

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Polycopié pédagogique

Cours destiné au niveau 3^{ème} année Licence du module Matériaux II

Présenté par la Candidate: M^{me} BOUSSAK épouse ALLAM Hassina

Maître de Conférences (A) Enseignante-Chercheur à l'Université de
Boumerdes, Faculté des Sciences, Département de Chimie,

Discipline : Génie des Procédés

2021-2022

Avant propos

En se basant sur l'expérience de l'enseignement de la chimie des polymères dans la section Master de l'université de Boumerdes, il est nécessaire d'écrire cet ouvrage qui correspond au programme de l'enseignement des étudiants de spécialité : « CHIMIE DES MATERIAUX ».

Actuellement, on a besoin de spécialistes dans tous les domaines de l'industrie chimique. Dans cet ouvrage, le lecteur trouvera rassemblés et systématiquement présentés, des définitions, applications et propriétés des matériaux polymères qui rendent service aux étudiants des facultés des sciences et des sciences appliquées, ainsi qu'aux nombreux chercheurs et membres de l'industrie, confrontés avec les problèmes d'établissement des méthodes d'élaboration et de synthèse des polymères.

L'ouvrage est divisé en quatre chapitres suivies par des exercices résolus: matériaux polymères et composites, introduction à la chimie des polymères (synthèse des macromolécules), microstructure des polymères et comportement mécanique des polymères. Cette conception satisfait aux exigences de la refonte de l'enseignement supérieure.

Les matériaux synthétiques les plus connus sont les matières plastiques, issus des polymères. Bien qu'il existe de nombreuses variantes des réactions de synthèse des polymères on peut les ramener à deux grandes catégories : les réactions de polymérisation en chaîne et les réactions de polycondensation, la polymérisation en chaîne regroupe la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique, les polycondensations se distinguent des réactions de polymérisation en chaîne par le départ d'un sous-produit de réaction qui, le plus souvent est une petite molécule : H_2O , HX , NH_3 .

Le terme de structure ou de microstructure peuvent être introduit dans la science des matériaux polymères. On peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutiques.

Nous espérons que cet ouvrage sera apprécié par nos collègues et par les étudiants et nous serions heureux de recevoir leurs avis et leurs suggestions.

H. BOUSSAK

Sommaire

CHAPITRE I : Matériaux polymères et composites

- 1 Introduction
- 2 Production des matériaux
- 3 Synthèse
- 4 Elaboration d'un matériau
- 5 Morphologie semi-cristalline
- 6 Les phases amorphes dans les polymères semi-cristallins
- 7 Conclusion

Questions d'évaluation

Réponses

CHAPITRE II : Les réactions de synthèse des macromolécules

- 1 Polymérisation en chaîne
 - 1-1. Polymérisation radicalaire
 - 1-2. Polymérisation anionique
 - 1-3. Polymérisation cationique
 - 1-4. Polymérisation avec Ziegler-Natta
- 2 Réaction de polycondensation
- 3 Conclusion

Questions d'évaluation

Réponses

CHAPITRE III: Etude de la structure interne des polymères

- 1 Introduction
- 2 Etude de la structure interne des molécules de polymères
 - 2-1. La liaison entre molécules
 - 2-2. Différent modèles de chaînes macromoléculaire

- 2-3. Enchaînement des monomères
 - 2-3.1. Cas des homopolymères
 - 2-3.2. Cas des copolymères
- 3- Etat vitreux (amorphe)
 - 3-1. Macromolécules linéaire
 - 3-2. Polymères tridimensionnel (réticulés)
- 4- Etat cristallin
- 5- Comportement semi-cristallin des polymères
- 6- Conclusion

CHAPITRE IV: Comportement mécanique des polymères

- 1 Introduction
- 2 Comportement aux contraintes mécaniques
- 3 Les conditions et les paramètres influant sur les polymères
- 4 Effet de la température
- 5 Passage de comportement et relaxation α de transition vitreuse
 - 5-1. Etat vitreux
 - 5-2. Zone de transition
 - 5-3. Zone caoutchoutique
 - 5-4. Zone fluide
- 6 Comportement plastique des polymères
- 7 Conclusion

Questions d'évaluation

Réponses

Introduction générale

Sous le nom générique de polymère ou de matière plastique, on désigne une vaste gamme de matériaux extraits artificiellement de substances organiques et qui présentent la propriété de pouvoir être formés par échauffement. Caractéristiques communes des matières plastiques : Ils sont appelés plastiques, car à un certaine étape ils sont plastiques 30 à 40% de la production via le Génie Civil Il existe des polymères naturels et de synthèse.

Les polymères sont des molécules géantes contenant plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines ou centaines de milliers d'atomes, jusque dans les années cinquante, l'analyse chimique s'intéressait surtout aux molécules contenant au maximum quelques centaines d'atomes, les propriétés particulières de ces macromolécules sont une conséquence de leur gigantisme qui permet notamment des interactions intra ou intermoléculaires beaucoup plus importantes que dans le cas des molécules plus petites (interactions de Van der Waals...), il existe une grande variété de macromolécules naturelles (exemple : ADN, soie,cellulose...),et d'autre variété est synthétiques(exemple : polystyrène, polyéthylène...).

Les composites ont donc attiré une attention de plus en plus grande en raison de leur faible coût, leur densité peu élevée, leur biodégradabilité et leur disponibilité leur facilité de mise en œuvre, leur haut module spécifique, et leur capacité à être recyclé, etc. Ces avantages présentent de l'intérêt pour des applications dans divers domaines comme par exemple la vie quotidienne (mobilier, plancher, pots...), l'industrie automobile, qui exigent des matériaux légers à haute performance, des possibilités de recyclage, le minimum d'impact sur l'environnement, et une réduction du coût de la matière.

Les performances mécaniques élevées, les caractéristiques spécifiques élevées...etc sont autant d'avantages connus des matériaux composites utilisant des fibres traditionnelles (verre). Toutefois l'avènement de nouvelles exigences en matière de respect de l'environnement et de la santé publique constituent à la fois des impératifs à respecter et une contrainte à considérer, désormais lors de la mise en œuvre de tout produit y compris les matériaux composites.

Dans ce travail, le contenu du module matériaux II permet d'améliorer la qualité de la matière face à une certaine utilisation (légèreté, rigidité à un effort, etc.) explique l'utilisation croissante des matériaux polymères et composites dans différents secteurs industriels. Néanmoins, la description fine des composites reste complexe du point de vue mécanique de par la non-homogénéité du matériau.

Ce cours est divisé en quatre chapitres, le chapitre I concerne les matériaux polymères et composites, le chapitre II parle sur les réactions de synthèse des macromolécules, tant dis que le chapitre III est destiné vers l'étude de la structure interne des polymères, enfin le chapitre VI entame le comportement mécanique des polymères.

Chapitre I :

Matériaux polymères et composites

Objectifs de ce chapitre

- Savoir à partir desquelles les polymères sont fabriqués.
- Connaître les phases amorphe et cristalline des polymères
- Comparaison entre les polymères et les composites
- Et enfin étudier la microstructure des polymères

Dans ce chapitre

- 8 Introduction
- 9 Production des matériaux
- 10 Synthèse des polymères
- 11 Elaboration d'un matériau composite
- 12 Morphologie semi-cristalline des polymères
- 13 Les phases amorphes dans les polymères semi-cristallins
- 14 Conclusion

Questions d'évaluation

1. Introduction

Les matériaux polymères et composites sont inclus dans la science des matériaux, y compris les métaux et céramiques. Les étapes de mise en forme, mise en œuvre, leurs analyses et contrôle, leurs caractéristiques se trouvent dans tous les domaines universitaire et industriel.

2. Production des matériaux

Afin d'élaborer un matériau il faudra tout d'abord générer des idées ensuite les développer pour arriver à sélectionner certains réactifs, par la suite il faudra le lancer et créer une équipe de travail pour la production finale.

Par conséquent, les méthodes de conception viennent renforcer le travail de l'ingénieur en lui proposant des outils adaptés à son problème.

3. Synthèse des polymères

Le pétrole est la matière première pour la fabrication des polymères, où des réactions chimiques sont intégrées et d'autres procédés chimiques sont utilisés pour obtenir des polymères synthétiques. Cela signifie que les polymères synthétiques sont fabriqués par l'homme, les plus connus sont les matières plastiques.

On appelle aussi synthèse la préparation d'une espèce chimique à partir d'autres espèces chimiques.

Les trois étapes de synthèse sont :

- La transformation des réactifs en produits ;
- Le traitement du milieu réactionnel ;
- L'identification des produits obtenus.

4. Elaboration d'un matériau composite

Un matériau composite est élaboré à partir de deux matériaux différents qui sont généralement hétérogène, le plus souvent constitués d'une matrice qui protège, assure le transfert de charge et disperse des renforts (fibres), tandis que les renforts supportent ces charges puisque leurs caractéristiques mécaniques sont élevés (module d'élasticité, résistance

mécanique...). Le but de cette association nous permet d'obtenir un nouveau matériau qui englobe plusieurs avantages et peut être appliqué dans différents domaines.

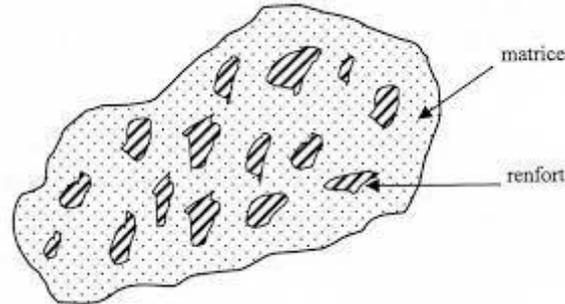


Figure I.1 : Constituants d'un matériau composite¹

Exemple d'élaboration d'un matériau composite² :

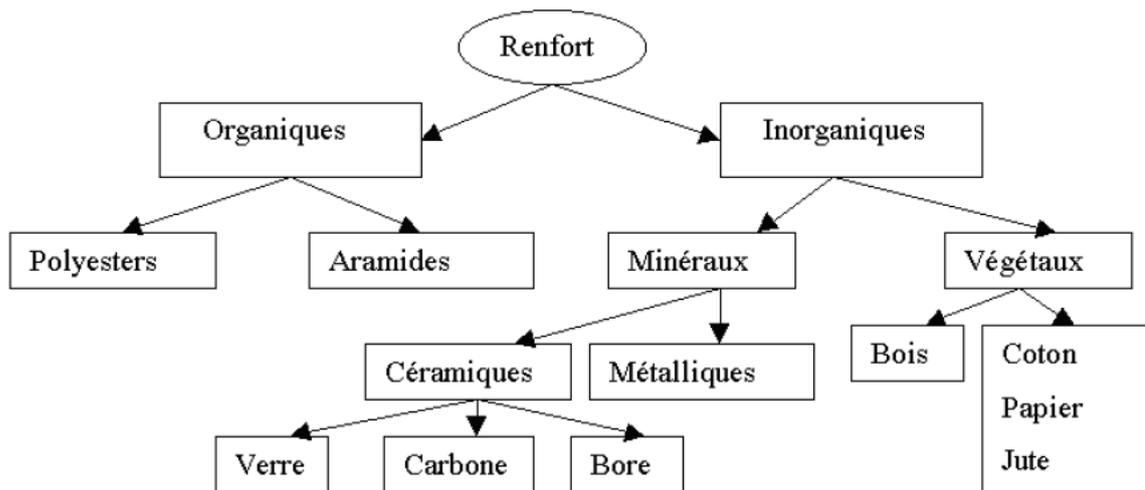


Figure I.2 : principaux matériaux de renforts¹

Les renforts peuvent être sous différentes formes : fibres constituées par plusieurs centaines voire milliers de filaments de diamètres variant de 5 à 15 μm , fils coupés, particules, billes, écailles, fibrilles, whiskers (monocristaux de 1 à 50 μm de diamètre et de 1 à 5 cm de longueur, en Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , BeO , SiC , graphite, fer)...

En générale, une matrice (plastique, métal, céramique ou leurs combinaisons) est une matière qui transfère les contraintes ou les efforts au renfort puisque elle est très rigide.

¹ Djebbloun Youcef, Etude de la rupture en MODE I d'ouverture des matériaux composites, Université de Biskra (2004).

² Pierre Jaquinet, Utilisation des matériaux composites, Edition Hermès, Paris, 1991.

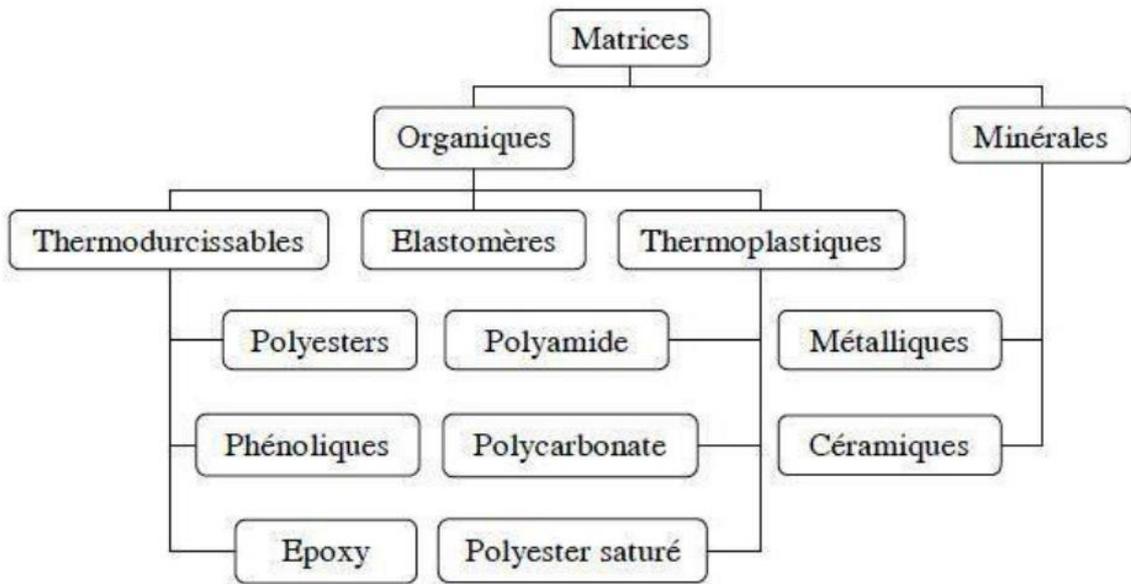


Figure I.3 : principaux matériaux utilisés comme matrice³

Il faut ajouter dans un matériau composite des charges qui peuvent être minérales (céramiques, métalliques), organiques (végétales ou synthétiques) dans l'intérêt d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice (résine). On peut citer les exemples suivants :

- Du noir de carbone sa principale utilisation est de servir comme pigment noir, comme barrière anti-UV et comme antioxydant ;
- Inclusion de particules de silice dans le but d'isoler la matrice (thermiquement, électriquement et acoustiquement), diminuer son retrait au moulage... ;
- Des poudres ou paillettes métalliques pour rendre la matrice conductrice de l'électricité et de la chaleur, pour améliorer sa résistance aux chocs ou à l'abrasion... ;
- Des argiles comme la montmorillonite et la kaolinite ajoutées dans les matrices thermoplastiques, pour améliorer leur résistance à la fissuration... ;

³ Daniel Gay, Matériaux Composites 4ème Edition, Hermès 2009.

L'objectif principale de l'incorporation de charges est l'amélioration des caractéristiques mécaniques de la matrice (résine). Ces charges peuvent être classées suivant leur forme géométrique en :

➤ **Charges renforçantes**

- Charges sphériques
- Charges non sphériques

➤ **Charges non renforçantes**

Les *charges non renforçantes* sont généralement minérales, leurs géométrie varient d'un *composite* à l'autre, elles ont l'avantage de diminuer le coût de la résine et elles permettent d'augmenter sa dureté.

Parmi ces classes on trouve :

- Charges de faible coût.
- Charges ignifugeantes.
- Charges conductrices et antistatiques

Les additifs se trouvent en faible quantité et interviennent comme :

- Lubrifiants et agents de démoulage,
- Pigments et colorants,
- Agents anti-retrait,
- Agents anti-ultraviolets

Les additifs sont utilisés afin d'avoir les effets suivants :

- Coloration des objets de polymères,
- Assouplissants pour les polymères potentiellement toxiques, ces molécules se placent entre les chaînes d'un polymère et diminue la rigidité du produit,
- Ignifugeant, à base de métaux lourds,
- Produits dégageant des gaz, ce qui permet la fabrication des mousses,

5. Morphologie semi-cristalline des polymères

La morphologie semi-cristalline des polymères se compose de deux phases différentes : la phase cristalline et la phase amorphe. Cette structure est représentée et interprétée par le modèle des micelles à franges (« fringed micelles »), dans lequel les zones cristallines sont représentées par des chaînes ordonnées où ils sont alignées parallèlement les unes aux autres. Dans ce modèle, la taille des zones cristallines, ou celle des micelles, est estimée à 5-50 nm. Nous savons que le terme macromolécule désigne une longueur plus grande d'une chaîne, donc elle permet d'être orienter au hasard et traverse d'autre phases moins ordonnées.

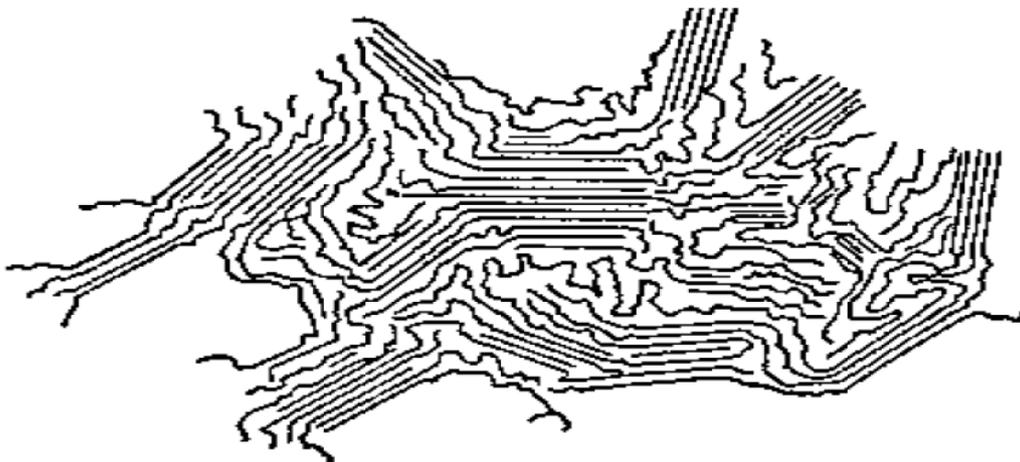


Figure I.4 : Modèle à micelles frangées⁴

Les lamelles cristallines, ayant typiquement une épaisseur d'environ 10 nanomètres, ont généralement tendance à s'empiler lors de la cristallisation pour former des paquets lamellaires, ou fibrilles. Ainsi, une chaîne de polymère peut participer à plusieurs lamelles. Les sphérolites sont décrits dans le cadre de ce modèle par un arrangement radial des fibres. Les zones amorphes vont se retrouver entre les sphérolites de même que dans les régions inter-lamellaires et inter-fibrillaires. Les propriétés relatives à ces différentes régions seront abordées plus loin.

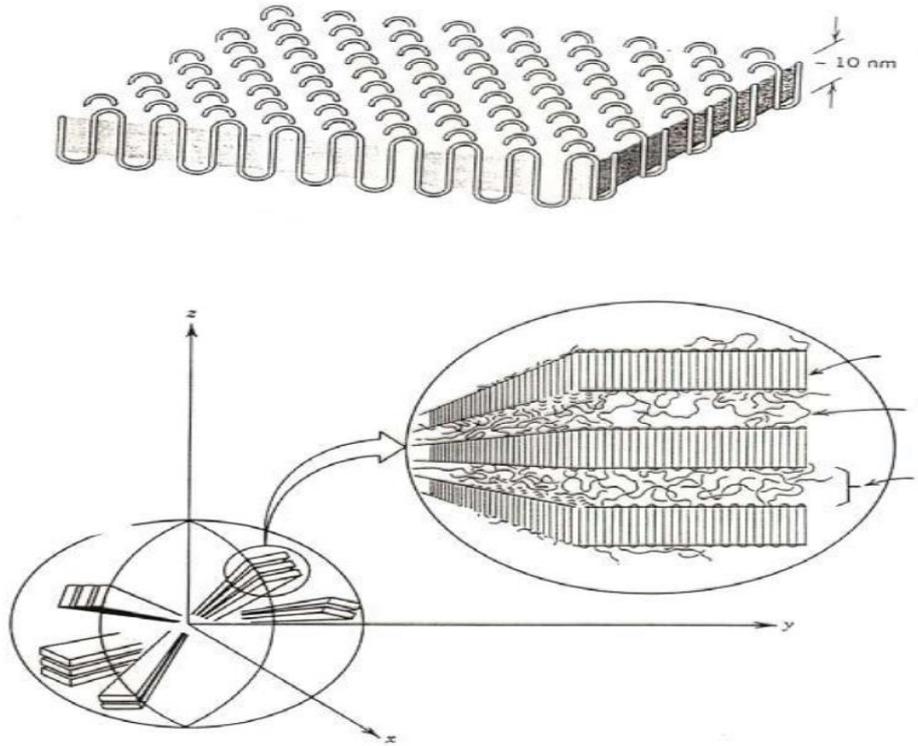


Figure I.5 : Schéma représentant: la structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs de chaîne polymère, empilement des lamelles cristallines et une vue globale du sphérolite⁵

6. Les phases amorphes dans les polymères semi-cristallins

Un polymère amorphe est caractérisé par une température de transition vitreuse T_g au-delà de laquelle les chaînes deviennent mobiles. Comme nous l'avons définie dans les paragraphes ci-dessus, dans les polymères semi-cristallins les phases cristalline et amorphe coexistent de façon intime. Il est important de noter que lorsque le polymère à chaînes semi-rigides passe de l'état amorphe à l'état semi-cristallin, la T_g devient supérieure à sa valeur de départ avant la cristallisation.

⁵ Jonas, A.M.; Russell, T.P.; Yoon, Do Y.; *Macromolecules*, 28, 1995, p. 8491

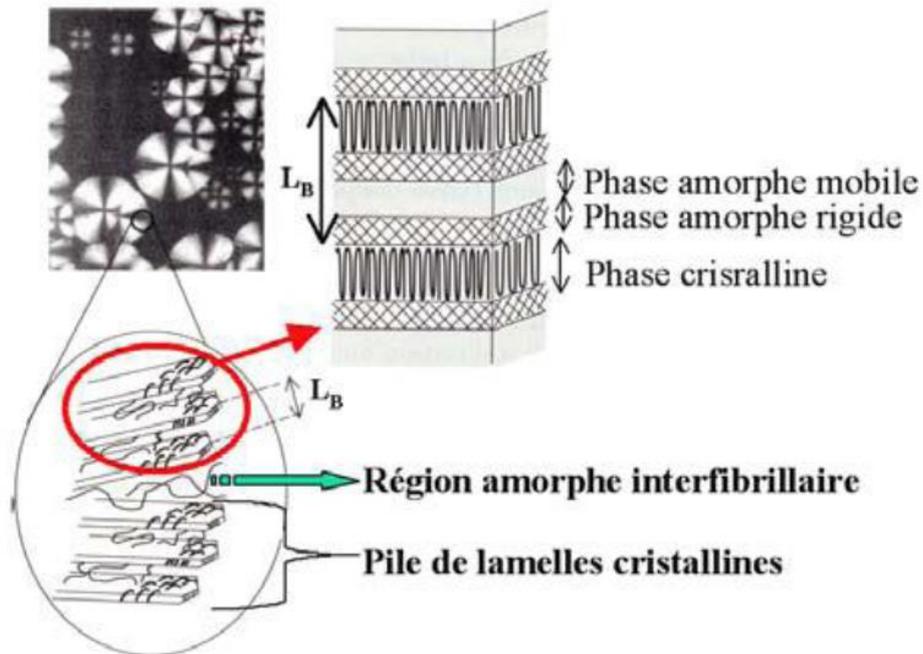


Figure I.6 : Représentation des différentes phases amorphes caractéristiques de la structure semi-cristalline⁶

sphérolitique.

La relaxation- α (relaxation totale des contraintes) des différentes phases amorphes présentes dans la structure semi-cristalline, l'étude des mélanges miscibles de polymères semi-cristallins/amorphes pourrait s'avérer bien utile. En effet, selon le modèle de Keith et Padden, la cristallisation d'un mélange binaire miscible d'un polymère amorphe et d'un polymère semi-cristallin implique la séparation de phase liquide-solide suite à l'éjection du composant amorphe des cristaux. En fonction de la séparation à distance on peut distinguer différents types de morphologies. Pour des valeurs croissantes de cette distance, le polymère amorphe va ségréguer dans les trois régions amorphes déjà prédéfinies : inter-lamellaires, interfibrillaires et inter- sphérolitiques.

⁶ J.U. Sommer and G. Reiter, Polymer Crystallization – Observations Concepts and Interpretations, Chapter 14, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NewYork, Barcelona, HongKong, London, Milan Paris, Singapore, Tokyo, 2002.

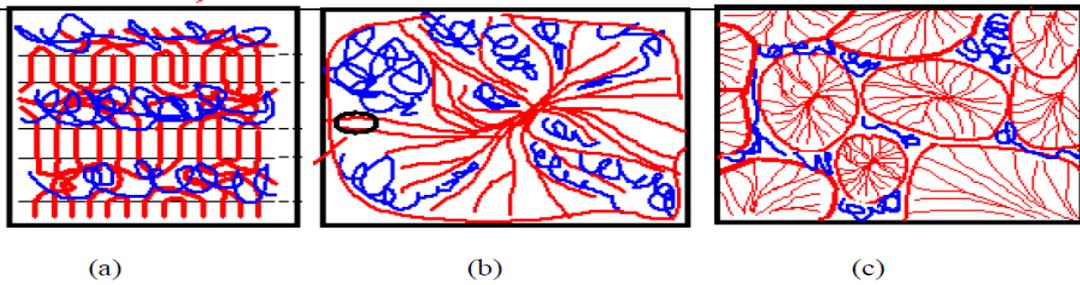


Figure I.5 : Modes de ségrégation du composant amorphe (lignes bleus) dans un mélange binaire d'un polymère semi-cristallin avec un polymère amorphe. Ségrégation inter-lamellaire (a), inter-fibrillaire (b) et inter-sphérolitique (c)⁷

7. Conclusion

Le premier chapitre est focalisé sur l'issue des matériaux polymères et l'intérêt avantageux d'élaborer un matériau composite. Dans la première partie, nous avons montré que les matériaux polymères sont composés de phases amorphe et cristalline c'est pour cela que nous les avons appelés des polymères semi-cristallin, tandis que les matériaux composites sont assemblés par deux matériaux différents (matrice et renfort) d'où l'avantage ce retire de chacun. Dans l'étude microscopique des polymères les longues chaînes se disposent au hasard et traversent d'autres phases moins ordonnées. La mesure de la température de transition vitreuse qui caractérise plusieurs relaxations (la relaxation- α) qui signifie le commencement de l'immobilité des chaînes est très importante pour chaque polymère. Nous avons défini aussi de nouveaux termes utilisés dans les mélanges de polymères semi-cristallins comme : inter-lamellaire, inter-fibrillaire et inter-sphérolitique qui nous conduisent à distinguer entre plusieurs types de morphologies.

⁷ Keith, H. D.; Padden, F. J.; Polymer, 27, 1986, p. 1463.

Q1. Définir brièvement la conception des matériaux.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Q2. Est-ce que les matériaux synthétique sont créés par l'homme, pourquoi ? Expliquer.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Q3. Donner la définition d'un matériau composite en citant ses constituants. Quel est le rôle de chaque constituant ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....
.....

Q4. Citer la nature chimique d'une matrice et d'un renfort.

.....
.....
.....

Q5. Dans quel but on ajoute des charges et additifs dans un composite et quelle est la différence entre les deux ajouts?

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Q6. Quel est la morphologie des polymères en citant les phases qui coexistent ?

.....
.....
.....

Q7. Que peut être une micelle dans un polymère, figurer correctement son schéma?

.....
.....
.....
.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

...

R1. Afin d'élaborer un matériau il faudra tout d'abord générer des idées ensuite les développer pour arriver à sélectionner certains produits, par la suite il faudra le lancer et créer une équipe de travail pour la production finale. Les méthodes de conception viennent renforcer le travail de l'ingénieur en lui proposant des outils adaptés à son problème.

R2. Oui, les polymères synthétiques sont fabriqués par l'homme car ils ne sont naturels, les plus connus sont les matières plastiques. Les matériaux synthétiques dans notre cours sont les matières plastiques, issus des polymères.

R3. Un matériau composite est peut être défini comme l'assemblage de plusieurs matériaux de natures différentes. Les composites sont généralement constitués d'une matrice dans laquelle nous dispersons des renforts organique ou inorganique. La matrice maintient les renforts et assure les transferts de charge, tandis que les renforts apportent principalement leurs caractéristiques mécaniques élevées (modules et limites d'élasticité, résistance mécanique...).

R4. La nature chimique de la matrice est organique puisque nous traitons dans notre cours les polymères tandis que la nature chimique du renfort peut être organique ou inorganique.

R5. Les charges qui peuvent être minérales (céramiques, métalliques), organiques (végétales ou synthétiques) sont utilisées afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice (résine). On peut citer :

- Du noir de carbone dont sa principale utilisation est de servir comme pigment noir, comme barrière anti-UV et comme antioxydant ;
- Inclusion de particules de silice dans le but d'isoler la matrice (thermiquement, électriquement et acoustiquement), diminuer son retrait au moulage... ;
- Des poudres ou paillettes métalliques pour rendre la matrice conductrice de l'électricité et de la chaleur, pour améliorer sa résistance aux chocs ou à l'abrasion... ;
- Des argiles comme la montmorillonite et la kaolinite ajoutées dans les matrices thermoplastiques, pour améliorer leur résistance à la fissuration... ;

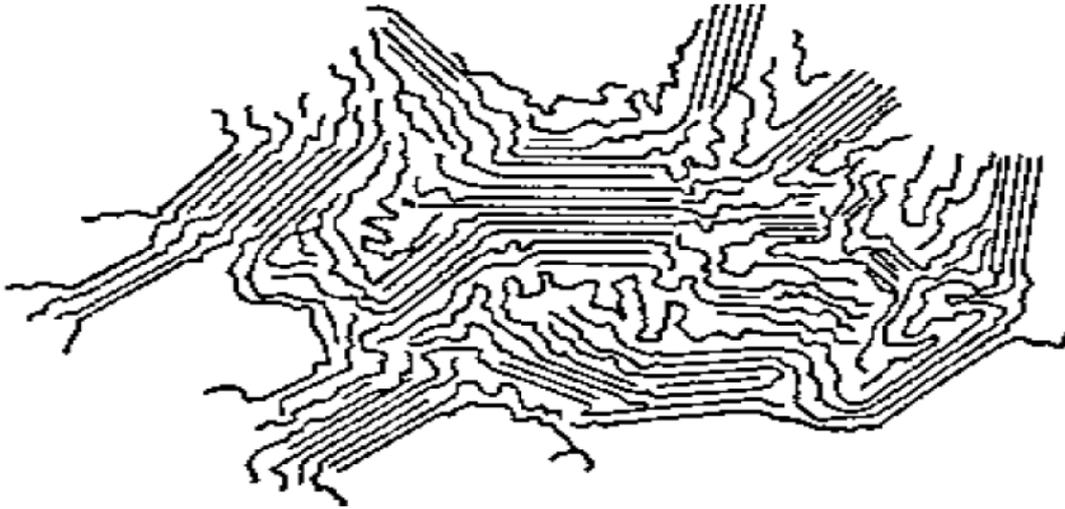
Les additifs sont utilisés afin d'avoir les effets suivants :

- Coloration des objets de polymères,
- Assouplissants pour les polymères potentiellement toxiques, ces molécules se placent entre les chaînes d'un polymère et diminue la rigidité du produit,

- Ignifugeant, à base de métaux lourds,
- Produits dégageant des gaz, ce qui permet la fabrication des mousses,

R6. La morphologie semi-cristalline des polymères implique la coexistence de deux phases : une phase cristalline et une autre phase amorphe.

R7. Une micelle dans les polymères est un assemblage entre une phase lamellaire (cristalline) et une phase amorphe. Le schéma qui représente cet assemblage est le suivant :



Modèle de micelles frangées.

R8. Un polymère amorphe est caractérisé par sa température de transition vitreuse T_g au-delà de laquelle les chaînes deviennent mobiles. Dans les polymères semi-cristallins les phases cristalline et amorphe coexistent de façon intime. Il est important de noter que lorsque le polymère à chaînes semi-rigides passe de l'état amorphe à l'état semi-cristallin, la T_g devient supérieure à sa valeur de départ avant la cristallisation. Cela a été attribué aux contraintes mécaniques imposées par les cristaux sur les régions amorphes adjacentes.

R9 : L'étude des mélanges miscibles de polymères semi-cristallin/amorphe pourrait s'avérer bien utile. En effet, selon le modèle de Keith et Padden, la cristallisation d'un mélange binaire miscible d'un polymère amorphe et d'un polymère semi-cristallin implique la séparation de phase liquide-solide suite à l'éjection du composant amorphe des cristaux. En fonction de la distance de ségrégation caractéristique on peut distinguer différents types de morphologies.

Chapitre II

Les réactions de synthèse des macromolécules

● Objectifs de ce chapitre

- Savoir et maîtriser les différents types d'amorceurs qui existe pour chaque réaction de synthèse
- Choisir pour chaque réaction de polymérisation le polymère utilisé
- Résoudre les problèmes de synthèse pour une polymérisation idéale
- Et enfin intégrés et améliorés par des catalyseurs récents et efficaces

● Dans ce chapitre

15 Polymérisation en chaîne

1-5. Polymérisation radicalaire

1-6. Polymérisation anionique

1-7. Polymérisation cationique

1-8. Polymérisation avec Ziegler-Natta

16 Réaction de polycondensation

17 Conclusion

● Questions d'évaluation

Dans la synthèse des polymères il existe deux types de réaction chimique, selon la nature chimique des monomères qui existe :

-Les réactions de polymérisation en chaîne

-Les réactions de polycondensation

1. Polymérisation en chaîne

Les monomères les plus utilisés comportent les groupes suivants :

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ (**vinyle**), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (**allyle**), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ (**acrylique**).

La différence qui existe entre la polymérisation en chaîne et la polycondensation est la formation de centres actifs. Leur réactivité se situe sur le carbone qui porte la double liaison. Dans cette polymérisation les monomères sont attachés les uns aux autres par ouverture du double liaison, et la croissance du polymère s'effectue essentiellement par ces additions successives.

La polymérisation en chaîne regroupe la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Cette dernière peut être anionique, cationique ou ionique coordonnée. La polymérisation ionique coordonnée se fait en présence de catalyseurs de type Ziegler et Natta (prix Nobel partagé de chimie 1963) à base d'halogénures de métaux de transition. Elle permet l'obtention de polymères de très hautes masses molaires. En générale la polymérisation en chaîne comporte trois étapes essentielles :

- **étape d'amorçage** l'amorceur provoque le monomère d'ouvrir son doublet;
- **étape de propagation** dans cette étape une molécule de monomère réagit sur un centre actif, par addition, en créant un nouveau centre actif, qui permet la croissance de la chaîne.
- **étape de terminaison** les centres actifs sont détruits.

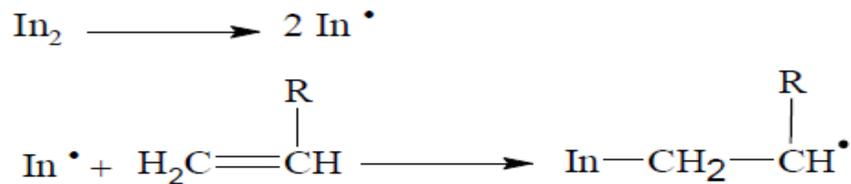
1.1. Polymérisation radicalaire

Dans ce cas les centres actifs sont des radicaux libres qui peuvent se former selon divers processus :

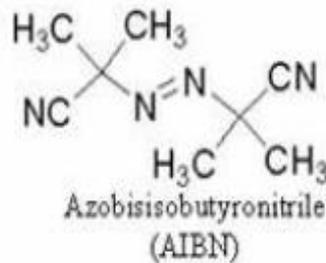
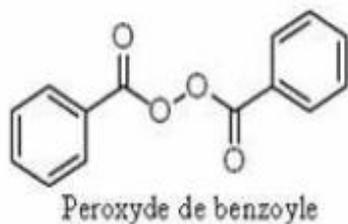
- par choc de deux monomères différents,
- sous l'effet des radiations lumineuses ($h\nu$ sur le monomère),
- à partir d'une substance instable (In_2) libérant des radicaux (In^\bullet) qui, par liaison sur une molécule de monomère, donne naissance à une molécule active.

Ce type de polymérisation est le plus souvent utilisé dans l'industrie à cause de la disponibilité des monomères vinyliques et la facilité de leurs mise en œuvre, surtout par rapport à la polymérisation ionique.

Amorçage :



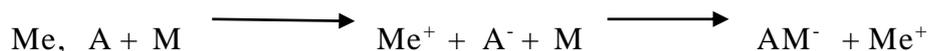
L'amorçage dans la polymérisation radicalaire se fait par rupture homolytique d'une liaison (-O-O- dans les peroxydes par exemple).



Les polymères obtenus par polymérisation ionique ont des caractéristiques plus contrôlées que celle des polymères obtenus lors des polymérisations radicalaires. Les réactions de polymérisation ioniques sont plus rapides du fait du nombre important de centres actifs.

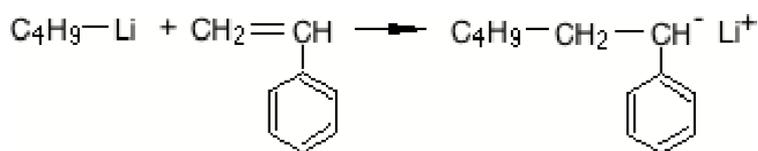
1.2. Polymérisation anionique :

Les monomères concernés par la polymérisation anionique sont : le styrène, l'acrylonitrile, vinylpyridine...). La polymérisation anionique est une réaction en chaîne impliquant un anion comme espèce active qui est le plus souvent associé à un ion métallique (Me). L'amorceur (A) transforme le mono- mère (M) en anion où la charge négative est prédominante selon la réaction :

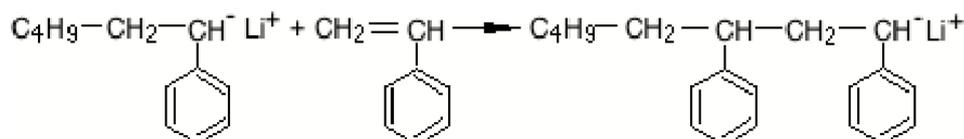


Parmi les amorceurs les plus utilisés en polymérisation anionique, on peut citer le n-butyle lithium, le benzyle sodium, le benzyle lithium, l'anion radical naphthalène sodium, le ter-butanolate de potassium, l'amidure de sodium, etc. Par exemple, l'amorçage de la polymérisation du styrène a été provoqué par butyle lithium dans l'hexane selon la réaction suivante :

Amorçage :



Propagation



L'inconvénient de la polymérisation anionique est la sensibilité des centres actifs aux impuretés électrophiles présentes dans le milieu réactionnel comme : l'eau, les alcools ou encore l'oxygène ou le dioxyde de carbone. La polymérisation anionique s'arrête lorsque le monomère est épuisé, le centre actif peut être main- tenu tout le long de la réaction et la polymérisation peut redémarrer par addition d'une nouvelle quantité de monomère, c'est-à-dire, il n'y a ni réaction de transfert, ni réaction de terminaison.

1.3. Polymérisation cationique :

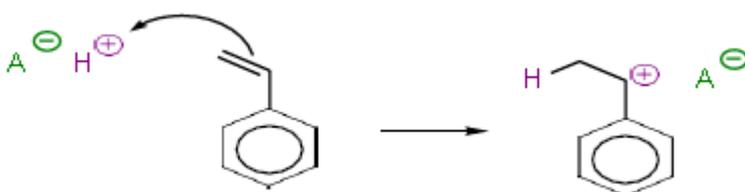
La polymérisation cationique comporte trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. On peut la provoquer par des monomères vinyliques et hétérocycliques.

Les amorceurs appartiennent aux familles suivantes.

- **Acides protoniques AH**

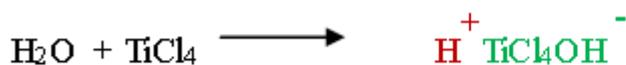
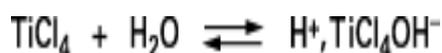
Ces acides sont de bons amorceurs de la polymérisation cationique des monomères vinyliques ou hétérocycliques, les plus utilisés sont les acides minéraux forts tels que : l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'acide perchlorique (HClO₄), l'acide phosphorique (H₃PO₄), l'acide trifluorométhane sulfonique, l'acide trifluorométhane sulfonique (acide triflique : CF₃SO₃H), l'acide trifluoroacétique (CF₃COOH) et l'acide fluorosulfonique (FSO₃H)... L'amorçage a lieu par protonation du monomère.

- Ex :

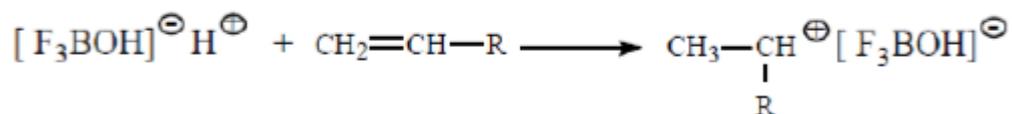


- **Acides de Lewis (TiCl₄, SnCl₄, AlCl₃, BF₃)**

Il s'agit de composés dont le caractère acide est dû à une lacune électronique de l'atome central. Ils peuvent éventuellement agir seuls (amorçage direct) mais, le plus souvent et, en fait, dans toutes les polymérisations industrielles, ils le font par association avec un tiers composant, dit coamorceur, dont l'exemple le plus classique est l'eau :

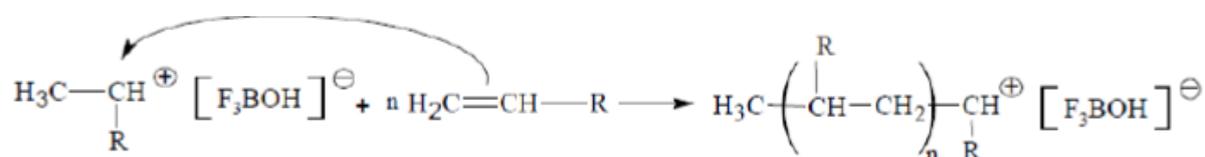


- acides de Lewis (AlCl₃, BF₃, SnCl₄...) en présence d'un cocatalyseur (alcool, eau...) pour les monomères vinyliques :



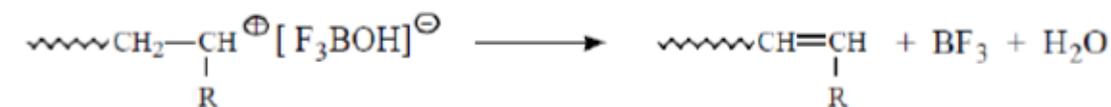
Propagation

Elle se fait par action d'une molécule de monomère activée, sur une autre, et formation d'une nouvelle molécule activée.

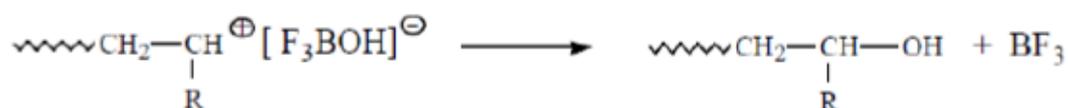


Terminaison

Elle se fait par perte d'un proton en $\square\square$ du carbocation, ou par capture d'un anion :



ou



Un exemple typique d'une telle polymérisation est la préparation du polyisobutène à partir de l'isobutène : Le polyisobutène permet de fabriquer les adhésifs.



1.4. Polymérisation avec Ziegler-Natta :

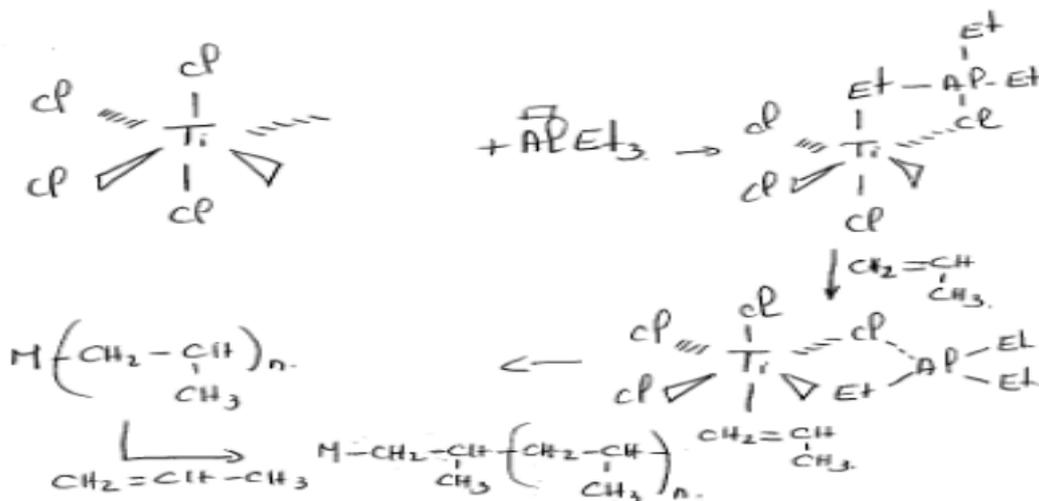
Ce type de synthèse est basé sur des amorceurs dites catalyseurs des métaux de transition des groupes IV à VIII, comme le titane, le vanadium, le chrome. Leurs obtention se fait par réaction entre ces métaux de transition avec des hydrures ou des dérivés organiques des métaux des groupes I à III comme l'aluminium. Un exemple de ce catalyseur résulte de la réaction entre $TiCl_4$ et $Al(C_2H_5)_2Cl$. Le PEHD est obtenue par ce type de polymérisation,

Les systèmes Ziegler résultent du mélange dans un solvant inerte (hexane, heptane, toluène, essence,...) :

- d'un **catalyseur** : choisi parmi les dérivés de métaux de transition (halogénure, alcoolate par exemple) appartenant aux groupes 4 à 8 de la classification périodique ;
- d'un **cocatalyseur** : il s'agit d'un hydrure ou d'un dérivé alkylé d'un élément électropositif choisi dans les colonnes 1, 2 ou 13 de la classification périodique.

Exemple :

Il y a formation de complexes avec les halogénures de métaux de transition ($TiCl_4$), L'avantage de ce type de polymérisation est d'obtenir des chaînes régulières (peu de ramification, chaînes de longueurs voisines).



* Quand on utilise la synthèse par voie radicalaire sur des monomères vinyliques tel que le PE (polyéthylène), on aura de nombreuses ramifications, la structure de ce polymère est amorphe et le produit final comporte une faible densité, qui nous conduit au PEbd.

* Quand on utilise la synthèse par voie de Ziegler-Natta la chaîne est linéaire avec un taux de cristallinité élevé (88%). La densité du polymère sera alors élevée "PEhd".

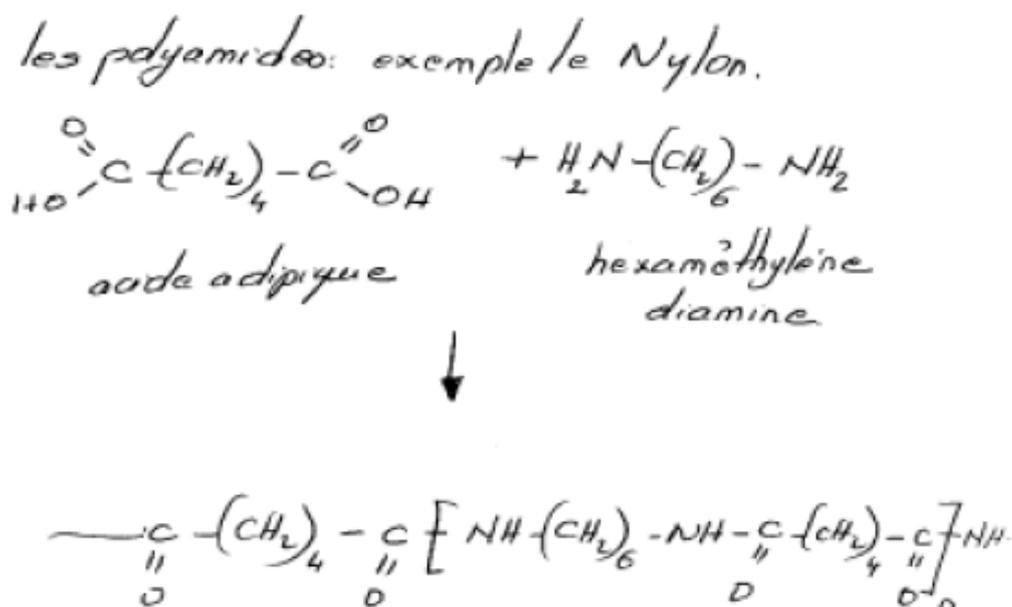
1.5.Réaction de polycondensation

Les réactions de polycondensation se distinguent des réactions de polyaddition par le départ d'un sous produit qui, le plus souvent est une petite molécule : H₂O, HX, NH₃, et par une succession de réactions entre des molécules croissant progressivement.

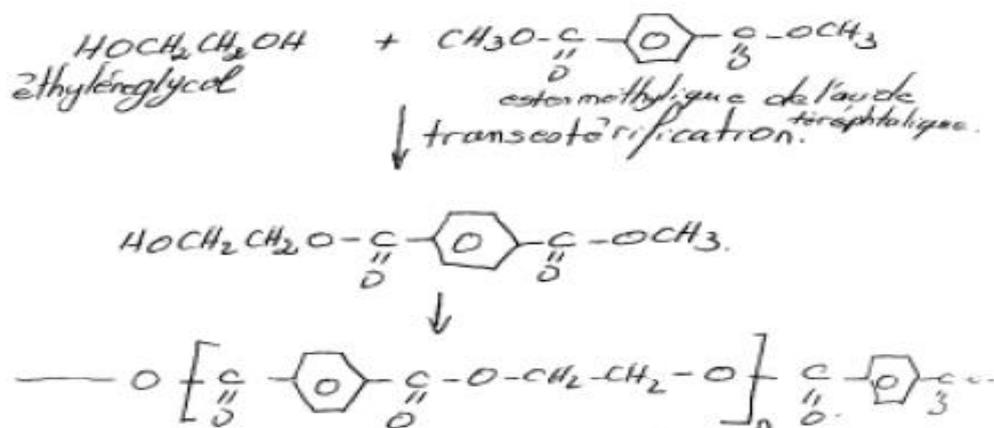
Dans les réactions de polycondensation avec deux monomères identiques. La molécule (notée : A—B) possède deux groupements fonctionnels antagonistes et suffisamment éloignés l'un de l'autre, pour éviter une réaction de cyclisation.

Exemple :

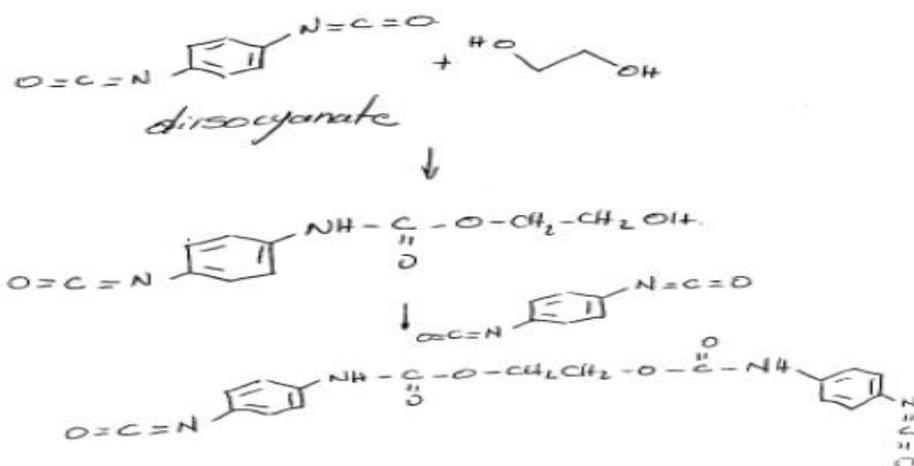
- Les polyamides :



- Les polyamides :



- Les polyuréthanes :



1.5. Conclusion

La synthèse des matériaux polymères a connue plusieurs étapes et procédés de fabrication, les chercheurs ne suffisent pas de synthétiser les polymères par des procédés initiaux mais ils ont intégrés et améliorés par des catalyseurs récents et efficaces. La technologie de savoir met en évidence la croissante d'esprit scientifique qui n'arrive pas à fournir de nouvelles recherches.

Q1. Les monomères les plus utilisés dans la polymérisation en chaîne comportent quels groupes, donner leurs formule?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Q2. Quels sont les centres actifs dans la polymérisation radicalaire et quel est le centre actif le plus utilisé dans cette synthèse ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Q3. Donner la synthèse de la polymérisation par addition (radicalaire) d'un monomère vinylique $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})$ en citant les trois étapes du mécanisme réactionnel ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Q5. Effectuer la polymérisation anionique d'oxyde d'éthylène amorcée par du sel de potassium ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Q6. Quels sont les amorceurs de la polymérisation cationique en donnant les étapes de synthèse de l'isobutène?

R1. Les monomères les plus utilisés comportent des doubles liaisons dans leurs formules chimiques:

$\text{CH}_2=\text{CH}$ - (vinyle), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (allyle), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ (acrylique).

R2. Les centres actifs créés dans la polymérisation en chaîne sont des radicaux libres qui peuvent se former selon divers processus :

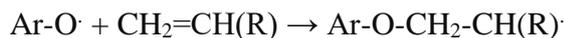
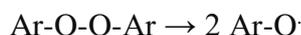
- par choc de deux monomères différents,
- sous l'effet des radiations lumineuses ($h\nu$ sur le monomère,
- à partir d'une substance instable (In_2) libérant des radicaux ($\text{In}\cdot$) qui, par liaison sur une molécule de monomère, donne naissance à une molécule active.

Le centre actif le plus utilisé dans cette synthèse est à partir d'une substance instable (In_2) libérant des radicaux ($\text{In}\cdot$) qui, par action sur une molécule de monomère, donne naissance à une molécule active.

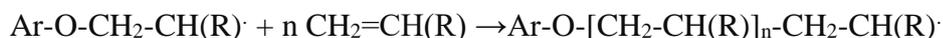
R3. Il y a ici simple addition d'unités monomériques les unes aux autres. Le monomère contient une double liaison $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})$ qui se saturera lors de la réaction d'addition. Un des mécanismes possibles est la **polymérisation radicalaire** initiée par la formation de radicaux libres (groupes possédant un ou plusieurs électrons non appariés) à partir d'un initiateur ou amorceur.

Si l'amorceur est le peroxyde de benzoyle, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_5$ (que nous schématiserons par $\text{Ar}-\text{O}-\text{O}-\text{Ar}$), les trois étapes de la polymérisation sont :

- l'initiation ou **amorçage** de la réaction où il y a formation des radicaux libres par rupture de la molécule de l'amorticeur par la chaleur ou l'exposition à la lumière, et attaque de la première molécule du monomère.

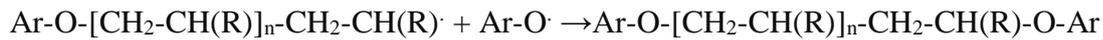


- la **propagation** qui consiste en la croissance progressif de la chaîne par attaque des radicaux libres $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})\cdot$ sur d'autres unités monomériques.

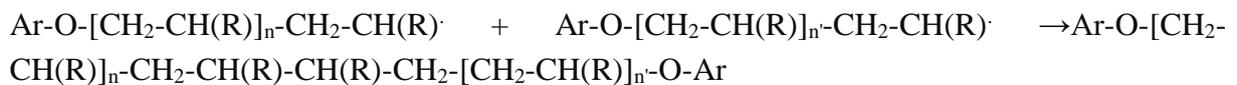


- la **terminaison** des chaînes peut survenir par recombinaison entre deux radicaux libres, soit $R-O\cdot$ et une chaîne en croissance $R-O-[CH_2-CH(R)]_n-CH_2-CH(R)\cdot$, soit entre deux chaînes en croissance. Elle peut aussi se produire par dismutation entre deux chaînes en croissance, auquel cas l'une des deux chaînes devient saturée et l'autre se termine par un groupe vinyloxy.

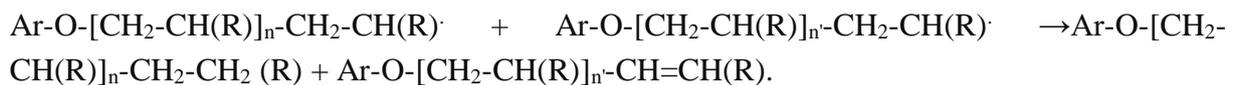
couplage radicalaire :



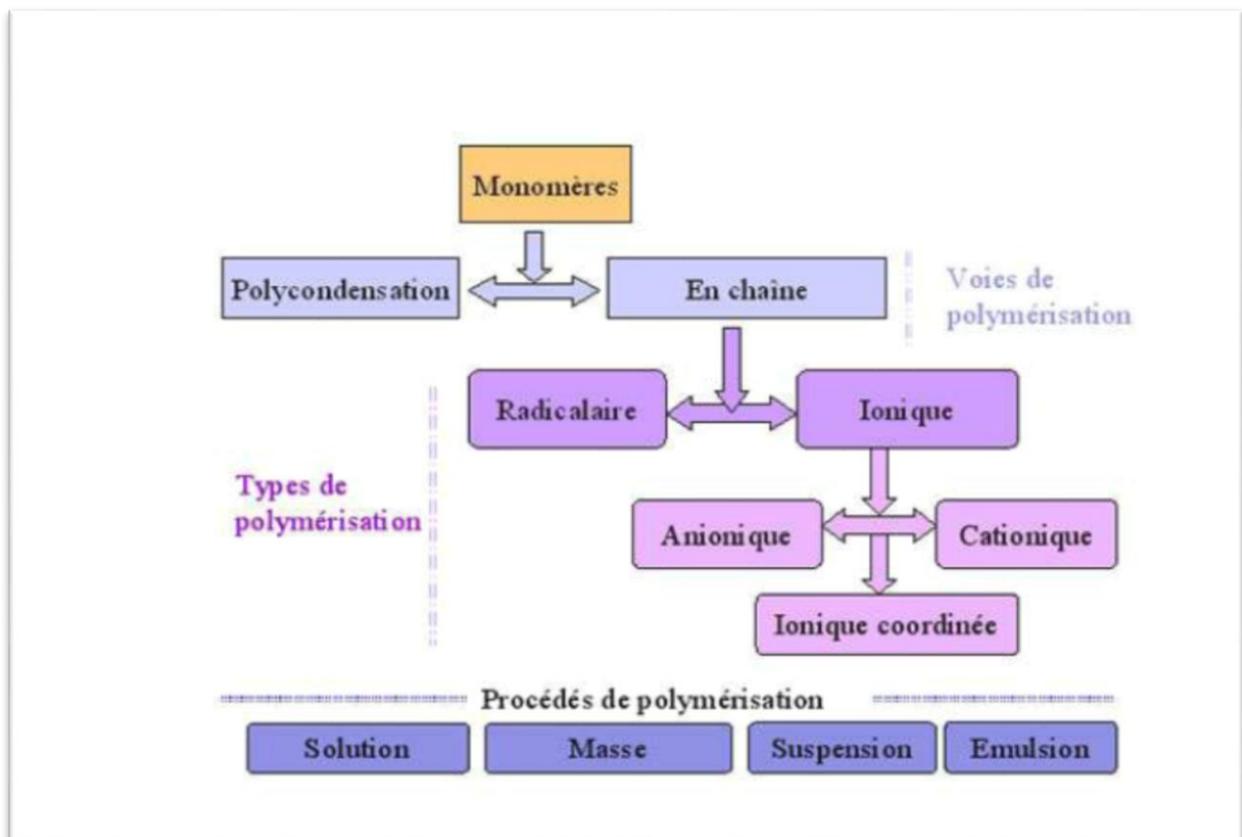
ou



dismutation ou disproportionnement :

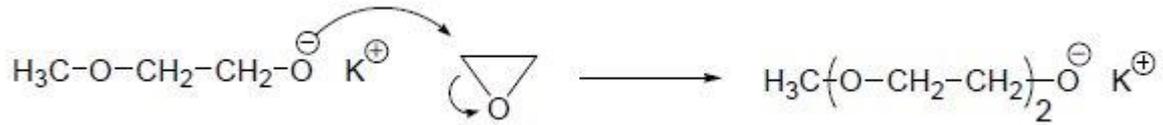


R4.

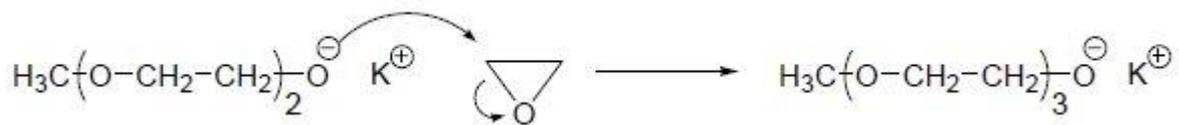


R5. Réaction de polymérisation

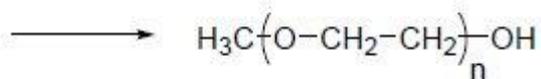
Amorçage par le sel de potassium du 2-méthoxy éthanol:



Les étapes de propagation se font par ouvertures successives des molécules d'oxyde d'éthylène.



La neutralisation en fin de réaction conduit à une fonction hydroxyle en fin de chaîne:



R6. Les différents amorceurs de la polymérisation cationique sont :

Amorçage par les acides de Bronsted :

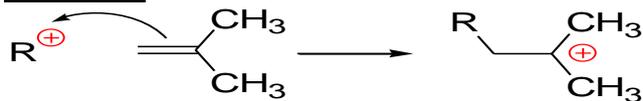
Acides forts solubles en milieu organique :

acide sulfurique	H_2SO_4
acide perchlorique	HClO_4
acide trifluorométhanesulfonique	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
acide trifluoroacétique	CF_3COOH

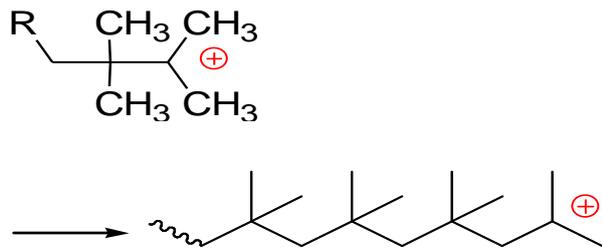
Amorçage par les acides de Lewis : BF_3 BCl_3 AlCl_3 TiCl_4 SnCl_4

Comportent une lacune électronique sur le métal (accepteur de doublet électronique).

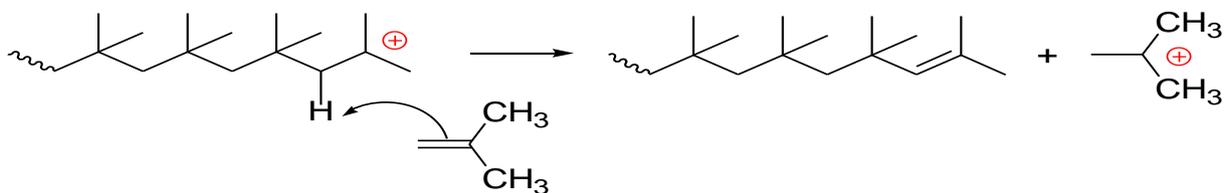
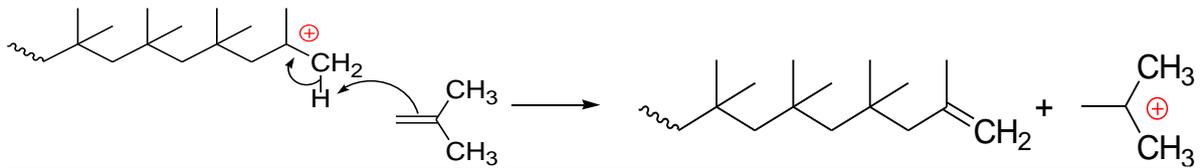
Amorçage



Propagation



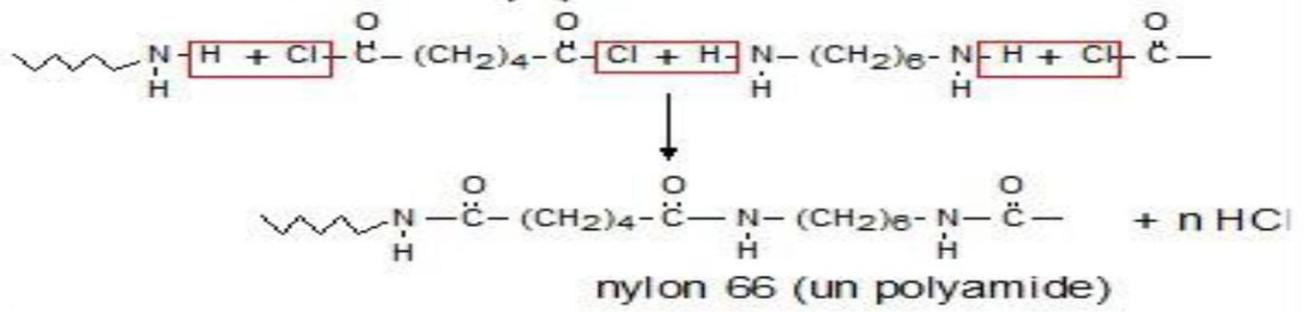
Transfert au monomère



R7. Ce type de synthèse est basé sur des amorceurs dites catalyseurs des métaux de transition des groupes IV à VIII, comme le titane, le vanadium, le chrome. Leurs obtention se fait par réaction entre ces métaux de transition avec des hydrures ou des dérivés organiques des métaux des groupes I à III comme l'aluminium. Un exemple de ce catalyseur résulte de la réaction entre TiCl_4 et $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Le PEHD est obtenue par ce type de polymérisation,

R8. Les réactions de polycondensation se distinguent des réactions de polyaddition par le départ d'un sous produit qui, le plus souvent est une petite molécule : H_2O , HX , NH_3 , et par une succession de réactions entre des molécules croissant progressivement. Dans les réactions de polycondensation avec deux monomères identiques. La molécule (notée : A—B) possède deux groupements fonctionnels antagonistes et suffisamment éloignés l'un de l'autre, pour éviter une réaction de cyclisation. L'exemple d'une synthèse de polycondensation est donné ci-dessus :

chlorure de
l'acide adipique 1,6-diaminohexane



Chapitre III

Etude de la structure interne des polymères

Objectifs de ce chapitre

- Connaître les différents types de macromolécules
- Savoir les enchainements des unités constitutives dans un polymère
- Capable de faire une différence entre les différents états de macromolécule
- Et enfin étudier la morphologie amorphe et semi cristalline d'un polymère.

Dans ce chapitre

18 Introduction

19 Etude de la structure interne des molécules de polymères

- a. La liaison entre molécules
- b. Différent modèles de chaînes macromoléculaire
- c. Enchainement des monomères

i. Cas des homopolymères

ii. Cas des copolymères

20 Etat vitreux (amorphe)

- a. Macromolécules linéaire
- b. Polymères tridimensionnel (réticulés)

21 Etat cristallin

22 Comportement semi-cristallin des polymères

23 Conclusion

Le terme de structure interne d'un polymère peut être introduit dans la science des matériaux. L'étude de la structure des polymères comprend la morphologie interne de leurs molécules, leurs états amorphe et cristallin et aussi le comportement de leurs unités constitutif (monomères) dans le cas des homopolymères et copolymères.

1. Etude de la structure interne des molécules de polymères

1.1. La liaison entre molécules

On appelle liaison chimique toute interaction attractive qui maintient des atomes à courte distance. Les atomes peuvent être reliés par des liaisons forte (liaison covalentes : mise en commun d'électrons). Les polymères se subdivise en deux types : thermodurcissable et thermoplastiques, les thermodurcissables sont reliées par des liaisons covalentes donc ils possèdent une structure tridimensionnelle (réticulée), tandis que les thermoplastiques sont soient linéaires ou ramifiés.

Quand ils sont linéaire les liaisons sont covalentes donc ils sont forte mais les ramifications latérales de ces polymères affaiblies l'intensité des liaisons qui sont de deux types : → la liaison hydrogène : elle s'observe entre un atome d'hydrogène d'une molécule et un atome d'oxygène ou d'azote d'une molécule voisine → la liaison de Van de Walls, moins forte que la liaison hydrogène.

La chaleur ne permet pas de détruire les liaisons covalentes mais au contraire elle permet de les détruire quad elles sont faibles (liaisons d'hydrogène et de Van de Walls). Ces différentes liaisons permettent d'expliquer la nature et le comportement des matériaux.

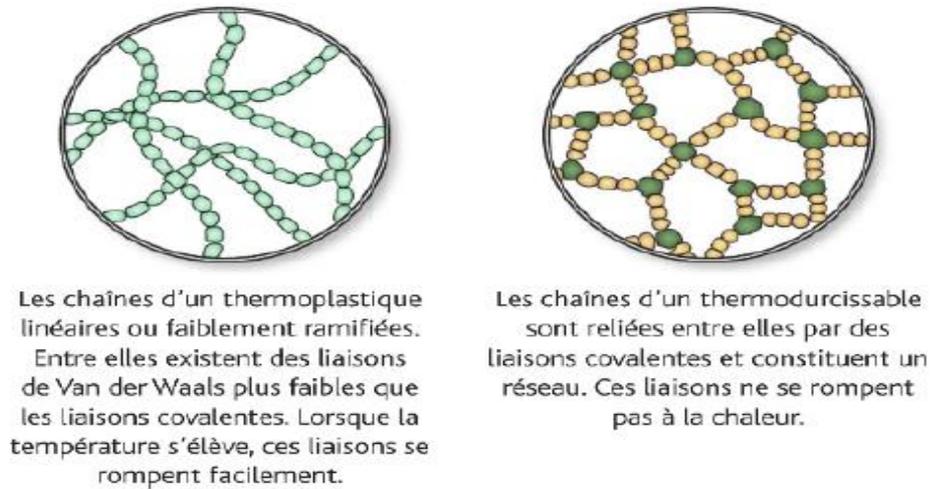
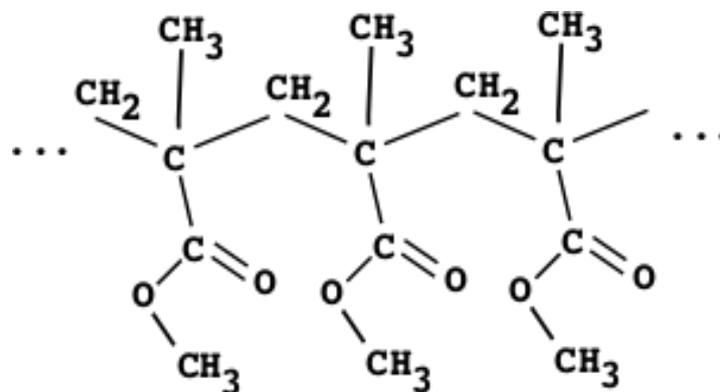


Figure III.1 : Les chaînes d'un polymère thermoplastique et thermodurcissable⁸

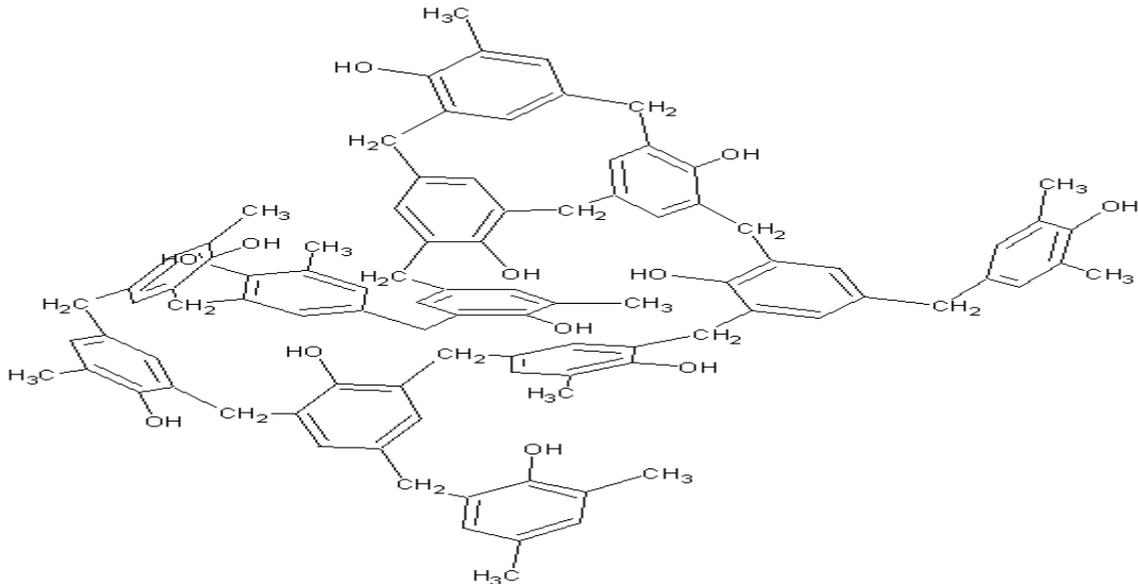
Si on prend un exemple de polypropylène qui est un polymère thermoplastique et semi-cristallin de formule $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}_n$, les liaisons qui se trouvent entre atomes sont covalentes. D'une part, entre les atomes de carbone : distance : 0,154 nm, énergie de liaison : 347 kJ /mol; d'autre part, entre atome de carbone et atome d'hydrogène : distance : 0,109 nm, énergie de liaison : 426 kJ /mol. Si on prend un autre exemple de poly(butadiène-1,4), de formule : $\text{-(CH}_2\text{—CH = CH—CH}_2\text{—)}_n$, nous remarquons une double liaison qui lie deux atomes de carbone.

Si l'on prend l'exemple des polyesters comme le polyméthacrylate de méthyle, on peut schématiser les liaisons de la manière suivante :



⁸ R. Deterre et G. Froyer, *Introduction aux matériaux polymères*, Tec & Doc Lavoisier, Paris, 1997, ISBN 2-7430-0171-2

La bakélite est la première matière plastique (polymère artificielle) à être produite depuis très longtemps, synthétiser à partir benzène sous solvant. On peut considérer que le groupe OH est lié à un atome de carbone saturé. Les molécules latérales de CH₃ sont liées eu aussi à un atome de carbone saturé.



2. Différent modèles de chaînes macromoléculaire

Les chaînes macromoléculaire se trouve dans différent types, les polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomère lié les unes aux autres par des liaisons chimiques (covalentes), ces types de chaînes sont organisés entre leurs monomères, exemple : PE (polyéthylène), PP (polypropylène), PVC (polychlorure de vinyle), PS (polystyrène)... Dans le cas des polymères ramifiés certaines chaînes linéaires sont liées aux autres chaînes latérales qui ou de faible longueur, ces ramifications empêche le rapprochement des chaînes, gêne la formation de phases cristallines et diminue la densité des molécules, ces ramifications sont due aux accidents de structure, exemple : le polyéthylène basse densité PEBD. Les polymères linéaires et ramifiés sont des thermoplastiques.

Des atomes de carbones sont liés par des liaisons covalentes, ce type de substance est appelé le graphite est un exemple de macromolécule bidimensionnelle. Ils procèdent de bonnes propriétés lubrifiantes.

Les polymères forment parfois un réseau tridimensionnel (réticulés), quand ils sont traités par des substances chimiques de réticulation, ce sont des thermodurcissables ou des élastomères. La figure ci-dessous nous montre les différents types de polymères :

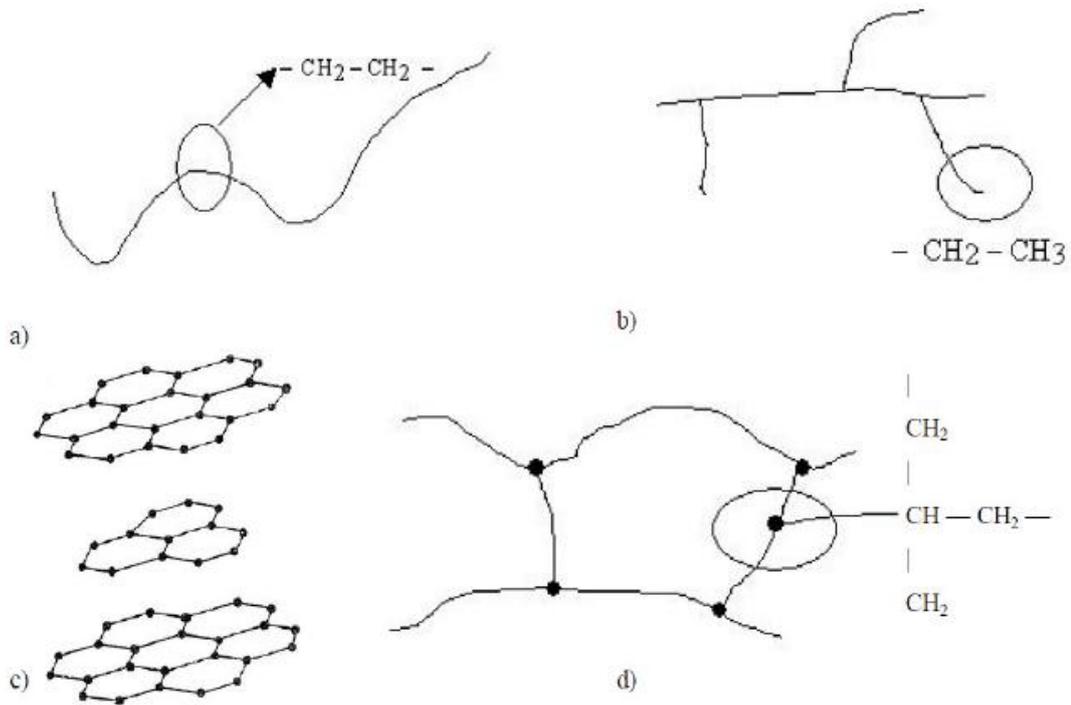


Figure III.2 : Différents types de macromolécules : a) linéaire (PE) ; b) ramifiés (PE) ; c) graphite ; d) réseau⁹

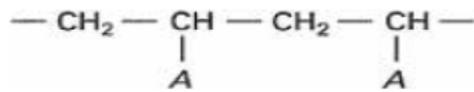
3. Enchaînement des monomères

3.1. Cas des homopolymères

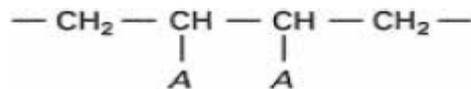
Les polymérisations de polyaddition ou en chaîne conduisent à une croissance par succession de monomères par l'effet d'une double liaison qui porte un carbone activé sous plusieurs processus déjà vue. Deux structures possibles sont formées ce qui correspond à quatre isomères différents.

⁹ H.G. Elias, An Introduction to Polymer Science, VCH, Weinheim (1997)

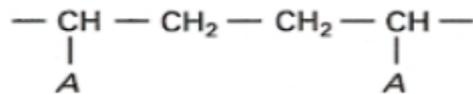
- Enchaînement **tête à queue** :



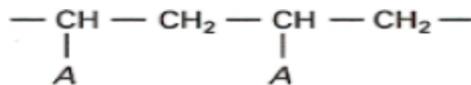
-Enchaînement **queue à queue** :



- Enchaînement **tête à tête** :



- Enchaînement **queue à tête** :



L'enchaînement de type **tête à queue** est, le plus souvent, énergétiquement favorisé au cours de la réaction de polymérisation ; il correspond à la formation d'un polymère dit **régulier**. Néanmoins, et tout particulièrement pour les polymères autres que vinyliques, l'importance des irrégularités d'enchaînements ne doit pas être négligée.

3.2. Cas des copolymères

Un copolymère AB est constitué de deux monomères différents donc deux matières premières différentes, l'enchaînement des unités constitutives conduit à une classification :
 *copolymère statique ou aléatoire les unités de monomères voisines se situe de nature indépendante.
 * un copolymère alterné comprend deux unités de monomères différents,
 * Les copolymères à blocs sont constitués d'une alternance de suites plus ou moins longues, ou blocs, de chaque unité constitutive,
 *Concernant les copolymères greffés, des blocs de chaînes macromoléculaires sont fixé latéralement sur une chaîne principale.

- Aléatoire - AABABABBBABAABABBABAA -
 - Alterné - ABABABABABABAB -
 - A blocs - AA.....AA – BB.....BB – AA.....AA -
 - Greffé - AAA.....AAA.....AAA.....A -
- | | | |
|---|---|---|
| | | |
| B | B | B |
| B | B | B |

4. Etat vitreux (amorphe)

4.1. Macromolécules linéaire

Les polymères vitreux ou amorphe dans l'espace sont constitués de chaîne qui se replie en créant une géométrie de pelote. Ces chaînes sous forme de pelote en réalité sont enchevêtrées comme l'indique la figure ci-dessous. On observe donc le désordre dans cette substance, dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Pas de point de fusion T_f ;
- Existence d'un point de **transition vitreuse** T_g marquant le passage de l'état liquide/**caoutchoutique** à l'état **vitreux**.
- **Transparence** dans le visible, le PS « cristal » ou le PVC « cristal » sont transparents parce qu'ils ne sont pas du tout cristallins.
- Coefficient de frottement élevé.
- Des faibles caractéristiques mécaniques.
- Baisse de caractéristiques mécaniques avec augmentation de la température.

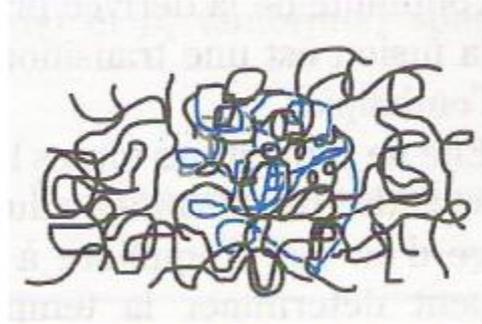


Figure III.3 : Chaînes voisines étroitement imbriquées et enchevêtrées¹⁰

4.2. Polymères tridimensionnel (réticulé)

Pendant la réaction de réticulation à l'état liquide d'un thermoplastique, on lui ajoutant un agent de réticulation, il devient thermodurcissable en réseau tridimensionnel et au-delà duquel il devient **un gel**. Le phénomène de la thixotropie intervient dans ce cas, quand on mélange manuellement ce polymère après une certaine durée il revient à son état initiale.

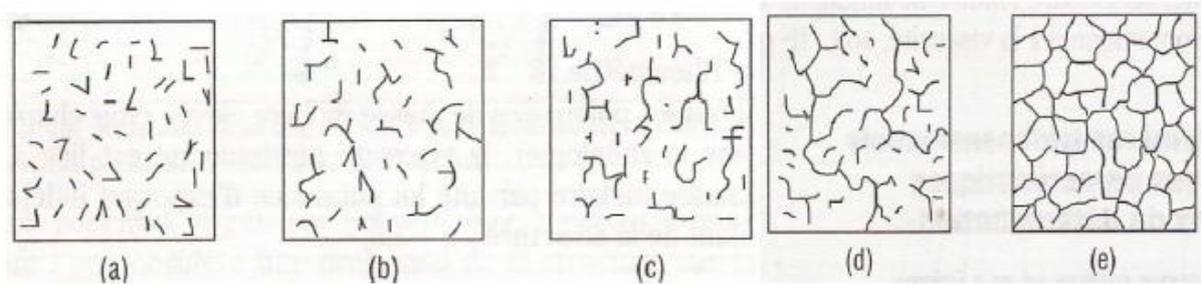


Figure III.4 : (a) mélange de monomères di et trifonctionnels, (e) réseau final, (b), (c) et (d) : étapes intermédiaires. Le point de gel serait ici voisin de (d)¹¹

5. Etat cristallin

Les trois grandes classes de matériaux sont : les métaux, les céramiques et polymères, la microstructure des matériaux céramiques et métalliques sont organisés sous forme de mailles qui se répète de manière périodique, on dit que ces matériaux sont organisés donc ils ont une microstructure cristalline (ordonnée). Tant dis que les matériaux polymères sont semi-cristallins, c'est pour ça ils sont classés dans la troisième position par rapport aux deux autres

¹⁰ G. Maurel, SIMULATIONS MULTI-ÉCHELLES DE MATÉRIAUX POLYMÈRES, thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal, France, 2015.

¹¹ Cours « Science des Matériaux », Stéphane Godet, Loïc Malet, CHIM-H-300, Université Libre de Bruxelles

classes de matériaux cités ci-dessus. Ce classement est justifié par la grandeur du module d'Young et est la suivante :

$$E_{\text{Métaux}} > E_{\text{Céramiques}} > E_{\text{polymères}}$$

L'état cristallin possède plusieurs caractéristiques que la phase amorphe, puisque il est rigide, opaque, compacte, résiste à des contrainte mécanique avec l'élévation de température et le plus intéressant peut avoir un faible coefficient de frottement.

La température de transition vitreuse T_g est une grandeur qui caractérise un polymère semi-cristallin, à faible température et au dessous de T_g le polymère est à l'état vitreux (rigide), le volume libre diminue, mais à température élevée ou au dessus de T_g , les chaînes de ce polymère glissent les uns par rapport aux autres.

Les polymères n'ont pas une structure totalement régulière, c'est pour ça ils ne cristallisent jamais comme les autres matériaux, les ramifications, la copolymérisation, l'existence d'enchevêtrement, empêchent la cristallisation et on peut les considérés comme des défauts dans la chaîne macromoléculaire.

Les chaînes macromoléculaires dans l'état cristallin sont régulières et ordonnés, liées entre elles par des liaisons de van der Waals ou des ponts hydrogène. La figure ci-dessous montre la structure du polyéthylène, déterminée dès 1939. Deux types de chaînes, caractérisées par une orientation différente du plan du zigzag, sont présents. Les paramètres de la maille orthorhombique sont $a = 0,74 \text{ nm}$, $b = 0,493 \text{ nm}$, $c = 0,2534 \text{ nm}$ et le motif est constitué d'un $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ placé en un sommet et d'un second au centre de la maille.

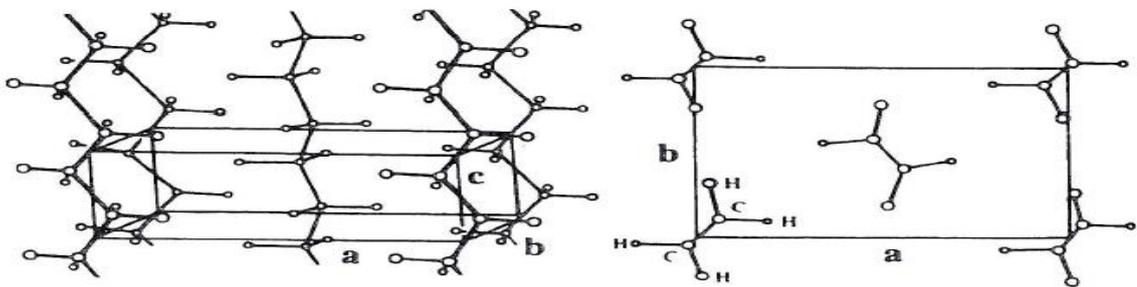


Figure III.5 : La structure cristalline du polyéthylène¹²

¹² Daubeny, R. d. P. and C. Bunn (1954). The crystal structure of polyethylene terephthalate. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, The Royal Society.

6. Comportement semi-cristallin des polymères

La cristallographie étudie le réarrangement des liaisons entre atomes qui se fait de manière régulière. A l'état fondu les enchevêtrements de la phase amorphe ont tendance à se déplacer. Dans le cas des polymères (PE ou PP) le développement des chaînes de la phase cristalline se fait à l'axe de chaîne qui est de l'ordre de plusieurs microns. Les différents croissances des polymères semi-cristallins est représentée sur la figure ci-dessous :

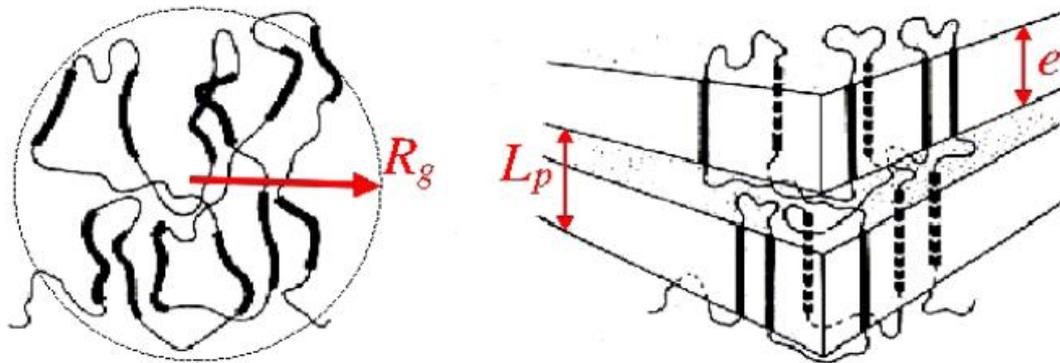


Figure III.6: Croissance cristalline lamellaire par repliement de chaîne¹³

Pour comprendre le repliement des chaînes macromoléculaires on distingue deux modèles : modèle de repliement serrés, la chaîne se replie à la surface d'une chaîne lamellaire pour former une boucle. L'autre modèle qui s'appelle le repliement désordonnés, dans ce cas une chaîne peut se replier à la surface d'une chaîne lamellaire et forme une boucle moins serrée. Lors de la cristallisation les lamelles cristallines d'épaisseurs d'environ 10 nanomètre peuvent s'empiler pour former des paquets lamellaires, ou fibrilles. La connaissance de ces modèles nous explique la formation des sphérolites qui sont un arrangement radial des fibrilles, la figure ci-dessous nous explique cette formation :

¹³ J.M. Haudin et B. Monasse, « Structure and morphologies of semicrystalline polymers », in A.M. Cunha and S. Fakirov (éditeurs), Structure Development During Polymer Processing, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000) 47-67

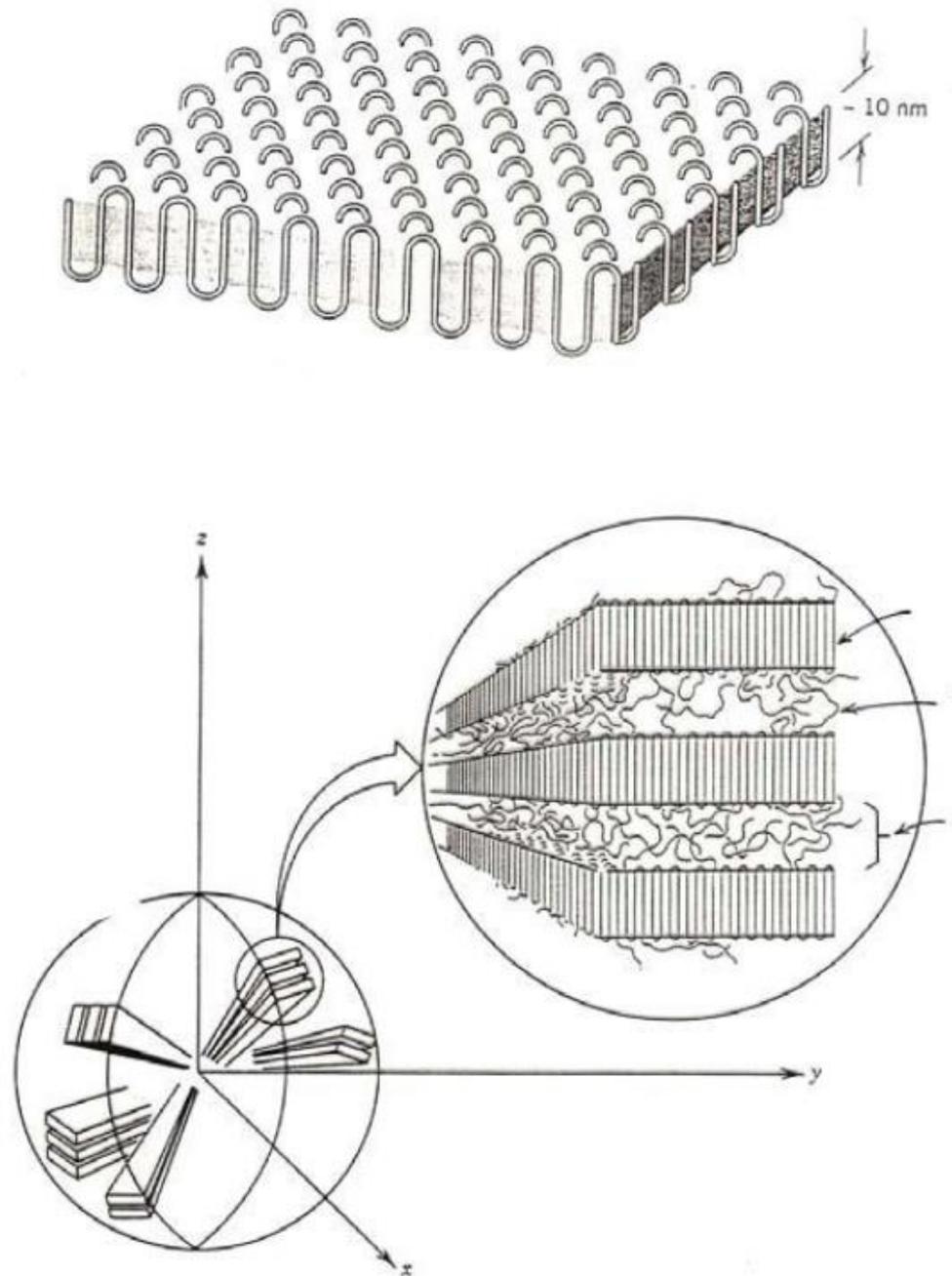


Figure III.7: Représentations schématiques des différentes conformations des chaînes constituant la phase amorphe interlamellaire.¹⁴

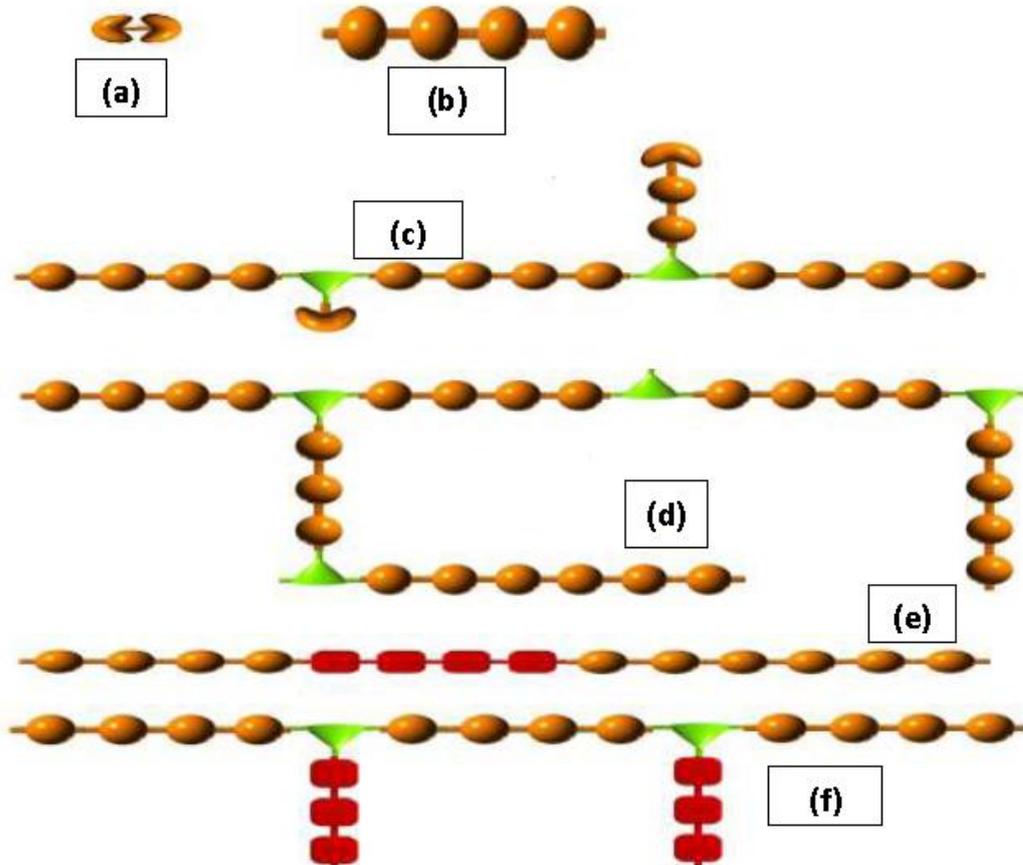
¹⁴ Jonas, A.M.; Russell, T.P.; Yoon, Do Y.; Macromolecules, 28, 1995, p. 8491.

7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu concernant le comportement des phases cristallines et amorphes à des ordres de grandeurs différents. Les phases cristallines sont régulières (ordonnées) et se rapprochent aux comportements des métaux et céramiques, donc ils ont l'aptitude de former des mailles. Les polymères ne cristallisent jamais totalement, ils sont sous forme de cristaux lamellaires à l'état fondu. En générale, les polymères contiennent beaucoup de sphérolites, c'est un arrangement radial des fibrilles, ils sont sous forme d'agrégats dans le mélange comprenant des lamelles radiales séparées par de la phase amorphe.

Q1. Parmi les six figures présentées ci-dessus, veuillez classer :

- les différents types de polymères en justifiant votre réponse



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Q2. Définir les termes suivants :

Polymère, la température de transition vitreuse et la copolymérisation.

Q5. Un polyéthylène (PE) obtenu par voie radicalaire présente une température de transition vitreuse T_g de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ et une température de fusion T_f de $115\text{ }^\circ\text{C}$, est ce que il est amorphe ou semi-cristallin ?

.....
.....
.....
.....
.....

Q6 Est ce que les polymères se trouve à 100% à l'état cristallin, pourquoi ?

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Q7. Quels sont les défauts défavorables à la cristallisation ?

.....
.....
.....
.....
.....
.....

Q8 : Expliquer en quelques lignes la morphologie semi-cristalline des polymères et représenté son model ?

.....
.....
.....
.....
.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

R1.

(a) : petite molécule

(b) : homopolymère

(c) : homopolymère ramifié

(d) : il existe des pontages, homopolymère tridimensionnel, il s'agit d'un réseau.

(e) : copolymère séquencé linéaire.

(f) : copolymère ramifié

R2. • Polymère : Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère.

- La température de transition vitreuse T_g : c'est la température au dessous de la quelle le matériau atteint les propriétés d'un verre (fragile, cassable et dure) ;() point. Elle caractérise les polymères amorphes

- La copolymérisation: c'est une réaction de deux monomères ou plus.

R3. La masse molaire moyenne en nombre

$$\overline{M}_n = DP_n \times (m_i \div 2)$$

$$\overline{DP}_n = 1 \div (1-p)$$

La masse molaire moyenne en poids

$$\overline{M}_p = DP_p \times (m_i \div 2)$$

$$\overline{DP}_p = (1+p) \div (1-p)$$

Le degré de polymérisation moyen en nombre

$$\overline{DP}_n = \overline{M}_n \div m_i$$

L'indice de polydispersité

$$I_p = M_w \div M_n$$

\overline{DP}_n : Degré de polymérisation moyen en nombre

\overline{DP}_p : Degré de polymérisation moyen en poids

m_i : Masse molaire d'unité ou de motif du polymère

\overline{DP}_n : Degré de polymérisation en nombre

\overline{DP}_p : Degré de polymérisation en poids

m_i : Masse molaire d'unité ou de motif du polymère

p : Degré d'avancement de la réaction

\overline{M}_w : Masse molaire moyenne totale en poids du polymère ($\overline{M}_w = \overline{M}_n + \overline{M}_p$).

R4. L'enchaînement des polymères ce fait dans deux cas :

-Cas des homopolymères : existence d'un seul monomère dans la réaction de synthèse (la polyaddition), donc l'enchaînement est le suivant : tête à queue, queue à queue, tête à tête, queue à tête.

-Cas des copolymères : existence de deux polymères ou plus dans la réaction de synthèse, l'enchaînement est le suivant : aléatoire, à blocs, alterné et greffé.

R5. Un polyéthylène (PE) obtenu par voie radicalaire présente une température de transition vitreuse T_g de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ et une température de fusion T_f de $115\text{ }^\circ\text{C}$. Est un polymère amorphe.

R6. Les polymères n'ont pas une structure totalement régulière, c'est pour ça ils ne cristallisent jamais comme les autres matériaux, ils sont semi-cristallins, c'est pour ça ils sont classés dans la troisième position par rapport aux deux autres classes de matériaux (métaux et céramiques). Ce classement est justifié par la grandeur du module d'Young et est la suivante :

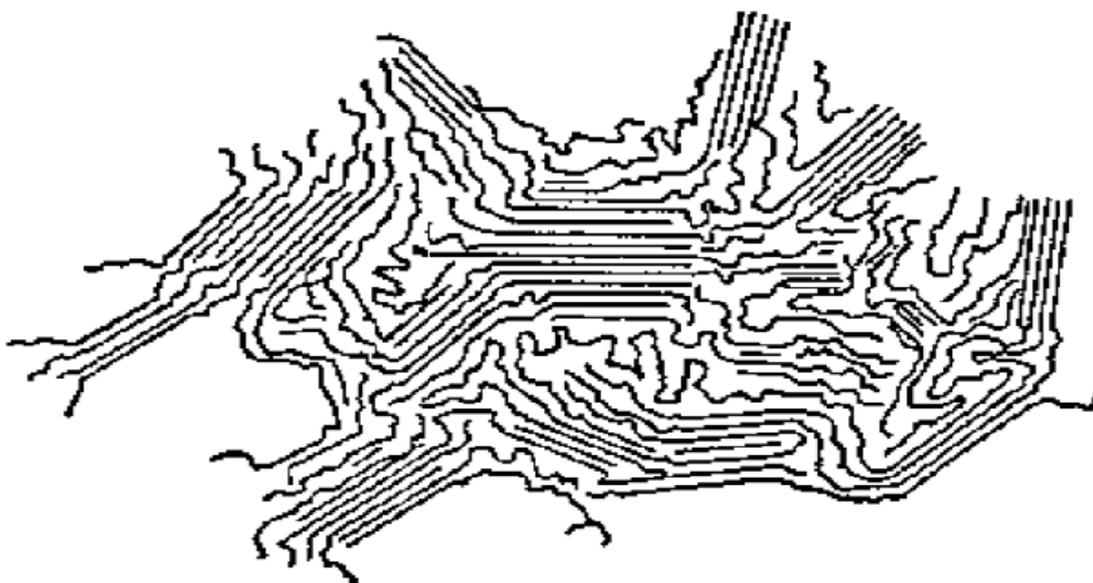
$$E_{\text{Métaux}} > E_{\text{Céramiques}} > E_{\text{polymères}}$$

La T_g intervient dans les polymères puisque ils ne sont pas 100% cristallin, c'est une grandeur qui caractérise un polymère semi-cristallin, à faible température et au dessous de T_g le polymère et à l'état vitreux (rigide), à température élevée ou au dessus de T_g , le volume libre entre molécules diminue, et les chaînes de la phase amorphe glissent entre les chaînes de la phase cristalline.

R7. De façon générale, tous les défauts dans la chaîne (irrégularités dans les enchaînements, ramifications, copolymérisation à arrangement aléatoire, etc.) sont défavorables à la cristallisation

R8. La morphologie semi-cristalline des polymères est unique dans la nature de par la coexistence de deux phases : la phase cristalline et la phase amorphe. Cette structure a d'abord été interprétée par le modèle des micelles à frange, dans lequel les zones cristallines sont représentées par des séquences ordonnées où les chaînes sont alignées parallèlement les

unes aux autres. Le modèle qui correspond à la morphologie semi-cristalline est représenté ci-dessous :



Chapitre VI

Comportement mécanique des polymères

Objectifs de ce chapitre

- Connaître les différents types de polymères d'un point de vue mécanique
- Savoir les paramètres qui influent sur les propriétés mécaniques des polymères
- Métriser les différents niveaux de description d'un polymère semi-cristallin
- Et enfin étudier la plasticité des polymères.

Dans ce chapitre

24 Introduction

25 Comportement aux contraintes mécaniques

26 Les conditions et les paramètres influant sur les polymères

27 Effet de la température

28 Passage de comportent et relaxation α de transition vitreuse

a. Etat vitreux

b. Zone de transition

c. Zone caoutchoutique

d. Zone fluide

7 Comportement plastique des polymères

7 Conclusion

Introduction

On distingue en générale trois familles de polymères selon leurs propriétés mécaniques :

Les thermoplastique qui avec l'élévation de température, le polymère passe à l'état fluide (fondue) ou déformable, après refroidissement il devient rigide, mais si on le chauffe à nouveau, il revient à l'état fondue. Les thermoplastiques concernés dans cette famille sont : PE, PP, PS, PVC, PEHD,...

Les thermodurcissables en augmentant la température le polymère est dans un état visqueux même si on expose ce type des polymères à des températures plus élevés, ils restent rigides.

Les élastomères possèdent une forte élasticité, ils s'allongent énormément, on peut citer comme exemple : les caoutchoucs naturel et synthétique.

Si un polymère est exposé à différente contrainte thermique, son module de Young diminue et peut être le siège de différents changements, l'allure de ce changement comprend plusieurs états, on peut les cités comme suit : polymère à son état vitreux, passage à l'état viscoélastique, apparition d'un plateau caoutchoutique et à la fin le polymère entre dans son état fluide. On peut dire alors, un même polymère peut être rigide fragile, ductile ou élastique etc.

1. Comportement aux contraintes mécaniques

La masse d'un polymère est la grandeur la plus importante pour définir ces propriétés mécanique, elle juge son utilisation dans l'industrie. Le polymère est caractérisé par sa masse molaire moyenne et est la somme de deux autres masses molaire moyenne, à cause de différentes tailles des chaines macromoléculaire qui les entoure. L'exemple de ce cas est le polyoxyde d'éthylène, si sa masse molaire moyenne atteint 400g/mole, il est utilisé dans le circuit de freinage des véhicules automobiles, avec une masse molaire moyenne de 2000g/mole, il est sous forme de poudre blanche et est utilisé dans la fabrication de médicaments. La formule chimique de polyoxyde d'éthylène est représentée ci-dessous :

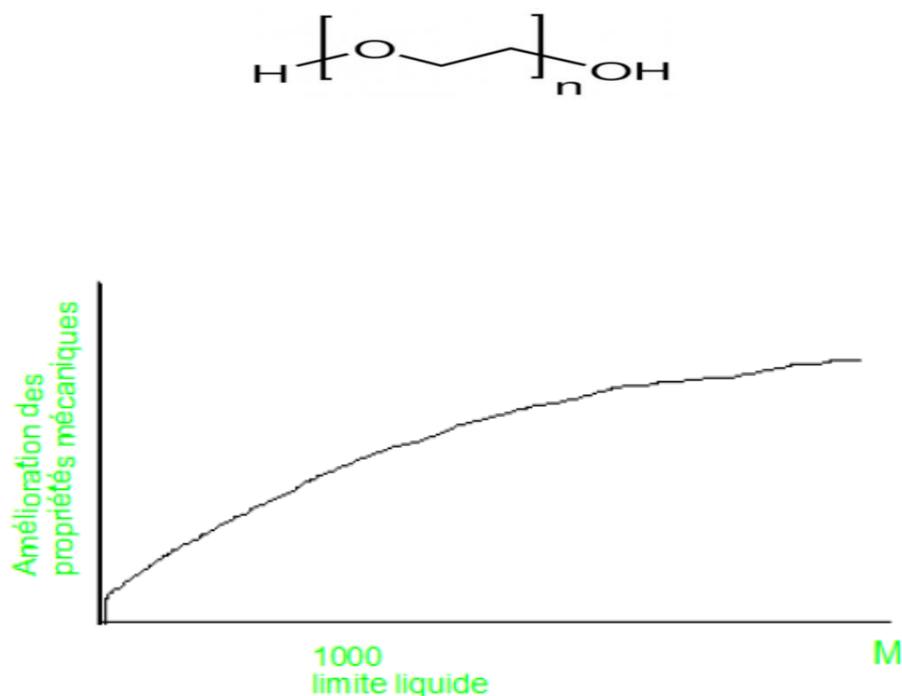


Figure VI. 1 : Propriétés mécaniques en fonction de la distribution des masses moléculaires¹⁵

Quand on applique des contraintes mécaniques sur un polymère, à un niveau local, ces chaînes macromoléculaires vont se déplacer. Les polymères sont déformables, à des sollicitations externes et peut faciliter la disposition relative des atomes ou groupe constituant le squelette de la chaîne. Cette déformation peut nous informer qu'il existe deux domaines différents pour un même polymère : le premier domaine après application de certaines contraintes le polymère est viscoélastique, veut dire que ce polymère peut revenir à son état initiale, en augmentant ces contraintes il est viscoplastique, dans ce cas le polymère ne peut pas revenir à son état initiale, on dit qu'il est déstructuré.

La courbe ci-dessous désigne les courbes de traction de cinq types de comportement mécanique et qui dépendent des liaisons chimiques entre chaînes (forces de Van Der Waals, liaisons d'hydrogène et pontage), de la longueur des chaînes, de la vitesse de refroidissement...

¹⁵ B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, Review: degradation-induced embrittlement in semi crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, J. Mater. Sci. 43 (2008) 6999–7012. doi:10.1007/s1085300830053.

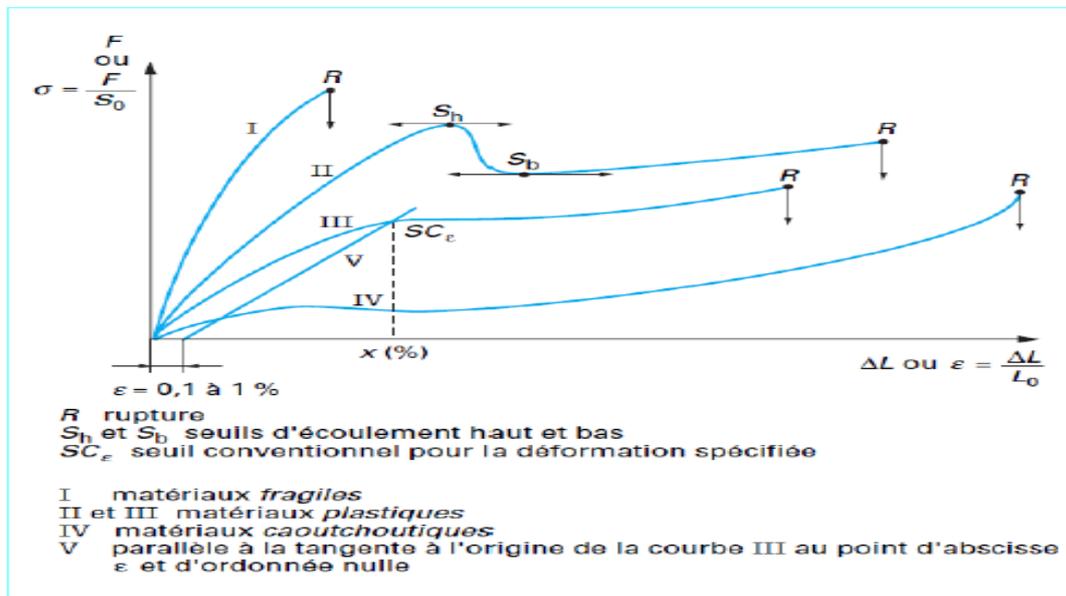


Figure VI. 2 : Diagramme contrainte-déformation de différents polymères¹⁶

- a) **Courbes du type I (matériaux fragiles)** : ils sont destinés aux thermodurcissables.
- b) **Courbes du type II (matériaux ductiles avec seuil d'écoulement)** : ce comportement intervient lorsque les sollicitations mécaniques sont appliquées à la température ambiante.
- c) **Courbes du type III (matériaux ductiles sans seuil d'écoulement)** : correspond aux polymères rigides ou cristallins, en générale on applique des essais de choc pour assuré sa résilience ou très rigidité.
- 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.

2. Les conditions et les paramètres influant sur les polymères

D'autres paramètres peuvent influés sur les matériaux polymères, les conditions de mise en œuvre et le milieu environnementale (attaques chimiques des produits agressifs, température,

¹⁶ C. Dreistadt, A.-S. Bonnet, P. Chevrier, and P. Lipinski, "Experimental study of the polycarbonate behaviour during complex loadings and comparison with the Boyce, Parks and Argon model predictions," *Materials & Design*, vol. 30, pp. 3126-3140, 9// 2009.

pression...) sont aussi à prendre en considération lors de la synthèse ou l'élaboration des polymères.

La masse molaire très élevée des polymères influence sur les propriétés de ces matériaux, leurs microstructures nous informent sur la géométrie et la régularité de ces substances qui sont très complexes. Pour synthétiser une résine polymérique, il faudra tout d'abord préparer des quantités de substances chimiques exactes (normalisées) résultant d'un mélange, on appelle ça une formulation. Rendre un polymère visqueux, non gras, sous forme d'une mousse ou crémeux...est due aux quantités de matières premières ajoutées. La production des matériaux polymères est diversifiée presque dans tous les domaines à l'heure actuelle, leurs méthodes de préparation, leurs poids moléculaires ainsi que leurs formulations influent sur le produit final et son domaine d'utilisation. On trouve par exemple les polymères dans le domaine médical qui servent ainsi de vecteurs permettant aux substances actives de pénétrer dans les cellules du corps humain. Les gels de polymères les mousses à rasage sont des produits de cosmétique les plus recherchés et les plus utilisés. Ils sont appliqués aussi sous forme d'adhésifs qui collent entre plusieurs revêtements de matières polymériques, comme pour le revêtement des conduites métalliques en acier enterrés sous sol, pour la circulation des gaz ou de l'eau potable.

La mise en œuvre des polymères se décompose en deux états : l'état fondu pour les polymères thermoplastiques, qui après refroidissement voit l'orientation moléculaire et de la cristallisation. Concernant l'état solide de la mise en œuvre est destinée aux comportements mécaniques du solide final. La pièce injectée par extrusion des thermoplastiques est par la suite analysée et contrôlée pour détecter certains défauts et déformations qui peuvent exister lors de la production, et surtout voir l'amélioration des propriétés mécaniques par l'ajout de charges. Tous ces paramètres influençant sur le comportement des polymères sont liés les uns aux autres, puisque les chaînes macromoléculaires sont de nature différentes.

3. Effet de la température

Le déplacement des chaînes macromoléculaires est provoqué par l'élévation de la température, les forces de Van Der Waals et les liaisons faibles reliant les chaînes entre elles sont capables de mobiliser les chaînes les unes par rapport aux autres. Dans ce cas on peut dire

que les propriétés mécaniques dépendent fortement de la température, en diminuant la température de traitement le module d'Young diminue avec la contrainte maximale au contraire ces propriétés augmentent.

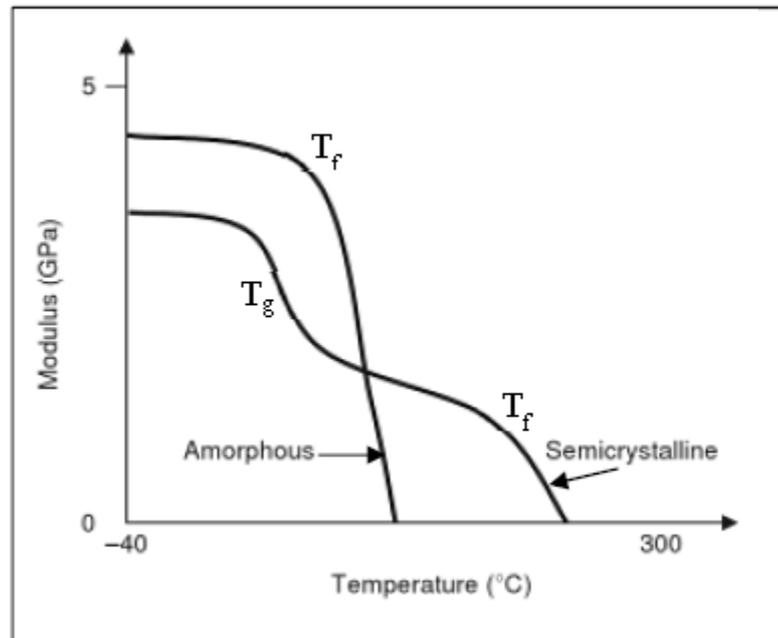


Figure VI. 3 : Variation du module d'élasticité en fonction de la température¹⁷

Les polymères semi-cristallins pendant leurs traitements mécaniques sont le siège de plusieurs transformations de comportement qui peuvent être liées aux plusieurs températures, la plus connue est la température de transition vitreuse, c'est le point critique entre l'état viscoélastique du matériau et l'état caoutchoutique, après cette température le polymère passe à l'état liquide donc pas de propriétés mécaniques. On parle d'un comportement mécanique lorsqu'un matériau a le temps de se relaxer, pendant son exposition à plusieurs contraintes. Quand un polymère dépasse pendant son traitement thermique sa température de transition vitreuse, devient fragile. Cette transition qui est reliée par la température de transition vitreuse (T_g), est beaucoup plus importante dans les polymères amorphes que semi-cristallins. Cette

¹⁷ P. B. Bowden and R. J. Young, "Deformation mechanisms in crystalline polymers," *Journal of Materials Science*, vol. 9, pp. 2034-2051, 1974/12/01 1974. [20] C. G'sell, H. El Bari, J. Perez, J. Cavaille, and G. Johari, "Effect of plastic deformation on the microstructure and properties of amorphous polycarbonate," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 110, pp. 223-229, 1989.

température de transition dépend de la nature du polymère utilisé et de sa synthèse de production.

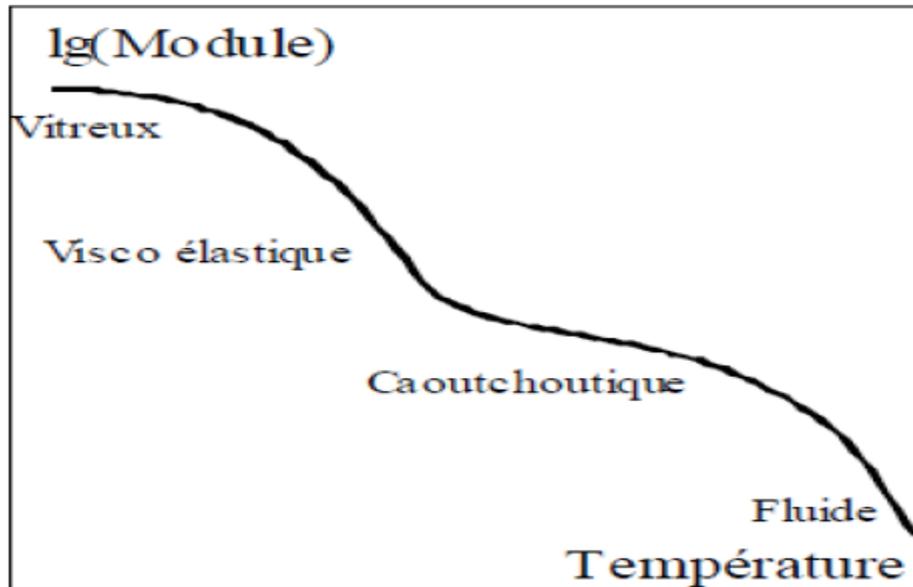


Figure VI. 4 : Evolution schématique du module d'élasticité d'un polymère amorphe avec la température ; Transition et passage à l'état fluide ¹⁸

4. Passage de comportement et relaxation α de transition vitreuse

4.1. Etat vitreux

En augmentant la température de polymérisation, la température de transition vitreuse intervient, dans l'état contraire au dessous de T_g , l'état vitreux intervient. Dans ce cas les chaînes macromoléculaires sont immobiles, donc on peut dire que l'état vitreux est en même temps rigide et fragile, désordonné et figé. L'état vitreux le polymère n'est pas dans son état liquide, veut dire qu'il ne s'écoule pas. L'aspect visuel d'un polymère vitreux est viscoélastique, viscoplastique, avec une ductilité plus ou moins développée en fonction de la température et de la vitesse.

4.2. Etat de transition

L'étude des transitions des polymères sont très important pour définir leurs comportements et choisir le domaine de son utilisation dans l'industrie. L'état de transition est un changement d'état du polymère ou de matériau composite, en fonction de la température, et entraînant des variations importantes sur les comportements des chaînes

¹⁸ R. Quinson, J. Perez, M. Rink, and A. Pavan, "Components of non-elastic deformation in amorphous glassy polymers," *Journal of materials science*, vol. 31, pp. 4387-4394, 1996.

macromoléculaires. Le passage d'un état caoutchouteux à un état vitreux s'appelle la température de transition vitreuse, à température ambiante certains polymères au-dessus de cette grandeur sont vitreux.

Dans le cas de transition les chaînes macromoléculaires se comportent comme des chaînes individuelles, puisque la longueur des segments entre les enchevêtrements est en général suffisamment grande. Les chaînes de la phase amorphe sont sensibles à ce déplacement en augmentant la température, dans la zone de la phase cristalline les chaînes sont attachées les unes des autres et ils sont dans des positions fixes. Dans un polymère amorphe, les chaînes sont désordonnées et non alignées, elles sont des pelotes enchevêtrées. Donc il faudra augmenter beaucoup plus la température pour que les chaînes de la phase cristalline puissent se mobiliser. C'est pour ça que les polymères en général sont moins rigides, possèdent un faible module d'Young par rapport aux autres matériaux, et une grande capacité de déformation.

La température de transition vitreuse d'un matériau T_g est influencée par :

- L'augmentation des liaisons de faible énergie,
- La masse molaire pour les polymères linéaires,
- La densité de réticulation pour les polymères tridimensionnels,
- La copolymérisation,
- La plastification.

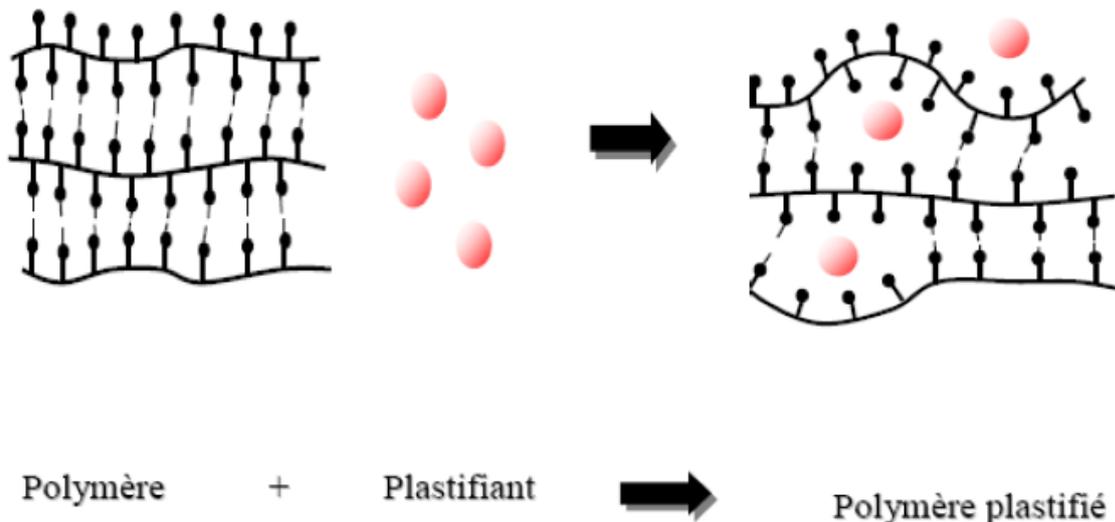


Figure VI. 5 : Mode d'action d'un plastifiant^{19,20}

¹⁹ W. Jackson, J. App. Poly. Sci. 11, 211 (1967)

²⁰ W. Jackson, J. App. Poly. Sci. 11, 227 (1967)

4.3. Etat caoutchoutique

Le traitement des polymères en fonction de la température fait apparaître plusieurs états, parmi ces états on trouve l'état caoutchoutique, ce plateau se situe entre l'état viscoélastique et l'état fluide pendant l'évaluation du module d'élasticité d'un polymère amorphe ou semi-cristallin. De grandes déformations dues aux processus plastique qui conduisent à l'élasticité entropique.

En plus, le plateau caoutchoutique d'un polymère amorphe est différent par rapport au polymère semi-cristallin, ce dernier est plus haut et plus long. Ces explications nous permettent d'utiliser les polymères semi-cristallin, comme le PP ou le PE au-dessus de leur température de transition vitreuse, tant dis que les polymères amorphe sera limité à son état vitreux, comme le PS. On peut utiliser un amorphe au-dessus de sa température de transition vitreuse si il est réticulé, on l'appelle un élastomère.

4.4. Etat fluide

Si la température est supérieure à la température de fusion d'un polymère amorphe ou semi-cristallin alors toutes leurs molécules forment des pelotes, ils concernent les thermoplastiques. Les enchevêtrements qui se trouvent entre les chaînes macromoléculaires disparaissent, le polymère s'écoule comme un fluide. Les propriétés mécaniques de ce polymère sont très faibles.

5. Comportement plastiques des polymères

La déformation des polymères est complexe, à faible déformations ces matériaux ont un comportement élastique ou viscoélastique, veut dire qu'ils peuvent revenir à leur état initial avant déformation, mais quand on dépasse certaines contraintes, ils suivent un comportement plastique, on dit qu'ils sont endommagés. La plasticité est due aux fortes déformations qui sont principalement la température et la vitesse de sollicitation, à un certain seuil de plasticité, la rigidité et la résistance mécanique sont influées et le polymère tend vers l'endommagement, donc la rupture du matériau. La connaissance sur la réponse viscoélastique est possible actuellement, elle nous guide aux interprétations plus importantes et précises pour optimiser des matériaux polymères à haute performances.

Quand on applique une contrainte donnée sur un matériau thermoplastique non renforcé (vierge), on remarque qu'il se produit un allongement linéaire avec la contrainte de façon

²¹ L. Makaruk, J. App. Poly. Sci. 53, 89 (1975)

réversible, à condition que la contrainte ne soit pas trop élevée. Au contraire, pour les matériaux composites, en fonction de leurs formulations (renforts et résines), présentent un état très faiblement plastique, veut dire que la résistance de ces matériaux aux endommagements est très élevée.

Les contraintes de sollicitations mécaniques pour un polymère semi-cristallin sont appliquées aux deux phases amorphe et cristalline. La phase amorphe des polymères semi-cristallins à température ambiante peut être dans deux états : vitreux ou caoutchoutique. En particulier, la température de transition vitreuse d'un polymère semi-cristallin peut être différente de celle du polymère correspondant complètement amorphe.

6. Conclusion

En conclusion, pour mieux comprendre et définir les relaxations associées aux polymères, on étudie l'évolution de leurs modules d'élasticité en fonction de la température, la relaxation moléculaire la plus importante est la relaxation α qui désigne la température de transition vitreuse. L'étude des états qui intervient pendant cette analyse nous informe sur le bon déroulement et le savoir faire pendant la mise en œuvre et en forme des différents polymères.

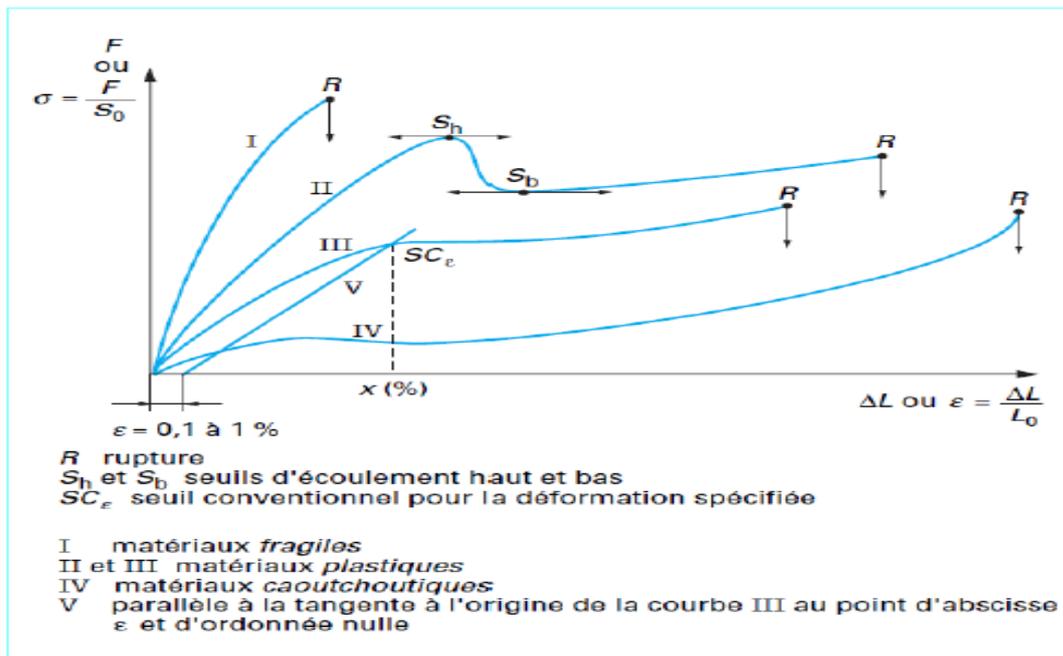
R1. La masse d'un polymère est la grandeur la plus importante pour définir ces propriétés mécaniques, elle juge son utilisation dans l'industrie. Le polymère est caractérisé par sa masse molaire moyenne et est la somme de deux autres masses molaire moyenne, à cause de différentes tailles des chaînes macromoléculaire qui les entoure.

L'exemple de ce cas est le polyoxyde d'éthylène, si sa masse molaire moyenne atteint 400g/mole, il est utilisé dans le circuit de freinage des véhicules automobiles, avec une masse molaire moyenne de 2000g/mole, il est sous forme de poudre blanche et est utilisé dans la fabrication de médicaments. La formule chimique de polyoxyde d'éthylène est représentée ci-dessous :



R2. 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.

R3. La figure qui représente les différents types de polymères selon leurs comportements mécaniques est schématisée ci-dessous :



Les natures physique pour chaque type est les suivants :

- Courbes du type I (matériaux fragiles)** : ils sont destinés aux therm durcissables.
- Courbes du type II (matériaux ductiles avec seuil d'écoulement)** : ce comportement intervient lorsque les sollicitations mécaniques sont appliquées à la température ambiante.
- Courbes du type III (matériaux ductiles sans seuil d'écoulement)** : correspond aux polymères rigides ou cristallins, en générale on applique des essais de choc pour assuré sa résilience ou très rigidité.
- 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.

R4. Les paramètres qui influents sur le comportement de la mise en œuvre et d'environnement des polymères sont :

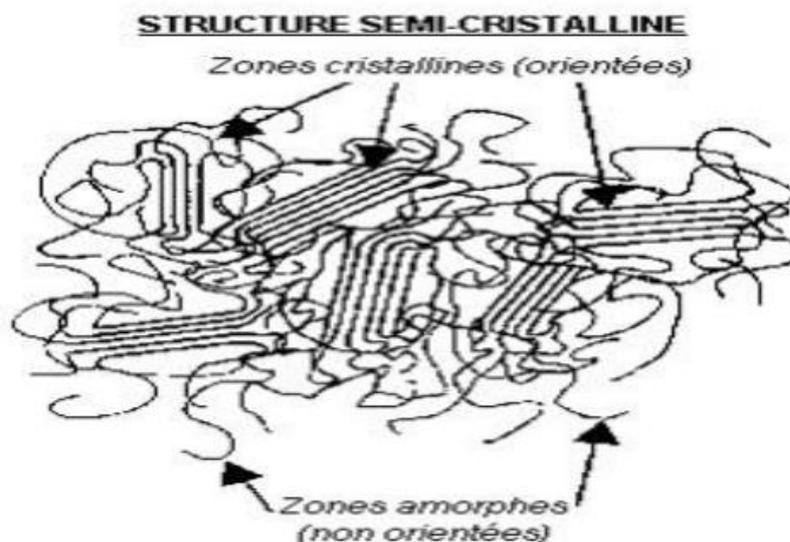
- La masse molaire la plus élevée ;
- La formulation du polymère ;
- La mise en œuvre du matériau ;
- Les conditions d'utilisation.

R5. La mise en œuvre des polymères se décompose en deux états : l'état fondue pour les polymères thermoplastiques, qui après refroidissement voir l'orientation moléculaire et de la cristallisation. Concernant l'état solide de la mise en œuvre est destinés aux comportements mécaniques du solide final. La pièce injectée par extrusion des thermoplastiques est par la

suite analysée et contrôlé pour détecter certains défauts et déformations qui peuvent exister lors de la production, et surtout voir l'amélioration des propriétés mécanique par l'ajout de charges. Tout ces paramètres influençant sur le comportement des polymères sont liés les unes aux autres, puisque les chaines macromoléculaires sont de nature différentes.

R6. 1- Les polymères semi-cristallins pendant leurs traitements mécaniques sont le siège de plusieurs transformations de comportement qui peuvent être liées aux plusieurs températures, la plus connus est la température de transition vitreuse, c'est le point critique entre l'état viscoélastique du matériau et l'état caoutchoutique, après cette température le polymère passe à l'état liquide donc pas de propriétés mécaniques. On parle d'un comportement mécanique lorsqu'un matériau a le temps de se relaxer, pendant son exposition à plusieurs contraintes. Quand un polymère dépasse pendant son traitement thermique sa température de transition vitreuse, devient fragile. Cette transition qui est relié par la température de transition vitreuse (T_g), est beaucoup plus importante dans les polymères amorphes que semi-cristallins. Cette température de transition dépend de la nature du polymère utilisé et de sa synthèse de production.

2-Puisque les polymères sont constitués d'une zone amorphe et l'autre cristalline l'effet de la température est très important et joue un grand rôle.



3-Conclusion :

L'étude des transitions des polymères sont très important pour définir leurs comportements et choisir le domaine de son utilisation dans l'industrie. Les chaines de la phase amorphe sont sensibles à ce déplacé en augmentant la température, dans la zone de la phase cristalline les chaîne sont attachés les unes des autres et ils sont dans des positions fixes. Dans un polymère

amorphe, les chaînes sont désordonnées et non alignées, elles des pelotes enchevêtrées. Donc il faudra augmenter beaucoup plus la température pour que les chaînes de la phase cristalline peuvent se mobilisés.

R7. Rappels : On considère trois familles de polymères selon leurs propriétés mécaniques :

* Les thermoplastiques : en augmentant leurs températures de traitement ils passent à l'état fluide, en diminuant leurs températures ils redeviendront rigides. Exemples : PE , PP, PS, PVC...

*Les thermodurcissables : contrairement aux thermoplastiques, ils sont visqueux avec l'élévation de température et ne reviendront jamais à leur état initial.

*Les élastomères : avec l'allongement énorme des polymères, ils tendent vers un comportement d'élastomère, comme le caoutchouc naturel et les caoutchoucs synthétiques.

1-La figure désigne les courbes de traction :

Ont à quatre types de comportement mécanique, dépendant :

a-De la nature chimique du polymère (liaisons possibles entre chaînes).

b-De la longueur des chaînes.

c-Des liaisons entre chaînes (forces de Van der Waals), liaison hydrogène, pontage.

d-De la cristallinité (et donc de la vitesse de refroidissement lors de la fabrication de la pièce).

e-De la température et de la vitesse de traction.

Ces types sont :

I : Fragile

II : Viscoélastique avec seuil d'écoulement

III : Viscoélastique sans seuil d'écoulement

IV : Viscoélastique.

2- Les trois familles de polymères ont été déjà cités dans le rappel en dessus, la relation qui existe entre les trois familles de polymères et la figure est : selon la température et la vitesse de déformation, un même polymère peut subir différentes formes mécanique donc il peut être en même temps fragile, viscoélastique ou viscoplastique.

R8. La plasticité est influencée par divers paramètres qui sont principalement la température et la vitesse de sollicitation.

La plasticité est due aux fortes déformations qui sont principalement la température et la vitesse de sollicitation, à un certain seuil de plasticité, la rigidité et la résistance mécanique sont influés et le polymère tend vers l'endommagement, donc la rupture du matériau. La connaissance sur la réponse viscoélastique est possible actuellement, elle nous guide aux

interprétations plus importantes et précises pour optimiser des matériaux polymères à haute performances. Cet allongement est lui quasi-linéaire dans le temps et non réversible.

Conclusion générale

Les polymères représentent une branche de la chimie à part entière car avec des molécules dont la chimie est proche (les dérivés vinyliques avec la double liaison C=C), on obtient des polymères avec des propriétés physico-chimiques très différentes. Les uns sont des thermoplastiques solubles ou non dans l'eau, les autres des thermodurs insolubles et infusibles.

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à : • leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées ; • leur faible coût de production ; • leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) ; • leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques.

Le développement de nouveaux matériaux est soumis aux besoins des utilisateurs (constructeurs). Ceux-ci veulent toujours des matériaux plus performants, plus économiques et qui durent plus longtemps. Les chercheurs sont le plus souvent amenés à optimiser les solutions déjà utilisés, mais dans certains cas, ils doivent complètement repenser le problème et envisager de nouveaux matériaux. En effet, on ne découvre plus de nouveaux matériaux, mais on crée plutôt des nouvelles associations de matériaux. L'un des résultats de cette association est l'aboutissement à un matériau composite.

Les matériaux composites sont constitués de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède. Dès lors, ils peuvent répondre aux cahiers des charges de nombreuses applications et leur utilisation ne fait que s'accroître au cours de ces dernières années. Les composites à base de polymères (molécules de grandes tailles généralement appelées « plastiques » dans le langage commun) représentent la classe la plus importante de ces nouveaux types de matériaux de par les nombreux avantages que ces matrices organiques apportent, comme la facilité de mise en œuvre, leur faible coût, leur résistance à la corrosion et, leur atout majeur par rapport aux composés métalliques, leur faible poids. Citons, à titre d'exemple, des applications dans le domaine automobile (chassis, pare chocs...), aéronautique, des câbles pour ponts et des tuyauteries anticorrosions.

-
- ABIR, M. Étude de la production et de la caractérisation de composites bois-plastiques. Mémoire de maîtrise en Génie Chimique. Québec. p10-83, 2013.
 - D. Roy, S. Massey, A. Adnot, A. Rjeb, Action of water in the degradation of low-density polyethylene studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *Express Polymer Letters*; 1: 506–511, 2007.
 - A. BOUDENNE, Etude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère, Thèse de Doctorat, Université PARIS XII, 2003.
 - S. Bouzouita, Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel, Thèse de Doctorat, l'École Centrale de Lyon, 2011.
 - A. F. Avila, C. M. Paulo, D. B. Santos, C. A. Fari, A dual analysis for recycled particulate composites: linking micro- and macro-mechanics, *Materials Characterization*; 50: 281–291, 2003.
 - J. P. Trotignon, J. Verdus, A. Dobraczynski, M. Piperau, *Matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*, Edition Nathan. 2006.
 - D. Nabi Saheb, J. P. Jog, Natural Fiber Polymer composites: A review, *Advances Poly Techn*; 18: 351–363, 1999.
 - E. J. JULES, Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis diélectrique, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 2001.
 - L. Berreur, B. de Maillard, S. Nosperger, *L'industrie française des matériaux composites*, Rapport, Nodal Consultants, 2002.
 - L. Berreur, *L'industrie française des panneaux composites*, Rapport, Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, France. 2002.
 - H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*, presses polytechniques et universitaires romandes, Lusanne, 2001.
 - J. C. Morin, *Guide de l'utilisateur des profils plastiques*, Syndicat national des profilés plastiques, Paris, France, 2000.
 - J. P. Bailon, J. M. Dorlot, *Des matériaux*, troisième édition, Presses internationales Polytechniques, école Polytechnique de Montréal, 2005.
 - A. Dobraczynski, J. P. Trotignon, *Précis de matières plastiques : Structures propriétés, Mise en oeuvre, Normalisation*, Edition Nathan, Paris, 1998.
 - N. Lu, S. Oza, Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications, *Composites Part B: Engineering*; 44: 484- 490, 2013.
 - Y.A. El-Shekeil, S.M Sapuan, A. Khalina, E.S Zainudin, O.M Al-Shuja'a, Influence of chemical treatment on the tensile properties of kenaf fiber reinforced thermoplastic polyurethane composite, *Express Polymer Letters* ; 6 : 1032– 1040, 2012.

- Michel Fontanille, Yves Gnanou, chimie et chimie-physique des polymères (2eme édition), Dunod (2010).
- Marc correga et coll, Matériaux polymères (2eme édition), Dunud (2007)
- J.L. Halary ; F. Lauprêtre, De la macromolécule au matériau polymère, Edition Belin (2006).
- DETERRE Rémie., FROYER Gérard. : Introduction aux matériaux polymères, Techniques et Documentation, Lavoisier (1997).
- Roy, A. K., Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M., Ed., John Wiley & Sons., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technolog".; Vol. 14, pp 504–23. (1995)
- (a) Pettinari C., Marchetti F., Cingolani A., Pettinari R., Troyanov S. R., Drozdov A., J. Chem. Soc., Dalton Trans., , 831-6. (2000)
- J. Roovers, L.-L. Zhou, P. M. Toporowski, M. Van der Zwan, H. Iatrou et N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 26, 4324. (1993)
- J. E. MARK "Polymer Data Handbook 2nd edition, Editions Oxford University Press, Cincinnati University, (1999).
- P. Masson, E. Franta, P. Rempp, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 3, 499-504. (1982)
- Mac Callum, J. R., Solomon, D. H., Ed., Dekker: NY, " Kinetics & Mechanisms of Polymerizations";; Vol. 3, pp 333–69. (1972)
- université Louis Pasteur de Strasbourg, cours de formation permanente sur la synthèse des polymères, texte de Paul REMPP, Emile FRANTA, Pierre LUTZ, Léonard REIBEL, Mai (2001).
- M.S. Bhatnagar, «A text book of polymers (Chemistry and Technology of Polymers) », 1st Edition, S. Chand & company LTD, India, 1984, pp 5,131.
- E. Koller, « Synthèse », Dictionnaire Encyclopédique des sciences des matériaux, Ed Dunod Paris, 2008, pp 480,559.
- G. Champetier, L. Monnerie, «Introduction à la chimie moléculaire-technique de la polymérisation et de la polycondensation», Ed Masson, 1969, pp75.
- E. Marechal, «Synthèse des polymères», Techniques de l'ingénieur, Paris, 1988 , vol J5830, 16.
- M. Fontanille, J.P. Vairon, «Polymérisation», Techniques de l'ingénieur, 1994, vol A3040, 4-6.
- J.M.G. Cowie, «Polymers chemistry and physics of modern materials», Ed Keithstead. MA. A. Phil, 1973, pp 3-5,180.
- M. Fontanille, Y. Gnanou, «Chimie et physicochimie des polymères», Ed Dunod, pp278, 393,586, 2002.
- R. Harry, A. Cock, F.W. Lampes, J.E. Marck, «Contemporary polymer chemistry : chap1- Synthesis and reactions of polymers-Ionic and coordination polymerization», Ed Pearson education, 2003, pp 4,78.
- : P. Frajman, J.M. Urbain, «Chimie organique et polymères», Ed Nathan, pp 37,390-396, 2007
- Darling, T. R.; Davis, T. P.; Fryd, M.; Gridnev, A. A.; Haddleton, D. M.; Ittel, S. D.; Matheson, R. R.; Moad, G.; Rizzardo, E. J. *Polym. Sci.: Polym. Chem.* 2000, 38, 1706.
- Detrembleur, C.; Mazza, M.; Halleux, O.; Lecomte, P.; Mecerreyes, D.; Hedrick, J. L.; Jérôme, R. *Macromolecules* 2000, 33, 14.

- : S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- Philippe GALEZ-Mesures Physiques Annecy-Polymères et composites-(2011).
- J. P. Trotignon, J. Verdus, A. Dobraczynski, M. Piperau, Matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation, Edition Nathan. 2006.
- A. Dobraczynski, J. P. Trotignon, Précis de matières plastiques : Structures propriétés, Mise en oeuvre, Normalisation, Edition Nathan, Paris, 1998.
- Susan E. M. Selke, John D. Culter, Ruben J. Hernandez, [*Plastics packaging: Properties, processing, applications, and regulations*](#) [[archive](#)], Hanser, 2004, p. 29 ([ISBN 1-56990-372-7](#)).
- Michel Fontanille, Yves Gnanou, chimie et chimie-physique des polymères (2eme édition), Dunod 2010.
- Mohamed Marref, Nathalie Mignard, Mohamed Taha, Rachid Meghabar, Epoxyamine based thermoresponsive networks designed by Diels-Alder, volume 62, 1 pages 87-98 2013.
- Abou-Kandil, A. I. and A. H. Windle. The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing. *Polymer* 48(17): 5069-5079, 2007.
- Aboulfaraj, M., C. G'sell, B. Ulrich and A. Dahoun. In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. *Polymer* 36(4): 731-742, 1995.
- Boyd, S. U. and R. H. Boyd. Chain Dynamics and Relaxation in Amorphous Poly(ethylene terephthalate): A Molecular Dynamics Simulation Study. *Macromolecules* 34(20): 7219-7229, 2001.
- Castagnet, S. and Y. Deburck. Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer. *Materials Science and Engineering: A* 448(1): 56-66, 2007.
- Castagnet, S., J.-L. Gacougnolle and P. Dang. Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF). *Materials Science and Engineering: A* 276(1): 152-159, 2000.
- Chaudemanche, S., M. Ponçot, S. André, A. Dahoun and P. Bourson. Evolution of the Raman backscattered intensity used to analyze the micromechanisms of deformation of various polypropylene blends in situ during a uniaxial tensile test. *Journal of Raman Spectroscopy* 45(5): 369-376, 2014.
- Ghasemi, H., P. J. Carreau and M. R. Kamal. Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of PET nanocomposites. *Polymer Engineering & Science* 52(2): 372- 384, 2012.
- Gouadec, G. and P. Colomban. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53(1): 1-56, 2007.
- Ferreiro, V., Coulon, G. Shear banding in strained semi-crystalline polyamide 6 films as revealed by atomic force microscopy: Role of the amorphous phase *Journal of Polymer Science. Part B* 42 687-701, 2004.

- Thomas, C. Microscopie à force atomique in situ et nanomécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, 2006.
- VALASEK, P. Applications of Microscopy in Experimental Description of Glass Powder/Epoxy Systems. In: Manufacturing Technology, Vol 16, No 5, pp. 1183-1188, 2016.
- Arruda E.M. et Boyce M.C., "Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining", International Journal of Plasticity, 9, pp. 697-720, 1993.
- Gohfriedw –Ehrenstein ; Fabienne Montagne ; matériau polymères (structures propriétés et applications) paris 2000.
- C. Duval. Polypropylène PP. Technique de l'ingénieur, Article, AM3320 (2004).
- K. H.Nitta, M.Takayanagi. Role of Tie molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol.37, p. 357-368, 1999.
- J.M .Haudin. Structure et morphologie des polymères semi-cristallins. In : G'SELL, C, introduction à la mécanique des polymères. Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, p. 97-115 1995.
- T.Vettorel. Etude de la cristallisation des polymères par simulation numérique. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg, 2005.
- : Ovcheva, T. Babeva, K. Nikolova and G. Mekishev, Refractive index of corona-treated polypropylene films. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2008. 10(5).
- C. De Rosa and F. Auriemma, Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer. Progress in Polymer Science (Oxford). 31(2): p. 145-237, 2006.
- R. Zheng, C. Hadinata and P.K. Kennedy. Numerical study on the impact of additives on shrinkage of injection molded polypropylene. in AIP Conference Proceedings. 2008.
- Galeski, A. Strength and toughness of crystalline polymer systems. Progress in Polymer Science, 28, 1643-1699, 2003.
- D.GRIDAINE., Structure et propriétés des polymères 2009-2010.
- White, J.R., et A.V. Shyichuk., Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene. Polymer Degradation and Stability. 92(11), p. 2095-2101, 2007.
- D. THENON., J. DEVALLOIR., TRE INSTRUMENTATION D'UN CHOC CHARPY, Ecole des Mines de Douai, 2002, p.5.
- Giannopoulos, I. P., & Burgoyne, C. J. "Accelerated and real time creep and creep rupture results for aramid fibers". Journal of Applied Polymer Science, 125(5), 3856-3870, 2012.

- Giannopoulos, I. P., & Burgoyne, C. J. Prediction of the long-term behaviour of high modulus fibres using the stepped isostress method (SSM). *Journal of materials science*, 46(24), 7660-7671, 2011.
- Findley, W. N., & Davis, F. A. *Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials*. Courier Corporation, 2013.