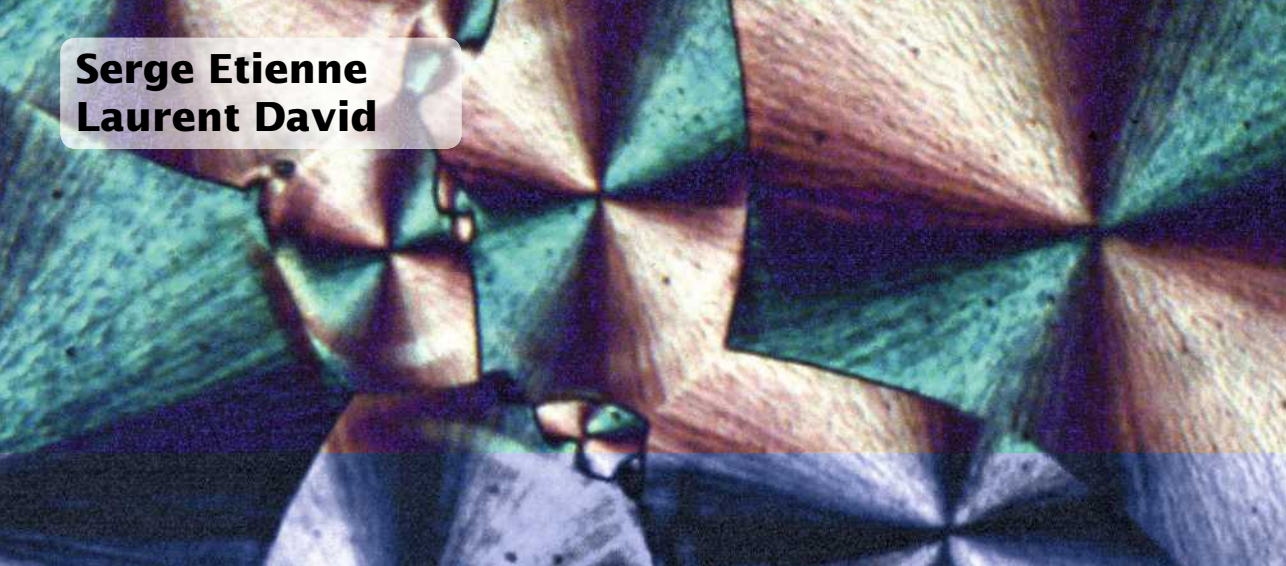




**Serge Etienne
Laurent David**

Introduction à la physique des polymères

Cours et exercices

2^e édition

› Licence et Master
› Écoles d'ingénieurs

DUNOD

Introduction à la physique des polymères

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



ÉDITEUR DE SAVOIRS

**Serge Etienne
Laurent David**

Introduction à la physique des polymères

Cours et exercices

2^e édition

DUNOD

Illustration de couverture :
Sphérolites de polysulfure de phénylène (PPS) obser-
vés en microscopie optique (lumière polarisée) (D'après
Thèse L. Gonon IMP/UCB Lyon 1).

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage. Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements	d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).
--	--



© Dunod, Paris, 2002, 2012
ISBN 978-2-10-058577-9

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Préface à la première édition

Il n'est pas original de dire que les trois mots clés de ce livre sont contenus dans son titre : Introduction, Physique et Polymère.

Après deux chapitres présentant la notion de macromolécule, il se divise en six chapitres d'égale importance. Les premiers de ces chapitres traitent des sujets incontournables que sont l'élasticité caoutchoutique, la transition vitreuse, la viscoélasticité, la cristallisation et la fusion. Plus inhabituels sont les deux derniers chapitres sur les propriétés électriques et optiques et surtout sur les interactions polymères-rayonnement.

Enseignants et chercheurs en Physique des Polymères, les deux auteurs, Laurent David et Serge Etienne, maîtrisent aussi bien les notions de physique de base que les techniques expérimentales. Ceci peut expliquer qu'une large part soit faite à ces dernières. Chaque chapitre est abondamment illustré de figures et tableaux. L'approche des relations structures-propriétés est toujours un exercice périlleux, et avec raison les auteurs se contentent de donner aux lecteurs quelques repères des relations possibles entre les structures moléculaires et les caractéristiques physiques des polymères. À la fin de chaque chapitre, les étudiants peuvent tester leurs connaissances à l'aide de quelques exercices.

À une époque où les Polymères s'imposent de plus en plus dans le « grand match » des Matériaux, voilà un livre utile. Il s'adresse aussi bien à des étudiants de physique sortis des premiers cycles et qui souhaitent s'initier aux comportements des macromolécules, qu'à des étudiants chimistes éprouvant le besoin d'approfondir les comportements et propriétés physiques des polymères.

J-P. PASCAULT

Professeur

Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Préface à la deuxième édition

La deuxième édition a été mise à jour et augmentée d'un 9^e chapitre traitant des propriétés mécaniques ultimes. Ce chapitre vient en complément des chapitres 2 et 3 qui décrivent le comportement élastique et viscoélastique aux faibles contraintes.

Le style de la première édition est conservé, en particulier :

- les notions générales utiles à la compréhension des phénomènes sont présentées dans chaque chapitre avant de considérer le cas spécifique des matériaux polymères ;
- une série d'exercices revue et augmentée est proposée à la fin de chaque chapitre couvrant l'ensemble des notions essentielles.

Avril 2012
S. ETIENNE et L. DAVID

Table des matières

CHAPITRE 1 • INTRODUCTION AUX MATÉRIAUX POLYMÈRES.	
NOTION DE MACROMOLÉCULE	1
1.1 Introduction	1
1.2 Structure chimique et cohésion des macromolécules	3
1.3 Isomérie : configurations et conformations	13
1.4 Masse molaire et dimensions caractéristiques des macromolécules	18
1.5 Les domaines de température spécifiques	26
1.6 Classifications des matériaux polymères	26
1.7 Des matériaux naturels qui peuvent être considérés comme des polymères particuliers	30
1.8 Résumé et conclusion	31
EXERCICES	31
BIBLIOGRAPHIE	32
CHAPITRE 2 • COHÉSION À L'ÉTAT SOLIDE ET MODULES ÉLASTIQUES DES POLYMÈRES À L'ÉTAT VITREUX ET À L'ÉTAT CRISTALLIN	35
2.1 Introduction	35
2.2 Nature des forces et potentiel d'interaction	36
2.3 Systèmes isotropes : application aux polymères vitreux	38
2.4 Système anisotrope : application au cas d'un monocristal parfait de polymère	42
2.5 Rôle des paramètres structuraux	48

2.6	Effet de la température	48
2.7	Résumé et conclusions	50
EXERCICES		50
BIBLIOGRAPHIE		52
ANNEXES		53
CHAPITRE 3 • MODULES D'ÉLASTICITÉ À L'ÉTAT ÉLASTOMÈRE : THÉORIES STATISTIQUE ET MOLÉCULAIRE DE L'ÉLASTICITÉ ENTROPIQUE		57
3.1	Introduction	57
3.2	Aspect thermodynamique et équations d'état	57
3.3	Aspect moléculaire ou théorie statistique élémentaire pour un réseau idéal	61
3.4	Discussion	68
3.5	Comportement non idéal et approche phénoménologique : équation de Mooney-Rivlin	76
3.6	Cristallisation induite par déformation	76
3.7	Matériaux caoutchoucs : aspect historique du développement des élastomères	77
3.8	Résumé et conclusion	78
EXERCICES		78
BIBLIOGRAPHIE		84
ANNEXES		85
CHAPITRE 4 • LA TRANSITION VITREUSE		87
4.1	Introduction	87
4.2	Considérations générales sur l'état vitreux et la transition vitreuse	87
4.3	Nature de la transition vitreuse et aspects expérimentaux essentiels	92
4.4	Description thermodynamique : paradoxe de Kauzmann et l'entropie excédentaire du verre	97
4.5	Approches théoriques classiques de la transition vitreuse	99
4.6	Rôle des paramètres structuraux	108
4.7	Moyens expérimentaux pour observer la transition vitreuse	119
4.8	Résumé et conclusion	122
EXERCICES		123
BIBLIOGRAPHIE		124

CHAPITRE 5 • VISCOÉLASTICITÉ LINÉAIRE	127
5.1 Introduction	127
5.2 Considérations générales	128
5.3 Interprétation microscopique de la viscoélasticité	129
5.4 Description phénoménologique et schémas équivalents	138
5.5 Fluage et relaxation de contrainte : fonctions complaisance et module	142
5.6 Principe de superposition de Boltzmann : réponse à une excitation quelconque	142
5.7 Spectres des temps caractéristiques	145
5.8 Régime sinusoïdal : modules et complaisances dynamiques dans le domaine fréquentiel	147
5.9 Fonctions et distributions particulières	151
5.10 Relations entre les fonctions de viscoélasticité	153
5.11 Techniques expérimentales	155
5.12 Un cas particulier de phénomène viscoélastique	162
5.13 Résumé et conclusion	163
EXERCICES	164
BIBLIOGRAPHIE	170
 CHAPITRE 6 • PHYSIQUE DES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS	 173
6.1 Introduction	173
6.2 Morphologie et dimensions caractéristiques	175
6.3 Rappels sur la cristallisation à partir de l'état liquide	180
6.4 Cristallisation des matériaux macromoléculaires	189
6.5 Fusion des polymères semi-cristallins	198
6.6 Détermination du taux de cristallinité. Techniques d'étude de la morphologie	200
6.7 Quelques propriétés observées par mesures dynamiques	205
6.8 Transcristallinité	208
6.9 Effet des fortes déformations et textures de déformation	209
6.10 Paramètres structuraux et facteurs déterminant la température de fusion	210
6.11 Résumé et conclusion	214
EXERCICES	214
BIBLIOGRAPHIE	219

CHAPITRE 7 • PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES	221
7.1 Introduction	221
7.2 Les diélectriques parfaits : considérations générales	223
7.3 La relaxation diélectrique	232
7.4 Les polymères comme milieux diélectriques	238
7.5 Quelques comportements spécifiques	244
7.6 Propriétés optiques des polymères	249
7.7 Méthodes de mesure des propriétés électriques	254
7.8 Méthodes de mesure des propriétés optiques	256
7.9 Résumé et conclusion	257
EXERCICES	257
BIBLIOGRAPHIE	260
CHAPITRE 8 • DIFFRACTION, DIFFUSION ET ABSORPTION DE RAYONNEMENT PAR LES POLYMÈRES : APPLICATION À LA CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE	263
8.1 Introduction	263
8.2 Spectroscopies d'absorption	264
8.3 Diffusion non élastique	271
8.4 Diffusion élastique de rayonnement	276
8.5 Résumé et conclusions	293
EXERCICES	293
BIBLIOGRAPHIE	294
CHAPITRE 9 • PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ULTIMES DES MATÉRIAUX POLYMÈRES À L'ÉTAT SOLIDE	297
9.1 Introduction	297
9.2 Plasticité des Polymères	298
9.3 Rupture des Polymères	315
9.4 Résumé et conclusion	342
EXERCICES	343
BIBLIOGRAPHIE	347

ANNEXES	351
Quelques Constantes Physiques Fondamentales	352
Système d'unités SI	353
Liste des symboles	356
INDEX	365

N.B. Les solutions des exercices ainsi que des compléments sont accessibles sur le site Internet :
<http://etienne.eeigm.eu>

Chapitre 1

Introduction aux matériaux polymères. Notion de macromolécule

1.1 INTRODUCTION

Le mot « polymère » vient du grec « *poly* » signifiant plusieurs et « *meros* » parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes où les unités de répétition sont toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différente (copolymère). La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons interchaînes sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières.

Le concept de macromolécules a été établi par H. Staudinger (prix Nobel de Chimie 1953) dans les années 1920. C'est aussi dans les années 1920 que W.H. Carothers de la Compagnie Dupont de Nemours et son équipe ont réalisé la synthèse d'un matériau macromoléculaire : le polyamide. Les premières fibres de polyamide 6-6 ont été élaborées dès 1935 et ont été commercialisées en 1939.

Les polymères en tant que matériau sont connus depuis longtemps : par exemple, l'emploi du caoutchouc naturel donné par l'hévéa est pratiqué depuis plus de cent ans (vulcanisation au soufre mise au point par Goodyear vers 1840). Cependant, c'est avec le développement des polymères de synthèse que la science des matériaux macromoléculaires a pris son essor. En effet, il devenait possible d'obtenir des matériaux à faible coût, faciles à élaborer présentant de plus une faible densité et une bonne inertie chimique associée à une forte résistivité électrique. En outre, une formulation appropriée permet d'élaborer des matériaux possédant des propriétés spécifiques. Citons trois exemples. Le premier exemple est le poly (tétrafluoroéthylène) (ou PTFE appelé souvent « Téflon », du nom commercial donné par Dupont de Nemours)

utilisé pour son faible coefficient de frottement, ses propriétés de non adhésion, sa résistance aux hautes températures, ses propriétés diélectriques exceptionnelles et sa remarquable inertie chimique. Le deuxième exemple est le poly(méthacrylate de méthyle) (ou PMMA, appelé souvent « Plexiglas » du nom commercial donné par la firme Röhm), utilisé pour ses bonnes propriétés optiques et mécaniques comme hublot en aéronautique. Le troisième exemple est le poly(aryl éther éther cétone) (ou PEEK, appelé aussi « Victrex », d'après la dénomination commerciale donnée par ICI), polymère semi-cristallin thermostable employé dans les composites à fibres de carbone, en particulier pour l'aéronautique.

Il faut noter qu'il existe des polymères à propriétés ou fonctions particulières comme les polymères ferroélectriques ou piézoélectriques. Un exemple est donné par les copolymères à base poly (fluorure de vinylidène) (ou PVDF), tel le PVDF : PTrFE, utilisé comme transducteur d'ondes ultrasonores) et qu'un effort est fait actuellement en direction de polymères à propriétés fonctionnelles comme les polymères conducteurs ou semi-conducteurs, les polymères à cristaux liquides pour l'optique non linéaire et l'optoélectronique, les polymères bioactifs, etc.

Tableau 1.1 Quelques étapes importantes concernant l'histoire du développement des polymères.

Date	Matériau
1839/44	vulcanisation du caoutchouc
1846	nitration de la cellulose
1851	ébonite
1868	celluloïde
1889	fibres de cellulose régénérée
1889	nitrate de cellulose (films photographiques)
1890	fibres rayonne (cuprammonia)
1892	fibres rayonne viscose
1907	résines phénol-formaldéhyde
1907	solutions d'acétate de cellulose
1908	acétate de cellulose (films photographiques)
1910	bakélite (brevet déposé par LH Baekeland)
1912	feuille de cellulose régénérée (cellophane)
1923	peinture à base de nitrate de cellulose (automobiles)
1924	fibres d'acétate de cellulose
1926	polyester alkyd
1927	feuilles de poly(chlorure de vinyle) (PVC)
1927	feuilles et tiges d'acétate de cellulose
1929	élastomère synthétique polysulfure
1929	résines urée formaldéhyde
1931	poly(méthyl méthacrylate) PMMA
1931	élastomère polychloroprène
1935	éthylcellulose
1936	polyacétate de vinyle
1936	polyvinyl butyral (verres de sécurité)
1937	polystyrène (atactique) PS
1937	élastomères copolymères styrène butadiène et styrène acrylonitrile
1938	fibres de nylon 6-6
1939	résines mélamine-formaldéhyde

1940	élastomères isobutylène-isoprène
1941	polyéthylène basse densité
1942	polyesters insaturés
1943	résines fluorocarbonées PTFE (<i>Teflon</i>)
1943	silicones
1943	polyuréthanes
1943	polyamide 6
1947	résines époxy
1948	copolymères acrylonitrile, butadiène, styrène ABS
1950	fibres polyesters
1950	fibres polyacrylonitrile
1955	polyamide 11
1956	poly(oxyméthylène) POM (acétals)
1957	polyéthylène haute densité (linéaire) PEHD
1957	polypropylène PP
1957	polycarbonate PC
1959	élastomères polybutadiène-cis et polyisoprène
1960	élastomères copolymères éthylène propylène
1961	poly(fluorure de vinylidène) PVDF
1962	résines polyimides
1964	ionomères
1965	poly(oxyde de phénylène) PPO
1965	polysulfones
1965	copolymères à blocs styrène butadiène
1965	polyesters pour moulage par injection
1965	polyamide 12 (<i>nylon 12</i>)
1966	films ultra-mince parylène
1970	poly(butylène téréphtalate)
1971	poly(sulfure de phénylène) PPS
1974	polyamides aromatiques ou aramides (<i>fibres Kevlar</i>)
1974	polyaryléther-sulfones
1976	polyesters aromatiques (polyarylates)
1982	poly(aryl éther cétones) (PEEK)
1982	poly(étherimide)s
1983	poly(benzimidazoles)
1984	polymère fluoré <i>Téflon AF</i> ®
1984	polyesters cristaux liquides thermotropes (LCP)
1986	polystyrène syndiotactique (s-PS)
1990	polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (UHMWPE)
1990	polyamide 4-6 (<i>nylon 4-6</i>)

1.2 STRUCTURE CHIMIQUE ET COHÉSION DES MACROMOLÉCULES

Les chaînes macromoléculaires résultent de l'assemblage d'unités de répétition. Cet assemblage est réalisé dans un réacteur à partir de petites molécules, appelées monomères, lors de l'opération dite de polymérisation (Figure 1.1). La réaction de polymérisation peut être de deux types : la polymérisation par étape (aussi appelée polycondensation ou polyaddition, selon qu'il y a ou pas départ de volatils, respectivement) et la polymérisation en chaînes. Polymérisations par étape et en chaînes sont caractérisées par des cinétiques différentes.