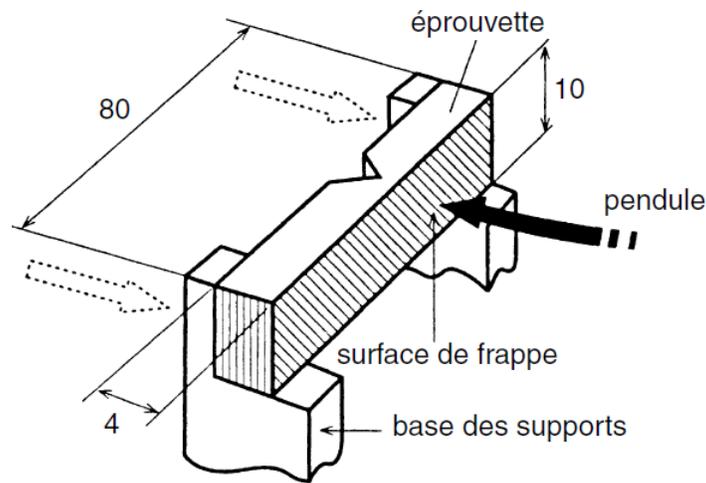


FIGURE 1.1 – Agencement expérimental et éprouvettes Charpy.

La remontée de l'impacteur après la rupture correspond à l'énergie non utilisée dans la rupture. On en déduit l'énergie utilisée qui est rapportée à l'aire de la section du barreau. Le résultat s'exprime en $kJ.m^{-2}$.

Il y a deux essais Charpy : l'un est effectué sur le barreau tel qu'il est, l'autre est effectué sur un barreau entaillé pour fournir une amorce de rupture dans le plan vertical. La géométrie de l'entaille, le rayon de fond d'entaille en particulier, est normalisée, le résultat y étant extrêmement sensible.

La température de l'essai est en général de $23^{\circ}C$, mais on le pratique également à -30 et $-40^{\circ}C$.

• Essai Izod

Le principe de la mesure de l'énergie de rupture est le même que pour l'essai Charpy. On opère à l'ambiante ou à basse température, sur un barreau normalisé entaillé ou pas. La différence entre les deux essais est le système de fixation du barreau. Dans l'essai Izod le barreau est bloqué en position verticale (figure 1.2). Le résultat est exprimé en $J.m^{-1}$ (rapport de l'énergie de rupture à l'épaisseur du barreau). On

peut aussi l'exprimer en $J.m^{-2}$ comme pour l'essai Charpy, afin qu'il soit plus facile à comparer à d'autres essais.

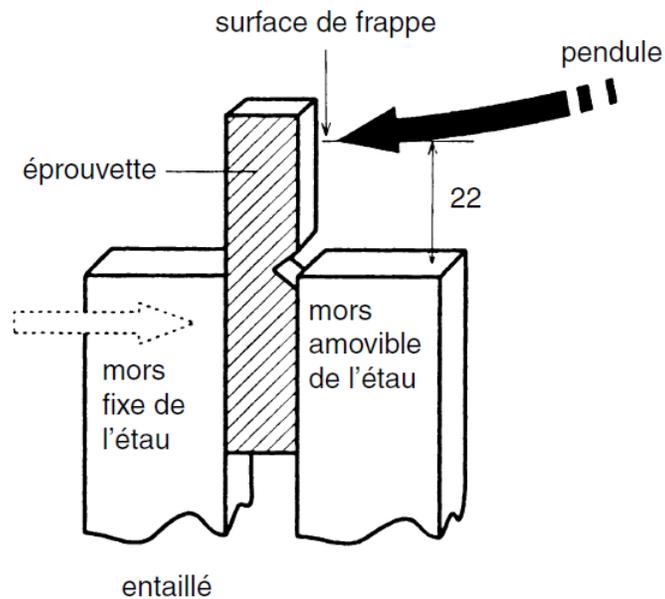


FIGURE 1.2 – Agencement expérimental Izod.

Approximativement le nombre qui exprime le résultat en $J.m^{-1}$ est dix fois plus élevé que celui qui l'exprime en $kJ.m^{-2}$.

- **Autres essais de choc**

Les essais Charpy et Izod peuvent être effectués à entaille inversée par rapport au sens du choc. On peut aussi fixer l'éprouvette au pendule de Charpy et la frapper sur une pièce fixe. De façon plus élaborée, on peut enregistrer l'effort sur la tête du mouton pendule et son déplacement. La courbe obtenue en enregistrement rapide, force/déplacement, enferme une aire proportionnelle à l'énergie absorbée au cours du choc. Cet agencement expérimental apporte plus de renseignements mais il n'est pas parfait. Ce que mesure le dispositif c'est le comportement de l'ensemble éprouvette-impacteur ; les vibrations propres du système y sont apparentes. Il a été trouvé qu'en introduisant une cale amortissante dans le système de capteurs les résultats sont différents.

Il existe des machines d'essai où on peut obtenir de grandes vitesses d'impact, les résultats sont encore différents. Enfin la matière peut être sollicitée par un poinçon ou par une torpille qui tombe sur une plaque ; la plaque peut être fixée à l'enclume qui la supporte par ses bords ou être libre ; le diamètre de la torpille peut être égal

ou inférieur au trou dans l'enclume.

On voit que de très nombreux dispositifs ont été imaginés mais aucun ne permet d'atteindre à une propriété intrinsèque du matériau si la carte des contraintes et des vitesses de sollicitation dans tout le volume de l'éprouvette n'est pas connue. L'expérience indique que les échelles de valeurs obtenues dans les différents essais pour des matériaux différents ne sont même pas bien corrélées. Les essais de choc standard sur éprouvettes pour le choix d'un matériau ne dispensent jamais de vérifications sur les pièces complexes dans les conditions d'utilisation.

• Caractéristiques de la résistance à la fracture

La rupture par un choc fait intervenir la propagation catastrophique (accélérée) de fissures. Le même résultat est obtenu lors de déformations lentes mais qui conduisent à la propagation de fissures. L'arsenal de la mécanique de la fracture mis au point pour les verres et les métaux a été utilisé pour les polymères ; des ouvrages traitent de cette question en détail. On retiendra que les matériaux polymères peuvent être caractérisés par l'énergie de création de surface à la fissure, ou taux critique de restitution d'énergie G_c , et par des facteurs critiques de concentration de contrainte K_c . Les conditions de mesure pour les sollicitations en ouverture symétrique, mode *I*, en ouverture par cisaillement, mode *II*, et en ouverture dissymétrique, mode *III*, sont normalisées. Les résultats sont particulièrement recherchés pour la caractérisation des matrices de composites. Les unités de mesure sont :

- pour G_c , le $J.m^{-2}$,
- pour K_c , le $MPa.m^{1/2}$.

6.1.4 Résistance à la fatigue

Les essais de fatigue à la suite de sollicitations cycliques sont menés de trois façons :

- en traction à valeur moyenne nulle, c'est-à-dire par une alternance de tensions et de compressions dont les valeurs maximales ont des valeurs absolues égales ;
- en traction entre la tension nulle et une tension maximale ;
- en traction à valeur moyenne non nulle, c'est-à-dire quand on superpose une petite oscillation de la valeur de la traction autour d'une valeur moyenne élevée.

On remarquera que le troisième cas au moins fait intervenir une expérience de fluage à laquelle on superpose une fatigue cyclique. Le même type d'essai peut être mené en flexion.

Pour évaluer la résistance à la fatigue on porte en ordonnée la valeur absolue de la contrainte maximale et en abscisse le logarithme décimal du nombre de cycles avant l'observation de la rupture (courbes de Wöhler). Les courbes sont en général des droites de pente négative, c'est-à-dire que la durée de vie de l'éprouvette, exprimée en nombre de cycles, décroît pour des contraintes croissantes. Il est important de

tenir compte de la température de l'échantillon, qui peut ne pas être celle de l'atmosphère de l'expérience, car le travail mécanique de l'objet, qui n'est pas parfaitement élastique, l'échauffe.

6.1.5 Fluage

Le fluage se mesure à charge constante, ce qui est un peu différent d'une contrainte constante. L'expérience consiste à mesurer une déformation au cours du temps, dont l'échelle est logarithmique. Dans ce système semi-logarithmique de coordonnées, on observe une augmentation linéaire de la déformation jusqu'à ce que se manifestent une nette augmentation et la rupture.

Pour des charges croissantes, les droites sont à peu près parallèles, mais la distance entre ces droites dépend du positionnement de la température de l'expérience par rapport à la transition vitreuse. Pour des températures voisines de la première transition secondaire, le fluage est très diminué. Seuls les thermoplastiques semi-cristallins peuvent être utilisés au-dessus de la transition vitreuse, c'est souvent leur zone optimale d'emploi puisqu'ils sont alors tenaces avec un module relativement élevé, surtout en présence de charges. Cependant, en ce qui concerne le comportement au fluage, celui-ci est nettement plus important au-dessus qu'au-dessous de T_g . Aussi pour des applications où le fluage doit être réduit on doit n'utiliser ces thermoplastiques qu'au-dessous de la transition vitreuse, celle-ci pouvant être très éloignée au-dessous de la température maximale d'emploi en régime de contrainte alternée ou de courte durée. Une règle empirique constate que le rapport de la température de transition vitreuse à la température de fusion d'un semi-cristallin, exprimées en kelvins, est de deux tiers ou un peu plus faible. Ceci entraîne une distance importante entre les deux températures. Ainsi un polymère semi-cristallin à 50% de cristallinité, fondant à $300^\circ C$, renforcé de fibres de verre, pourra supporter d'être utilisé à $270^\circ C$ pour des périodes de dizaines de minutes, et pendant des heures à $250^\circ C$. T_g sera de l'ordre de :

$$2/3 - (300 + 273) = 382K, \text{ soit } 382 - 273 = 109^\circ C$$

ce qui signifie que la tenue au fluage à long terme ne pourra s'envisager qu'au-dessous de $109^\circ C$.

6.1.6 Essais thermomécaniques

Pour évaluer la résistance à des contraintes de courte durée en fonction de la température on a recours aux essais Vicat et HDT (température de déformation sous charge). Le principe des deux essais est de chauffer à une vitesse déterminée (1 à $2 K.min^{-1}$) en soumettant l'échantillon à une charge. On arrête l'essai quand une

certaine déformation a été atteinte et on note la température correspondante.

- **Températures de ramollissement Vicat**

Une plaque de plusieurs millimètres d'épaisseur est plongée dans un bain qui est sans effet physique sur le polymère essayé, souvent une huile silicone. Une aiguille de section circulaire, d'aire 1 mm^2 , appuie verticalement sur la plaque horizontale. L'aiguille est chargée par une masse voisine de 1 kg (poids de 10 N , Vicat A) ou de 5 kg (50 N , Vicat B). La température du bain d'huile est élevée depuis l'ambiante à 50 ou 120 K.h^{-1} . On note la température à laquelle l'enfoncement est de 1 mm .

Il y donc quatre essais Vicat normalisés : A 50 et A 120, B 50 et B 120. Les températures Vicat A sont toujours supérieures aux températures Vicat B. L'origine de l'agencement de cet essai est dans l'industrie des ciments, d'où le nom Vicat.

- **Essais HDT (heat distortion temperature)**

Dans ces essais un barreau de section carrée de $10 \times 10 \text{ mm}$ et de 120 mm de longueur repose horizontalement sur deux appuis distants de 100 mm . Il est soumis en son milieu à une charge qui provoque en surface une contrainte de $0,45 \text{ MPa}$ (HDT/B), de $1,8 \text{ MPa}$ (HDT/A) ou de 8 MPa (HDT/C). L'ensemble est plongé dans un bain analogue à celui des essais Vicat, dont la température est élevée depuis l'ambiante à 2 K.min^{-1} (120 K.h^{-1}). On note la température à laquelle se produit une déflexion de $0,32 \text{ mm}$. Bien entendu la température HDT/B est toujours supérieure à la température HDT/A.

6.2 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de la masse volumique ou de la reprise d'humidité. Pour le reste, ces matériaux sont souvent inhomogènes et il n'y a pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés à partir de celles des composants.

6.2.1 Propriétés optiques

La propriété optique d'intérêt pour la lumière visible est la transparence, c'est-à-dire l'absence de diffusion et d'absorption dans le visible. Seuls les amorphes sans additifs de résilience élastomères ni charges minérales peuvent être transparents ; il y a quelques exceptions où la nature chimique du renfort de choc a le même indice de réfraction que le polymère principal. Si certains groupes chimiques absorbent la lumière, une coloration apparaît, jaune d'abord, puis rouge à mesure que la longueur d'onde absorbée croît.

6.2.2 Propriétés thermiques

La conductibilité thermique est faible, de l'ordre $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; les polymères sont des isolants. Les charges peuvent augmenter la conductibilité.

La capacité thermique à pression constante est de l'ordre du $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les variations importantes ne se manifestent que pour les semi-cristallins au passage de la fusion. Au delà on réchauffe un liquide. La transition vitreuse par elle-même n'absorbe pas d'énergie, au-delà c'est un liquide que l'on réchauffe.

6.3 Propriétés chimiques

Le comportement chimique du matériau dépend en grande partie de la nature chimique de la partie polymère mais aussi de son accessibilité aux agents extérieurs. Il faut donc garder en mémoire tout ce qui a été dit sur les propriétés physiques. On notera que la distinction entre mise en solution et attaque chimique est théoriquement claire, une solution devant laisser intacte la structure chimique du produit. Cependant des réactifs utilisés comme solvants peuvent être des agents de l'attaque chimique. Ainsi les acides formique ou chloracétique, qui dissolvent le PA 66, commencent par mettre en jeu une liaison hydrogène avec les fonctions amide; à température plus élevée ils peuvent provoquer la rupture de liaisons et donc dégrader le polymère chimiquement.