

Marc Carrega, Vincent Verney et coll.

MATIÈRES PLASTIQUES

Propriétés, mise en forme et applications
industrielles des matériaux polymères

4^e édition

Avec la collaboration de

Jean-François Agassant

Bruno Ameduri

Michel Biron

Sophie Commereuc

Olivier Denizart

Marc Dupire

Christian Esbelin

Michel Feder

Étienne Fleury

Jean-Marc Haudin

Philippe Heim

Charles Houdret

Claude Janin

Philippe Larraillet

Jean-Pierre Machon

Régis Mercier

Gilles Meunier

Jacques Michel

Pierre Noguès

Jean-Pierre Queslel

Brigitte Seguela

Gilbert Villoutreix

Bruno Vuillemin

René Wirth

DUNOD

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



Illustration de couverture : © Skodonnell – istockphoto.com

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, 2002, 2007, 2012, 2017

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-076740-3

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^e et 3^e al, 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.

Cet ouvrage se veut un fil conducteur qui permette de choisir et d'utiliser les matériaux polymères industriels. On a supposé que les lecteurs n'étaient pas des spécialistes des polymères mais plutôt des praticiens des matériaux désireux d'être orientés dans leurs choix. Ce sont donc des propriétés d'usage, de mise en œuvre et des exemples d'application qui sont rassemblés pour chaque type de matériau. Les monographies concernent tous les matériaux polymères industriels. Ce sont donc des formulations et pas des résines pures. Un grand nombre de matériaux sont en effet des mélanges de résines, de charges minérales – souvent des fibres courtes – et d'additifs nécessaires au bon comportement à la chaleur et aux agents atmosphériques ou à la mise en forme. La plupart des matériaux étudiés sont des thermoplastiques ou des caoutchoucs. Les thermodurcissables non-élastomères ne sont pas oubliés. Seuls n'ont pas été pris en compte les composites à fibres longues pour lesquels la nature et l'arrangement spatial des fibres ont un rôle essentiel dans l'obtention des propriétés recherchées. En revanche un ensemble d'applications du même type est réuni pour tous les polymères : il s'agit des polymères allégés ou sous la forme de mousses, et d'un chapitre qui traite des colles et adhésifs qui sont des formulations particulières des polymères.

Les monographies concernent des classes de matériaux que l'on trouve sur le marché français, c'est-à-dire tels qu'ils sont présentés dans leur forme commerciale. Des marques sont citées pour l'exemple, sans intention d'exhaustivité. Les noms des producteurs ne sont pas des données très pérennes dans les mouvements qui affectent actuellement le monde industriel.

L'ouvrage, rédigé avec la collaboration de plusieurs auteurs, se partage en quatre parties.

La partie A concerne les généralités. On pourra la lire à part ou s'y reporter lors de la consultation d'une monographie, aidé en cela par un index en fin d'ouvrage. On y trouvera ce qu'il faut savoir de la structure chimique des polymères sous une forme aussi simplifiée que possible. Les comportements physiques, mécaniques et électriques sont décrits avec les essais standards nationaux ou internationaux (ISO). On trouvera aussi des informations sur la résistance au milieu et au feu. Les particularités de la mise en œuvre en fondu et les propriétés rhéologiques générales des matériaux polymères sont présentées comme une introduction à la connaissance des machines de transformation et aux codes de calcul aujourd'hui d'un usage courant dans cette industrie. Les questions ayant trait à l'interaction

des matériaux polymères avec l'environnement, en particulier celles concernant leur cycle de vie, le caractère biosourcé et biodégradable ainsi que leur recyclage, sont également abordées dans cette partie.

Cette première partie se termine par un guide qui permet d'effectuer un premier tri dans les propriétés et oriente dans le choix. Il fait référence aux monographies des parties B et C.

La partie B est constituée de monographies portant sur les matériaux de grande diffusion, les thermoplastiques et les thermodurcissables les plus courants et les plus employés parce que les moins chers (moins de 3 €/kg).

La partie C traite des autres polymères, dits « techniques », de spécialité et qui résistent aux températures élevées. Ce sont des thermoplastiques qui fondent difficilement et qui demandent des méthodes particulières de mise en œuvre comme les polyimides ou certaines résines fluorées.

On notera que la montée du prix du pétrole brut provoque une augmentation du prix des matières de base (monomères) des polymères qui étaient les moins chers, de façon beaucoup plus significative que pour les polymères où la valeur ajoutée à celle du pétrole est plus grande en valeur absolue. Ainsi, le coût des polymères de grande diffusion a tendance à se rapprocher de celui des polymères de spécialité, ou du moins de celui des polymères techniques les plus courants.

La partie D est consacrée aux colles et adhésifs, aux polymères alvéolaires et aux élastomères. Le chapitre qui concerne les élastomères forme un tout autonome : généralités, monographies, critères de choix, même si les aspects généraux sont abordés déjà dans la partie A. Le chapitre sur les polymères alvéolaires traite de l'ensemble des polymères, y compris les élastomères.

Chaque monographie commence par un rappel de la formule chimique de la résine de base des formulations, suivi des propriétés physiques, mécaniques, thermiques et électriques. Puis vient le comportement en présence de substances chimiques et en particulier de l'oxygène de l'air (combustion). Les conditions de mise en œuvre sont indiquées avec souvent un renvoi, pour les détails, à la documentation des fournisseurs. Les finitions – peinture, métallisation, marquage – et les méthodes d'assemblage précèdent une liste d'applications dans les domaines les plus importants.

Une liste des principaux fournisseurs en France, en Europe et dans le monde avec les adresses de leurs sites Internet se trouve en fin d'ouvrage.

REMERCIEMENTS

Les sujets suivants ont été traités par un certain nombre de collaborateurs que nous remercions vivement :

- Mise en forme des polymères thermoplastiques : Jean-François Agassant et Jean-Marc Haudin.
- Polymères biosourcés et polymères : Claude Janin
- Polyéthylènes et polypropylènes : Marc Dupire et Jacques Michel.
- Polychlorure de vinyle : Olivier Denizart.
- Polystyrènes et copolymères : Philippe Heim et Bruno Vuillemin.
- Copolymères ABS, polyesters insaturés : Jean-Pierre Machon, Brigitte Seguela et René Wirth.
- Polyuréthanes, polymères thermodurcissables : Christian Esbelin
- PMMA et copolymères : Gilles Meunier.
- Polyamides : Pierre Noguès.
- Polysulfones, polysulfure de phénylène, polyéthercétones, polyétherimides, polyimides, polyamideimides et polybismaléimides avec l'aide de Régis Mercier.
- Polymères fluorés : Bruno Ameduri.
- Silicones : Michel Feder, Philippe Larraillet, Louis Vovelle et Étienne Fleury.
- Colles et adhésifs : Gilbert Villoutreix et Sophie Commereuc.
- Caoutchouc naturel et élastomères : Jean-Pierre Queslel et Claude Janin.
- Polymères alvéolaires : Michel Biron.

TABLE DES MATIÈRES

A

Présentation générale des matériaux polymères

Introduction et plan	3
1 • Nature, structure et choix des matériaux polymères	5
1.1 La chaîne macromoléculaire	5
1.2 Thermoplastiques et thermodurcissables	12
1.3 Polymères amorphes et polymères semi-cristallins	13
1.4 Élasticité et viscoélasticité	17
1.5 Vieillessement physique	23
1.6 Matériaux complexes industriels	27
1.7 Choix d'un polymère, position des problèmes	31
1.8 Qualités et défauts des différentes classes de matériaux	33
1.9 Démarche de choix	35
2 • Propriétés des matériaux polymères	43
2.1 Propriétés mécaniques	43
2.2 Propriétés physiques	52
2.3 Propriétés chimiques	58
3 • Mise en forme des polymères thermoplastiques	63
3.1 Caractéristiques de la mise en œuvre des polymères thermoplastiques	63
3.2 Les grands procédés de mise en œuvre des polymères	77

3.3 Extrusion de film à plat	92
3.4 Injection	109
4 • Matériaux polymères et environnement	123
4.1 Introduction	123
4.2 Conception et environnement : écoconception	124
4.3 Usage, durée de vie, durabilité	130
4.4 Fin de vie, recyclage	133
4.5 Bibliographie	137
5 • Polymères biosourcés, biopolymères	139
5.1 Notions de vocabulaire	139
5.2 Les sources naturelles pour les polymères biosourcés	139
5.3 Les polymères naturels	141
5.4 Les fibres biosourcées	146
5.5 Les polymères obtenus par fermentation	147
5.6 Les polymères biosourcés identiques aux polymères pétrosourcés	148
5.7 Les polymères biosourcés originaux	159
5.8 La biocompatibilité	163
5.9 La mesure de la quantité de produits biosourcés	163
5.10 Et ensuite ?	163

B

Polymères de grande diffusion

6 • Polyoléfines	167
6.1 Polyéthylènes : notions de base	167
6.2 Polyéthylènes : propriétés d'usage	172
6.3 Polyéthylènes : mise en œuvre	181
6.4 Normalisation	186
6.5 Polyéthylènes : applications, évolution, commercialisation	187
6.6 Polypropylènes : notions de base	190

6.7 Polypropylènes : propriétés d'usage	193
6.8 Polypropylènes : mise en œuvre	197
6.9 Normalisation	203
6.10 Polypropylènes : applications, évolution, commercialisation	204
7 • Polychlorure de vinyle	207
7.1 Définition et notions de base	207
7.2 Normalisation	208
7.3 Propriétés d'usage – Mise en œuvre	208
7.4 Applications	213
7.5 Commercialisation	213
7.6 Bibliographie	214
8 • Polymères styréniques	215
8.1 Polystyrènes standard et choc	215
8.2 Copolymères ABS	226
9 • Poly(méthacrylate de méthyle) et copolymères de poly(méthacrylate de méthyle)	235
9.1 Définition et notions de base	235
9.2 Propriétés d'usage	238
9.3 Propriétés de mise en œuvre	243
9.4 Applications et marchés	245
9.5 Commercialisation	246
9.6 Bibliographie	247
10 • Polyuréthanes	249
10.1 Définition et notions de base	249
10.2 Normalisation	250
10.3 Propriétés d'usage – mise en œuvre	251
10.4 Applications	256
10.5 Précautions d'emploi	257
10.6 Aspects environnementaux	257

10.7 Production et commercialisation	258
10.8 Bibliographie	258
11 • Résines thermodurcissables	259
11.1 Polyesters insaturés (UP)	259
11.2 Phénoplastes (PF)	265
11.3 Aminoplastes	272
11.4 Polyépoxydes (époxy)	277

C

Polymères techniques et de spécialités

12 • Polyamides	287
12.1 Définition et notions de base	287
12.2 Propriétés physiques	288
12.3 Classification des polyamides	289
12.4 Polyamides de types 6 et 66	290
12.5 Polyéther-bloc-amides (PEBA) (cf. 29.3.5)	305
12.6 Polyamides 11 et 12	310
12.7 Polyamides semi-aromatiques semi-cristallins	323
12.8 Polyamides transparents	329
12.9 Polyamide 46	335
12.10 Polyamides d'origine renouvelable et biotechnologie	345
13 • Polyacétals	347
13.1 Définition et notions de base	347
13.2 Propriétés d'usage et de mise en œuvre	348
13.3 Applications	353
13.4 Commercialisation	355
13.5 Bibliographie	356

14 • Polycarbonates	357
14.1 Définition et notions de base	357
14.2 Propriétés d'usage et de mise en œuvre	358
14.3 Applications	366
14.4 Commercialisation	367
14.5 Bibliographie	368
15 • Polyesters thermoplastiques	369
15.1 Définition et notions de base	369
15.2 Aspects environnementaux	371
15.3 Propriétés d'usage et de mise en œuvre	372
15.4 Applications	378
15.5 Commercialisation	379
15.6 Bibliographie	379
16 • Polyphénylène oxyde modifié	381
16.1 Définition et notions de base	381
16.2 Propriétés d'usage et de mise en œuvre	382
16.3 Applications	387
16.4 Commercialisation	388
16.5 Bibliographie	388
17 • Polysulfones	389
17.1 Définition et notions de base	389
17.2 Propriétés d'usage et de mise en œuvre	390
17.3 Applications	396
17.4 Commercialisation	397
18 • Polysulfures de phénylène (PPS)	399
18.1 Définition et notions de base	399
18.2 Propriétés d'usage et de mise en œuvre	399
18.3 Applications	404

18.4 Commercialisation	405
18.5 Bibliographie	405
19 • Polyéthercétone	407
19.1 Définition et notions de base	407
19.2 Propriétés d'usage et de mise en œuvre	408
19.3 Propriétés des fibres de PEEK	414
19.4 Applications	415
19.5 Commercialisation	417
20 • Polyétherimide	419
20.1 Définition et notions de base	419
20.2 Propriétés d'usage et de mise en œuvre	420
20.3 Applications	421
20.4 Commercialisation	422
21 • Polyimides	423
21.1 Polyimides de type 1	423
21.2 Polyimides de type 2 : New TPI	426
21.3 Films polyimides	433
22 • Polyamideimides	437
22.1 Définition et notions de base	437
22.2 Propriétés d'usage et de mise en œuvre	437
22.3 Applications	442
22.4 Commercialisation	443
23 • Polybismaléimide	445
23.1 Définition et notion de base	445
23.2 Propriétés d'usage et de mise en œuvre	446
23.3 Applications	449
23.4 Commercialisation	451

24 • (Co)Polymères fluorés	453
24.1 Introduction	453
24.2 Synthèse et homopolymérisation de monomères fluorés	454
24.3 Propriétés des polymères fluorés	464
24.4 Applications	476
24.5 Conclusion	489
24.6 Bibliographie	491
25 • Silicones	495
25.1 Définition et notions de base	495
25.2 Propriétés physico-chimiques des polydiméthylsiloxanes [4]	498
25.3 Propriétés d'usage	500
25.4 Conclusion	508
25.5 Bibliographie	509
26 • Alliages de polymères	511
26.1 Définition et notions de base	511
26.2 Mélanges de polymères	511
26.3 Exemples d'alliages	512
26.4 Alliages polypropylène-polyamide et polyoléfine-polyamide	513
26.5 Alliages polyéthylène-polyamide	518
26.6 Alliages PPO-polyamide	519
26.7 Alliages polycarbonate-polyesters	522
26.8 Alliages de polysulfones	526
26.9 Alliages ABS/polycarbonate	529
26.10 Autres références d'alliages commerciaux	535
26.11 Bibliographie	535
27 • Polymères et fibrilles	537
27.1 Définition et notions générales	537
27.2 Polymères cristaux liquides	539
27.3 Bibliographie	550

D

Autres matériaux polymères

28 • Colles et adhésifs	553
28.1 Colle ou adhésif	554
28.2 Différents types de produits	557
28.3 Applications et mise en œuvre	562
28.4 Bibliographie	564
29 • Caoutchouc naturel et élastomères	565
29.1 Notions générales	565
29.2 Caoutchoucs réticulables	577
29.3 Caoutchoucs thermoplastiques	608
29.4 Guide de choix d'un matériau caoutchoutique	617
29.5 Adresses utiles	624
30 • Polymères alvéolaires	625
30.1 Mousses	626
30.2 Allégés structuraux ou mousses à peau intégrale	670
30.3 Mousses syntactiques	676
30.4 Bibliographie	679
Sigles usuels	680
Liste des sites Internet des principaux producteurs	682
Index	685

A

Présentation générale des matériaux polymères

INTRODUCTION ET PLAN

A

PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES MATÉRIAUX POLYMÈRES

Le fil qui guidera le plus simplement l'étude des propriétés des matériaux qui intéressent le présent ouvrage est celui de leur nature chimique. Ce qui ne nécessite pas de connaître la chimie organique, il suffit de se fier aux impressions ressenties à l'observation des images et des schémas que la physique nous a suggérés. On citera au passage quelques règles que les études chimiques enseignent, sans les expliquer par des raisonnements savants, de façon à donner au lecteur une image cohérente qui facilite la mémorisation.

Il est courant de parler de *matières plastiques* pour désigner la classe des matériaux organiques qui contiennent ces substances, en général synthétiques, dont la plasticité n'est pas toujours avérée au sens mécanique du terme. L'usage prévaut ; il faut savoir que le caractère commun de ces matériaux est d'être composé de produits organiques qu'on désigne du terme de *polymères* ; ce mot est assemblé à partir de deux racines grecques, il signifie *plusieurs parties*.

Un premier chapitre sera consacré à une classification des polymères proprement dits et à leurs comportements thermomécaniques en fonction du temps.

Les propriétés physiques et chimiques générales ainsi que les particularités des propriétés mécaniques des matériaux polymères seront présentées dans un deuxième chapitre, accompagnées de la description des méthodes standard d'essai.

Les procédés de mise en forme les plus courants et leurs bases théoriques et techniques feront l'objet d'un troisième chapitre, où les principes de rhéologie nécessaires seront présentés.

Le chapitre 4 sera consacré aux aspects environnementaux liés à l'utilisation des matériaux polymères depuis le prélèvement sur les matières premières jusqu'à leur fin de vie et aux conséquences que cela peut impliquer en termes de conception et d'usage industriel.

Les généralités précédentes seront utilisées pour guider dans la décision de choix de matière pour résoudre les problèmes technico-économiques : quels sont les avantages et les inconvénients des différentes classes de polymères et des méthodes de mise en œuvre, connaissant le cahier des charges pour l'usage du matériau (chapitre 5).

Si les noms des producteurs peuvent changer au gré des réorganisations financières, les noms de marques sont en général pérennes.

1 • NATURE, STRUCTURE ET CHOIX DES MATÉRIAUX POLYMÈRES

Marc Carrega
Vincent Verney

A

PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES MATÉRIAUX POLYMÈRES

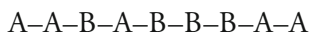
Les matériaux polymères solides qui font l'objet de cet ouvrage ont plusieurs constituants et présentent presque toujours plusieurs phases. C'est un mélange de liquides et de solides qui est mis en forme. Les solides sont des matières inorganiques en suspension : poudres de minéraux naturels, fibres et billes de verre. Ce sont les phases polymères qui assurent la continuité du matériau et lui donnent son caractère particulier expliqué par la nature chimique.

On commencera donc par une description de la partie strictement polymère des matériaux, avec la notion de chaîne macromoléculaire et en définissant les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les transitions vitreuses et sous-vitreuses, le comportement caoutchoutique, le vieillissement physique introduiront la notion de comportement viscoélastique, fondamentale pour comprendre les matériaux polymères.

Les modifications qu'apportent les polymères de renfort, les diverses charges minérales, les plastifiants et les stabilisants seront ensuite expliquées.

1.1 La chaîne macromoléculaire

Toute substance chimique est constituée de molécules, réunion d'atomes liés entre eux par des liaisons très fortes. Les molécules des substances organiques comportent toutes des atomes de carbone mais aussi des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre... La caractéristique des molécules polymères est d'être constituées d'enchaînements de groupes identiques d'atomes désignés par un symbole **A**. La molécule du polymère sera représentée par A_n . n est un nombre entier de plusieurs centaines, et même beaucoup plus si **A** est composé d'un petit nombre d'atomes. La molécule est donc très grande, comparée à celles qui composent les produits organiques courants – solvants, sucre alimentaire, huiles végétales –, on parle de macromolécules. Une caractéristique des macromolécules polymères employées comme matériaux est que l'assemblage A_n est toujours un enchaînement –A–A–A– comme dans un collier ou dans les maillons d'une chaîne. Il peut arriver que la chaîne comporte des ramifications. Quand la molécule ne comporte que des chaînons –A– identiques on dit avoir affaire à un *homopolymère*. Il arrive que des chaînons de natures différentes **A**, **B** soient présents, comme dans les schémas :

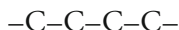


ou



pour lesquels on parle de *copolymères*. Le premier ensemble, où les chaînons se placent sans ordre, est représentatif d'un *copolymère statistique*, le second est un *copolymère à blocs*.

Des exemples de polymères sont donnés au tableau 1.1. La nomenclature consiste à écrire *poly* devant un nom qui représente le chaînon **A**. Le polyéthylène –PE– représente un enchaînement de groupes ($\text{CH}_2\text{--CH}_2$). On pourrait simplifier en (CH_2) mais l'origine chimique du produit fait intervenir le *monomère* éthylène, qui comporte deux groupes CH_2 ; il doit donc y avoir, théoriquement, un nombre pair d'atomes de carbones C dans la macromolécule ; la taille de l'objet est telle que la présence d'un carbone en plus ou en moins ne change rien à ses propriétés. Le nom polypropylène – PP – indique que le monomère produit de départ de l'enchaînement est le propylène (ou propène en nomenclature officielle). La chaîne principale est, comme pour le polyéthylène, une suite d'atomes de carbone :



L'enchaînement précédent est représentatif de toute une classe de polymères, les polyoléfines et les polyvinyliques. La construction de la macromolécule utilise des monomères pour lesquels l'accrochage des chaînons se fait par deux carbones voisins. Le reste du groupe **A** peut être volumineux comme pour les polyméthacrylates ou le polystyrène – PS – par exemple. **A** peut être schématisé par la figure 1.1, où R représente un radical composé de différents atomes, radical phényle pour le PS, un méthyle et une fonction ester pour le poly(méthacrylate de méthyle) ou PMMA. On réserve le nom de polyoléfines aux polyvinyliques, pour lesquels R est une chaîne hydrocarbonée saturée.

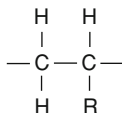
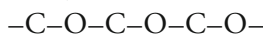


Figure 1.1 – Chaînon A pour les polyvinyliques.

Le poly(oxyde de méthylène) ou POM, ou encore polyacétal, est un exemple où on voit que l'enchaînement des éléments **A** se fait aussi bien par des atomes de carbone que par des atomes d'oxygène. La chaîne principale est ici



avec éventuellement quelques éléments



L'enchaînement C–O–C est caractéristique des *polyéthers*.

Les polyamides présentent les enchaînements C–C et C–N–C.

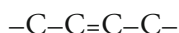
Tableau 1.1 – Exemples de polymères

Nom du polymère	Signe usuel	Formule de l'élément de répétition
polyéthylène	PE	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$
polypropylène	PP	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
polybutène-1		$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
polyisobutène	PIB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—CH}_2\text{—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
polystyrène	PS	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
polychlorure de vinyle	PVC	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
polyacétate de vinyle	PVAc	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O}=\text{C—CH}_3 \end{array}$
polytétrafluoréthylène	PTFE	$\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—}$
polyfluorure de vinylidène	PVDF	$\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—}$
polyacrylate de R R = méthyle (CH_3) = éthyle (C_2H_5) = butyle (C_4H_9)		$\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—}$
polyméthacrylate de R R = méthyle (CH_3) = éthyle (C_2H_5) = butyle (C_4H_9)	PMMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{O}=\text{C—O—R} \end{array}$
polyacrylonitrile	PAN	$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$
polyacétal ou polyoxyméthylène	POM	$\text{—O—CH}_2\text{—}$
polyamide d'éthylène	POE	$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$
polyamide 6,6	PA66	$\begin{array}{ccccccc} \text{—C—} & (\text{CH}_2)_4 & \text{—C—} & \text{N—} & (\text{CH}_2)_6 & \text{—N—} \\ & & & & & \\ \text{O} & & \text{O} & \text{H} & & \text{H} \end{array}$

Tableau 1.1 – Exemples de polymères (suite)

Nom du polymère	Signe usuel	Formule de l'élément de répétition
polyamide 6	PA6	$\text{--}(\text{CH}_2)_5\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C--}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\mid}}\text{N--}$
polyamide 12	PA12	$\text{--}(\text{CH}_2)_{11}\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C--}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\mid}}\text{N--}$
polytéréphtalate de butylène	PBT	$\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C--}\text{O--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O--}$
polycarbonate de bisphénol A	PC	$\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\mid}}\text{C--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\text{O--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C--}\text{O--}$
polydiméthyl siloxane ou silicone		$\text{--}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\mid}}\text{Si--O--}$

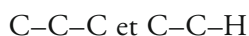
Les enchaînements pour lesquels la chaîne principale comporte quatre carbones dont deux doublement liés :



sont caractéristiques des polydiènes 1,4 – polybutadiènes, polyisoprène (figure 1.3), polychloroprène –, que l'on trouve dans la composition d'élastomères (caoutchoucs).

1.1.1 Régularité des enchaînements

La nature de la chaîne principale détermine pour une grande part les propriétés mécaniques du polymère. Les atomes sont liés de façon rigide dans le sens de la chaîne, la distance varie peu comme avec un ressort de module élevé. En revanche l'ensemble peut tourner autour de chaque liaison, les empêchements à la rotation proviennent surtout de l'encombrement des groupes liés latéralement aux atomes de carbone. Ainsi, pour le PE, la taille réduite des hydrogènes liés à chaque carbone rend particulièrement aisée les rotations autour des liaisons C–C, ce qui apporte une grande souplesse d'ensemble si on considère une portion importante de la chaîne. La rotation est relativement aisée mais il existe néanmoins une barrière de potentiel qui écarte le plus possible les plans successifs :



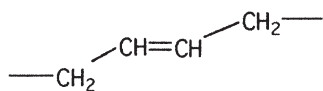
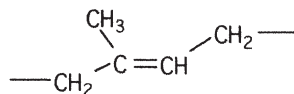
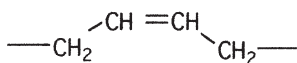
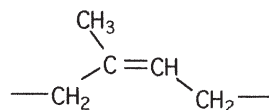
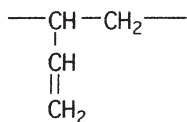
et privilégie donc trois orientations dans l'espace pour le troisième carbone (figure 1.2).



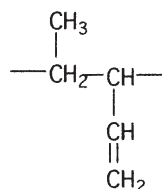
Figure 1.2 – Positions privilégiées de trois carbones successifs du PE.

La restriction de rotation peut provenir d'une cause différente : la nature de la liaison entre les carbones. Les liaisons doubles, comme dans les polydiènes, interdisent pratiquement la rotation, ce qui conduit à deux types de structure, dites *trans* et *cis*, d'où des propriétés différentes. On notera qu'à partir du même monomère, butadiène ou isoprène, on sait préparer non seulement les polymères 1,4 *cis* et *trans* mais encore le polybutadiène 1,2 et le polyisoprène 3,4 où la liaison double n'est plus dans la chaîne principale et où on retrouve une rotation aisée autour de toutes les liaisons principales (figure 1.3).

Ce qui précède indique que les mouvements de la chaîne vont dépendre de la structure chimique et de la géométrie. Il y a toujours des mouvements à cause de l'énergie thermique des atomes dans la molécule, mais ils sont plus ou moins gênés. La gêne au déplacement provient aussi des interactions entre atomes de chaînes voisines. Même non liés par les liaisons chimiques fortes à l'intérieur de la molécule, les atomes s'attirent et se repoussent selon la distance qui les sépare.

poly(butadiène 1,4 *trans*)poly(isoprène 1,4 *trans*)poly(butadiène 1,4 *cis*)poly(isoprène 1,4 *cis*)

poly(butadiène 1,2)

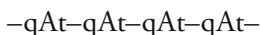


poly(isoprène 3,4)

Figure 1.3 – Les trois enchaînements du polybutadiène et du polyisoprène.

L'interaction dépend aussi de la nature plus ou moins polarisée (électriquement) des liaisons dans la molécule. La possibilité de se rapprocher par une congruence de forme entre les portions voisines de macromolécules change la cohésion de la matière, d'où l'intérêt de maîtriser la structure fine des enchaînements (cf. 29.2.2, 29.2.3). Il est bien connu dans le domaine biologique que ces propriétés sont capitales pour le fonctionnement des protéines.

Dans le cas d'un chaînon **A** symétrique la régularité dans les enchaînements est assurée – le PE par exemple – mais elle ne l'est plus dans le cas contraire, le PP par exemple. **A** possède alors une tête et une queue ; l'un des carbones de la chaîne principale porte un méthyle CH_3 et un hydrogène H, l'autre deux H. On peut représenter le chaînon par qAt. Le placement régulier :



est différent d'un placement irrégulier des t et q, ou même régulier alterné tt et qq. Dans l'hypothèse d'un placement régulier il existe encore une cause d'irrégularité qui a une importance pratique considérable, bien illustrée par le PP. Le substituant méthyle peut se placer à droite ou à gauche pour un observateur qui parcourt la chaîne carbonée principale. En représentant la chaîne dans un plan par un zigzag, les CH_3 et les H se trouvent d'un côté ou de l'autre du plan du zigzag. Un positionnement régulier à droite (ou à gauche) sera dit *isotactique*, un positionnement alternativement à droite et à gauche sera dit *syndiotactique* (figure 1.4). Le positionnement au hasard est *atactique*. Il se trouve que les trois cas existent dans la réalité et que les propriétés physiques des trois PP correspondants sont bien différentes. C'est le mécanisme de la réaction chimique de polymérisation qui gouverne la tacticité du polymère obtenu. Le phénomène est illustré par le PS, le poly(chlorure de vinyle) – PVC –, le PMMA, et pour les enchaînements tête-queue par le poly(fluorure de vinylidène) – PVDF.

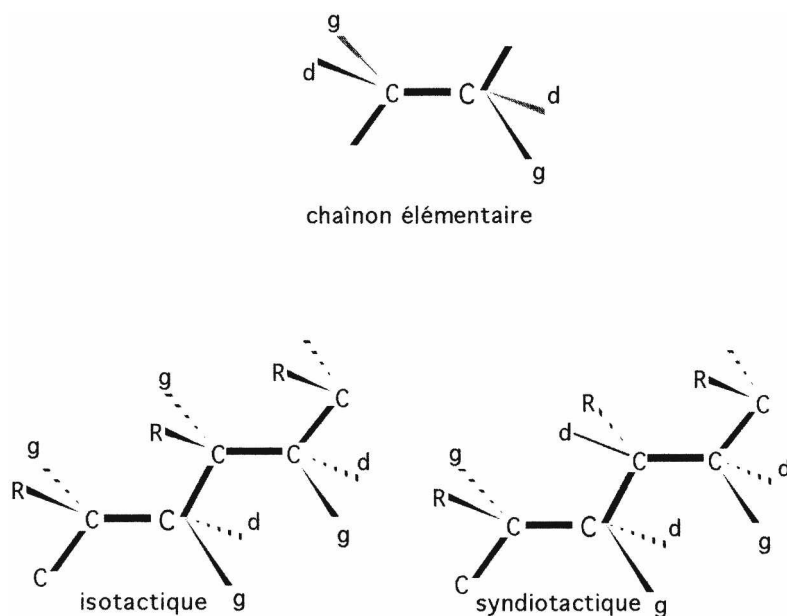


Figure 1.4 – Enchaînements isotactique et syndiotactique.

1.1.2 Masses molaires

Les polymères de synthèse ne présentent jamais une unicité de la longueur des chaînes, n dans A_n est variable à l'intérieur d'un même échantillon. Comme les propriétés physiques et mécaniques dépendent de n il faut savoir repérer ce paramètre et aussi en connaître la distribution. Il existe des méthodes analytiques qui permettent de trouver la répartition des valeurs de n , mais on se contente souvent d'évaluer une ou deux moyennes qui soient représentatives de paramètres qui gouvernent le comportement du polymère dans ses applications. On définit la masse molaire de A_n comme le produit de n et de M_A , masse molaire du chaînon calculée à partir de la somme des poids atomiques des atomes qui le composent.

Il est commode de repérer la distribution des masses molaires par des moyennes qui soient mesurables par des méthodes physico-chimiques. La masse dite *en nombre*, ou M_n , est telle que le rapport de la masse de l'échantillon et de M_n donne le nombre de chaînes présentes (au coefficient d'Avogadro près). C'est aussi ce nombre que donnent les expériences d'osmométrie et d'ébulliométrie en solution, et les méthodes d'analyse chimique qui dosent les extrémités de molécules. L'évaluation de cette moyenne est la suivante :

$$M_n = \frac{\sum (N_n n M_A)}{\sum N_n}$$

où N_n est le nombre de molécules de masse $n M_A$. La sommation Σ est effectuée sur l'ensemble des valeurs de n dans l'échantillon.

Une autre moyenne est la moyenne en poids M_w . Elle est mesurable par la diffusion de la lumière en solution :

$$M_w = \frac{\sum (N_n (n M_A)^2)}{\sum (N_n n M_A)}$$

Le dénominateur de la fraction représente la masse de l'échantillon.

La moyenne en z est d'ordre supérieur, elle peut être obtenue par une expérience d'ultracentrifugation en solution, ce qui est parfois difficile avec les thermoplastiques solubles seulement dans des solvants chauds :

$$M_z = \frac{\sum (N_n (n M_A)^3)}{\sum N_n (n M_A)^2}$$

On a toujours :

$$M_n < M_w < M_z$$

Il existe une autre moyenne qui est obtenue par des mesures de viscosité en solution, elle est dite moyenne viscosimétrique et représentée par M_v .

$$M_v = \left[\frac{\sum (N_n n M_A)^{1+\alpha}}{\sum (N_n n M_A)} \right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

Elle est fondée sur la mesure de la viscosité intrinsèque d'une solution de polymère, grandeur proportionnelle à une puissance α de la masse molaire, où pratiquement :

$$0,5 < \alpha < 1,0$$

α dépend du couple polymère/solvant et de la température de la mesure. Ces valeurs de α placent M_v un peu au-dessous de M_w . Il y a égalité pour $\alpha = 1$.

Le rapport M_w/M_n est une mesure de l'étalement de la répartition des masses molaires que l'on désigne sous le vocable de polymolécularité ; elle est supérieure ou égale à 1. Des valeurs voisines de 1 ne sont pas courantes pour les polymères industriels, on trouve plutôt des valeurs autour de 2 pour des polymères dits de polycondensation comme les polyesters et les polyamides. Les polyoléfinés et les polyvinyliques sont des polymères de polymolécularité en général supérieure à 2, ce qui correspond à un étalement considérable de la distribution. Certains systèmes catalytiques plus récents permettent d'obtenir des polyoléfinés de polymolécularité inférieure à 2 (catalyse métallocène).

1.1.3 Cohésion dans les polymères

Les chaînes, quand elles sont de structure régulière, peuvent s'arranger les unes à côté des autres, au plus près, et donc avec des interactions les plus importantes possibles. Il se forme des zones de plus grande cohésion avec un arrangement régulier des atomes dans l'espace qui rappelle celui des cristaux moléculaires. Ces arrangements de portions de longues chaînes sont plus difficiles à réaliser car ils demandent un désenchevêtrement préalable. Il faut imaginer un paquet de vers de terre très longs ; s'ils ont assez de mobilité et ne collent pas trop les uns aux autres il y a une probabilité plus grande de pouvoir établir avec le temps des zones où ils s'arrangeront comme des paquets d'allumettes sur une certaine distance. Plus faible sera la mobilité et plus grande sera la longueur, plus il sera difficile d'arriver à ce résultat. Même s'il n'est pas possible d'ordonner des zones importantes parce que les structures des chaînes sont irrégulières, à partir d'une certaine valeur de n pour un polymère donné les enchevêtrements sont suffisants pour donner de la cohésion à l'ensemble. On définit une masse molaire critique d'enchevêtrement M_e , au-dessus de laquelle le comportement mécanique du matériau change de l'extrême fragilité à la résilience. La loi de variation de la viscosité du polymère fondu change également. La proportionnalité de la viscosité à la masse passe d'une puissance 1 à une puissance 3,4.

1.2 Thermoplastiques et thermodurcissables

Les chaînes macromoléculaires acquièrent de la mobilité par élévation de la température, puisque l'énergie de vibration de tous les atomes augmente. La cohésion longitudinale est forte à cause de la force des liaisons chimiques le long de la chaîne, mais les liaisons latérales entre éléments non chimiquement liés sont beaucoup plus faibles (liaisons de Van der Waals) et des mouvements coopératifs sont possibles qui déplacent les molécules glissant les unes sur les autres comme des serpents. Ces mouvements se traduisent par des déplacements

de grande ampleur sous l'influence de contraintes macroscopiques externes, le milieu devient plastique sous l'effet de la température. Ces *thermoplastiques* ne demandent qu'une possibilité de déplacement relatif illimité des chaînes. Il faut qu'aucun nœud ne s'y oppose. Pour le reste ce n'est qu'une question de temps.

En revanche, si les chaînes sont liées entre elles chimiquement et forment des réseaux impossibles à défaire sans rupture, on a affaire à des polymères dits *réticulés*. Pour former ces réseaux on part nécessairement d'ensembles à structure moins dense, thermoplastique ; on dit avoir affaire à des produits *thermodurcissables*, supposant que sous l'effet de la chaleur on a fait progresser les réactions chimiques qui conduisent à un réseau de liaisons tridimensionnelles. Cette formation d'un filet aux mailles irrégulières, plus serrées quand progresse la réaction, porte le nom de *réticulation* (*rete* signifie filet en latin).

Pour obtenir une réticulation il est nécessaire que certains au moins des éléments de base **A**, **B**... aient une possibilité chimique de former plus de deux liaisons extérieures. Connaissant la proportion d'éléments pouvant former plus de deux liaisons – trois et plus – il est possible par un calcul statistique de connaître le degré macroscopique moyen d'avancement de la réaction qui produira le premier ensemble infini. Pratiquement on réalise cette réticulation en une seule opération pour les thermodurcissables tels que les formophénoliques, où un même type de réaction est effectué. Dans le cas des polyesters insaturés on ajoute du styrène qui est polymérisé en chaînes qui se terminent par accrochage à des points précis des chaînes de polyester ; la proportion des constituants et le catalyseur définissent la structure moyenne de ce copolymère à blocs réticulé (blocs PS et polyester). Pour les élastomères que l'on réticule en une deuxième opération appelée *vulcanisation*, on fixe la forme de l'objet préalablement moulé dans son état thermoplastique et on déclenche la vulcanisation par la chaleur. On peut aussi irradier une forme par des rayons ionisants – électrons accélérés en général, mais aussi rayons γ –, ce qui crée des liaisons supplémentaires entre atomes voisins dans l'espace mais appartenant à des chaînes ou des portions de chaînes différentes.

On en conclut que la différence de structure qui distingue les thermoplastiques des thermodurcissables est une différence à grande échelle, due à des points de réticulation qui ne peuvent être rompus sans altérer la nature chimique de la molécule. Au contraire les éléments de régularité à courte distance sont responsables d'arrangements locaux qui modifient la cohésion de la matière face à des contraintes thermomécaniques. Nous allons les étudier dans ce qui suit.

1.3 Polymères amorphes et polymères semi-cristallins

1.3.1 Polymères amorphes et transition vitreuse

Les polymères de masse molaire élevée, tels que ceux qui nous intéressent pour leurs propriétés mécaniques sont souvent des solides amorphes. On ne décèle aucun ordre à l'aide des rayons X, on observe un « halo amorphe ». Les thermoplastiques amorphes – cf. tableau 1.1 – tels que PS, PMMA, polycarbonate – PC –, poly(oxyde de phénylène) modifié – mPPO –, polysulfones – PSU – sont

des solides au-dessous d'une certaine température que l'on désignera par T_g . Dans un intervalle de température d'une dizaine de degrés autour de T_g leur module de rigidité subit une diminution importante – quelques puissances de 10. Ils se comportent alors comme des liquides très visqueux ; cette viscosité décroît quand la température augmente. Ce changement de comportement est appelé *transition vitreuse*, bien qu'il ne s'agisse pas d'une transition thermodynamique au sens strict du terme. En effet le comportement rappelle celui des transitions du second ordre, mais l'effet de la température n'y est pas le même ; de plus il ne s'agit pas d'une transition entre deux états d'équilibre. Il s'agit d'un effet cinétique : l'élévation de la température augmente la mobilité de portions importantes de la chaîne principale – quelques dizaines de liaisons chimiques –, et les chaînes peuvent se déplacer avec des constantes de temps faibles qui donnent des possibilités d'écoulement macroscopique visqueux. Le coefficient d'expansion thermique subit une variation finie. Si c'est à un refroidissement à vitesse V depuis une température 20 K au-dessus de T_g que l'on soumet l'échantillon, on observe une augmentation rapide de la viscosité et du module de rigidité. Le coefficient d'expansion diminue, à l'opposé de ce qui a été observé, par élévation de la température. Ce qui est remarquable c'est que l'intervalle de quelques kelvins dans lequel le changement est observé est déplacé vers les températures élevées – quelques kelvins – pour des vitesses de refroidissement importantes. Plus la vitesse est élevée moins la matière a le temps de « suivre », la matière est hors d'équilibre. Le volume spécifique comme la compliance (l'inverse du module) sont plus élevés à une température donnée, inférieure d'une dizaine de kelvins à T_g , quand la vitesse de refroidissement a été plus rapide (figure 1.5). Il faudra attendre beaucoup de temps pour retrouver les valeurs qui auraient été obtenues lors d'un refroidissement lent. Un réchauffage d'une ou deux dizaines de kelvins au-dessus de T_g remet rapidement la matière à l'équilibre.

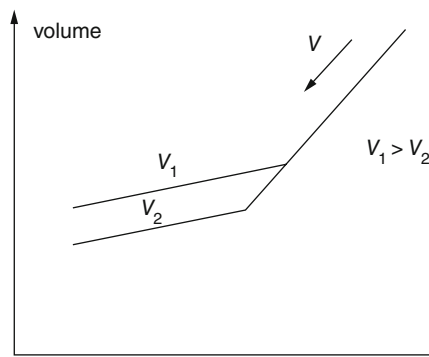


Figure 1.5 – Variation du volume spécifique autour de T_g selon la vitesse de refroidissement V .

1.3.2 Polymères semi-cristallins

Pour certains polymères dont la chaîne présente les régularités de structure citées au paragraphe 1.1.1 on observe aux rayons X un ordre cristallin. Cet ordre n'est

pas celui des monocristaux, loin de là, mais il est évident que des zones se sont organisées. Corrélativement il existe un domaine de température restreint à une dizaine de kelvins où on observera toutes les caractéristiques d'une fusion – augmentation très rapide du volume spécifique avec absorption de chaleur, passage de l'état de solide à celui de liquide visqueux. Au refroidissement on observe les phénomènes inverses quoique avec retard. Le domaine des températures de cristallisation est toujours inférieur à celui de la fusion, il y a retard à la cristallisation. Contrairement à la transition vitreuse, la fusion d'un polymère est bien une transition thermodynamique du premier ordre. La température de fusion à pression constante est bien définie pour une chaîne polymère donnée si on a pris soin de recuire la matière au voisinage de la fusion pour obtenir l'ordre maximal. L'observation optique montre des zones de cristallisation plus réfringentes. La forme et la taille des zones dépendent des conditions de refroidissement et de la présence de germes hétérogènes. De nombreuses expériences indiquent que les zones cristallisées sont formées de portions de chaînes arrangées régulièrement dans l'espace. Les chaînes peuvent être des zigzags plans régulièrement organisés comme dans le PE, ou des hélices comme dans le PP. Les chaînes moléculaires sont beaucoup trop longues pour ne pas se replier hors de la zone du cristal, mais elles y entrent à nouveau de façon adjacente, ou pénètrent dans une zone voisine. On peut expliquer le repliement des chaînes par le raisonnement thermodynamique suivant : le nombre de configurations géométriques d'un enchaînement de n atomes où 3 positions – cas d'une chaîne de carbones – sont possibles par rotation est très grand (3^n) ; le zigzag plan ou l'hélice sont des cas exceptionnels d'entropie très basse, donc improbables. Plus n est grand, plus le cristal est épais, et plus son point de fusion est élevé. C'est pour cette raison que, quelle que soit la masse molaire des chaînes, le point de fusion de l'échantillon atteint très vite une limite. Les paraffines qui cristallisent en chaînes zigzag non repliées ont un point de fusion qui atteint 110 °C pour 80 carbones ; pour 400 carbones on est au-dessous de 130 °C avec une asymptote. Le polyéthylène linéaire, qui a la même structure chimique, reste en dessous de 140 °C pour 20 000 comme pour 100 000 carbones (figure 1.6).

La difficulté d'organiser des chaînes très longues, leur enchevêtrement dans un échantillon liquide font que les polymères industriels présentent un degré restreint de cristallinité. Le maximum serait atteint par la précipitation lente à partir de solutions diluées, mais cela ne présenterait aucun avantage technique. On demeure en général pour les semi-cristallins cristallisés en masse dans la zone des 35-55 % de cristallinité. Une portion non négligeable de la matière est moins bien ordonnée, on détecte toujours la transition vitreuse de la portion la plus amorphe. De toute façon toute molécule a des extrémités dont la géométrie est différente de celle de chaînons intermédiaires, ces extrémités et aussi les zones de repliement ne peuvent entrer dans le cristal sans le déformer. Ajoutons que les réactions chimiques de la polymérisation ne sont jamais parfaitement reproduites, des accidents conduisent à des chaînons non conformes qui ne peuvent pas non plus entrer dans le cristal. On remarquera que l'étrépage macroscopique d'un échantillon, à une température où il ne reprendra pas facilement sa forme, favorisera la cristallisation ; c'est le cas des filaments industriels de polyéthylène, de Nylon ou de polyester comme celui

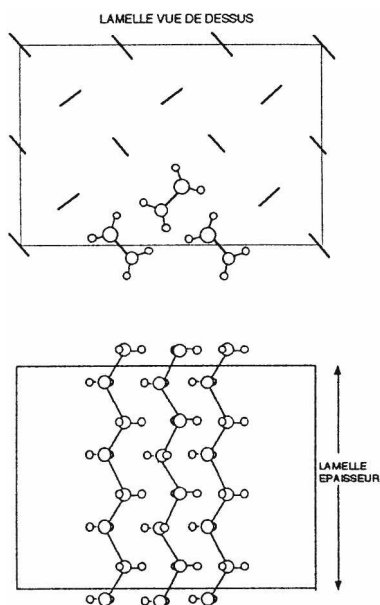


Figure 1.6 – Portions de chaînes de PE cristallisées en lamelles.

des films étirés de polypropylène, de polyester ou de poly(fluorure de vinylidène). C'est aussi le cas du caoutchouc naturel, qui durcit pour un étirage important. Il faut donc se représenter la matière semi-cristalline comme un continuum de chaînes dont des portions sont assemblées dans des zones ordonnées de densité plus élevée que la moyenne. La coexistence de zones denses de forte cohésion liées par des chaînes dont on verra qu'elles se déforment élastiquement est à l'origine de la résilience de ce type de polymères.

On reviendra au chapitre 3 sur les morphologies cristallines observées lors de la mise en forme et sur la cinétique de cristallisation, sujet lié à celui de la mise en forme des matériaux polymères.

La nécessité de pouvoir s'assembler pour des portions de chaînes assez longues et de pouvoir se désengager de leurs enchevêtrements naturels exclut les polymères thermodurcissables de la classe des semi-cristallins. Les copolymères statistiques sont aussi exclus par absence de régularité. Il faut donc des conditions très particulières pour produire des polymères cristallisables. Les réactions de polymérisation forment une classe de réactions chimiques particulièrement exigeantes, puisque la même réaction doit pouvoir être reproduite sans erreur un très grand nombre de fois ; on ne pourrait sinon assembler de longues chaînes à partir de petits chaînons monomères.

1.3.3 Transitions sous-vitreuses

On observe au-dessous de la température de transition vitreuse des zones de température où se produisent également des changements du coefficient d'expansion thermique. Ce sont des phénomènes plus discrets dont l'origine est dans des mouvements locaux de groupes d'atomes. Ces mouvements concernent des

portions de la macromolécule beaucoup plus restreintes que pour la transition vitreuse. On peut citer le cas classique de la déformation chaise-bateau du groupe cyclohexyle, mais il en est bien d'autres. Ces transitions sont en relation avec des modifications des propriétés mécaniques et diélectriques. De toute façon de petits mouvements locaux sont souvent nécessaires au déclenchement de mouvements coopératifs de plus grande étendue. On désigne en général la transition vitreuse par α et les transitions sous-vitreuses par β , γ ...

A

PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES MATÉRIAUX POLYMÈRES

1.4 Élasticité et viscoélasticité

1.4.1 Comportement élastique

Au-dessous de la transition vitreuse, les polymères amorphes ou semi-cristallins ont des comportements du même type. La partie semi-cristalline, d'une grande cohésion, est peu déformable sinon par les déformations des liaisons interatomiques. La partie inorganisée gouverne le comportement de l'ensemble.

Au-dessus de la transition vitreuse les polymères amorphes ont un comportement de liquide très visqueux comme on le verra plus loin. Les polymères semicristallins, au contraire, peuvent dans certains cas subir des déformations importantes en détruisant partiellement les zones cristallines ; elles se reforment immédiatement à l'intérieur d'une autre forme macroscopique du solide, comme dans les étirages avec striction.

Au voisinage de la transition vitreuse d'un polymère amorphe peuvent se produire des mouvements coopératifs comme il a été dit précédemment. La sollicitation mécanique de l'échantillon pour le déformer induit une réponse instantanée élastique, et en même temps un écoulement visqueux donc non récupérable. Une torsion alternative de fréquence imposée induit une réponse avec un décalage de phase. Le module mécanique de la réponse à la sollicitation est un module complexe G^* avec une partie en phase avec la sollicitation G' , c'est le module élastique, et un module en quadrature qui sera le module visqueux G'' . On peut tracer à fréquence fixée et température variable un diagramme de G' et G'' comme de G''/G' qui est la tangente de l'angle de perte δ (figure 1.7). La position du maximum de $\tan \delta$ en fonction de la température est un repère de la transition vitreuse.

À une fréquence différente la température du maximum observé de $\tan \delta$ est différente, la température augmente avec la fréquence. On peut l'expliquer en supposant que plus le temps donné à la matière pour se déformer est court, plus la vitesse de ses déplacements due à son agitation thermique doit être grande. De façon corrélative, à température fixée, la fréquence d'observation du maximum croît avec la température. Sauf pour la transition vitreuse, le logarithme de la fréquence du maximum d'amortissement est une fonction linéaire décroissante de l'inverse de la température absolue, c'est-à-dire que la fréquence suit une loi d'Arrhenius (figure 1.8). Les différentes droites représentatives convergent en un point unique. Dans ce système la courbe – et non la droite – que suit le point représentatif de la transition vitreuse tend à rejoindre le même point. La transition vitreuse α suit la loi WLF (Williams-Landel-Ferry, cf. 3.1.3).

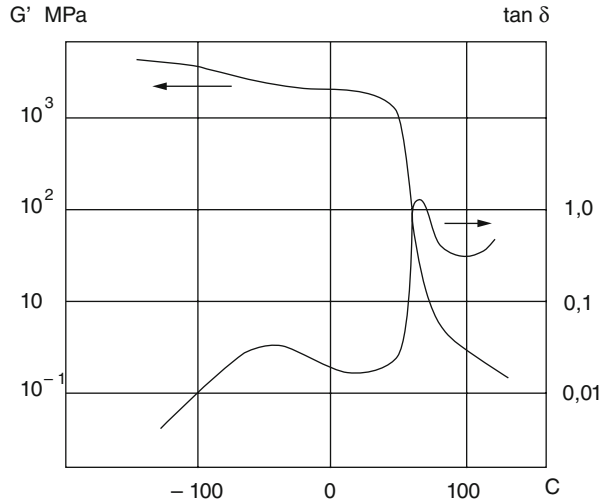


Figure 1.7 – Module élastique et tangente de l'angle de perte en fonction de la température.

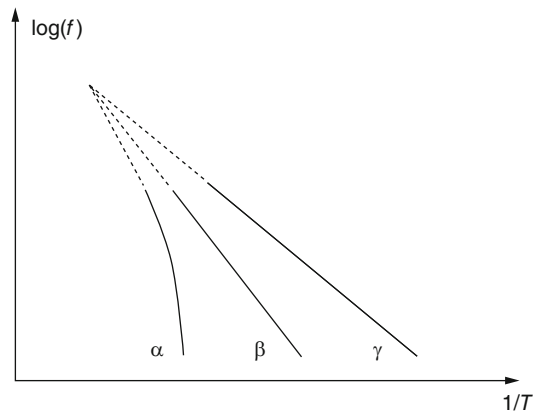


Figure 1.8 – Logarithme de la fréquence des transitions en fonction de l'inverse de la température absolue.

Les graphes représentant G' , G'' , $\tan \delta$ sont appelés des spectres mécaniques dynamiques. La zone où $\tan \delta$ est élevée est une zone d'amortissement, l'énergie mécanique s'y transforme en chaleur. On repère le comportement thermomécanique en fonction de la température ou de la fréquence des sollicitations. Il apparaît que, si on porte en abscisse le logarithme de la fréquence, les courbes obtenues à des températures différentes se superposent par des translations parallèles à l'axe des fréquences. D'où le concept d'une équivalence temps/température (figure 1.9). En expérimentant à des températures différentes, mais dans un domaine de fréquences fixé par les possibilités de la technique expérimentale,

taille utilisée, on obtient des arcs de courbes qui peuvent être raccordés par des translations parallèles à l'axe des fréquences (figure 1.10). On obtient une courbe maîtresse qui représente à une température donnée l'ensemble des résultats possibles dans un domaine de fréquences élargi. Comme on porte le logarithme des fréquences il suffit de changer le sens de l'axe pour lire les résultats en temps. Les fréquences très basses correspondent à des résultats que l'on obtiendrait par des mesures de fluage de longue durée. La température de transition dépend de la fréquence de sollicitation, en revanche la hauteur du plateau dynamique entre l'état vitreux et l'état de liquide vrai n'en dépend pas. La hauteur de ce plateau est une caractéristique importante des élastomères, elle en fixe la rigidité. La longueur du plateau est liée à la largeur du domaine d'utilisation.

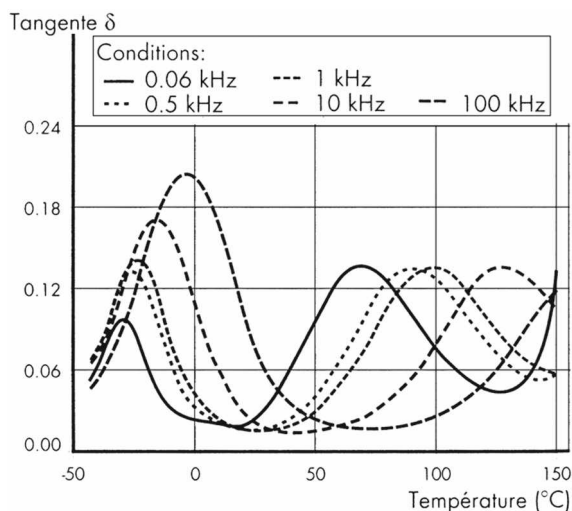


Figure 1.9 – Tangente de l'angle de perte diélectrique du PVDF SOLEF 1010 en basse fréquence en fonction de la température.

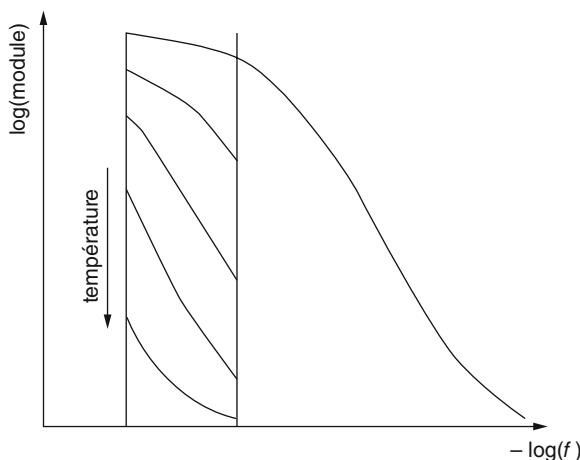


Figure 1.10 – Construction d'une courbe maîtresse.

1.4.2 Caractère viscoélastique des polymères

On vient de voir que le comportement d'un polymère à une sollicitation mécanique dépend, à une température donnée, de la vitesse de l'application de la contrainte, et que le résultat de l'application d'une contrainte fixe n'est pas nécessairement proportionnel à l'intensité de la contrainte. Au bout d'un temps suffisamment long on observera un module de fluage qui sera celui d'un module mesuré à temps court à une température supérieure. Cette double influence de la durée et de la température caractérise la viscoélasticité des polymères.

La viscoélasticité n'est pas réduite au domaine de la traversée de la transition vitreuse. Au-dessous de T_g on dit avoir affaire à un solide vitreux, au-dessus à un liquide (pour un polymère amorphe). Pour les semi-cristallins, le caractère de solide viscoélastique se maintient jusqu'au voisinage de la fusion. Dans un domaine étendu de températures au-dessus de T_g pour un amorphe, jusqu'à la fusion pour un semi-cristallin, la complaisance ne croît pas vite, il faut aller au-delà pour que le module s'effondre et que la viscosité diminue rapidement avec la température. Ce quasi-plateau est appelé le plateau caoutchoutique car la matière, bien que capable d'écoulement sous une contrainte, récupère une grande partie de sa déformation quand cesse la contrainte (figure 1.11). Les chaînes sont bien enchevêtrées, elles se déplacent difficilement les unes par rapport aux autres. Quand cesse la contrainte les portions de chaînes étirées entre des nœuds, même non permanents, exercent une traction sur ces nœuds. Cette traction est le résultat de l'agitation thermique. Le phénomène est analogue à ce qui se passe pour un serpent étendu et fixé par ses extrémités : il s'agit et par là exerce une traction sur les points de fixation. Pour le polymère l'agitation est proportionnelle à la température absolue, elle tend à donner une forme plus ramassée de pelote et toute déformation qui tend à modifier la forme moyenne de la pelote provoque une réaction proportionnelle à la température absolue. Cette force élastique est de nature entropique. La part du module d'élasticité des caoutchoucs polymères d'origine entropique croît avec la température. La part du module qui est liée à la dilatation thermique diminue comme pour les solides ordinaires.

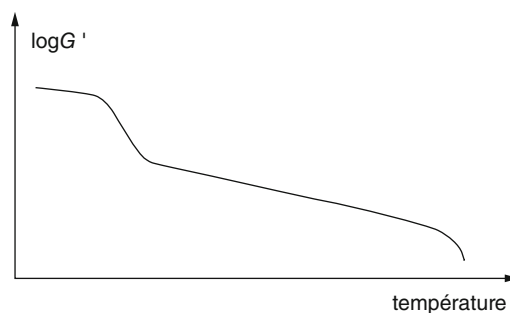


Figure 1.11 – Plateau caoutchoutique.

Pour expliquer l'étendue du plateau caoutchoutique il faut faire appel à la notion de temps de relaxation du matériau τ . Ce temps suit une loi de type Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$$

Pour expliquer que le module décroît lentement au long du plateau caoutchou-
tique mais décroît rapidement au-delà, il faut que la matière présente un spectre
de temps de relaxation. L'extrémité supérieure du plateau correspond à l'acti-
vation du temps τ le plus long. On suppose ici qu'il s'agit de déformations faibles
comme pour une sollicitation alternative. Pour les déformations importantes de
polymères réticulés on n'observe pas la chute du module car la déformation est
limitée, c'est le cas des élastomères vulcanisés.

1.4.3 Modèles analogiques des comportements viscoélastiques

Pour modéliser le comportement viscoélastique on a recours aux modèles méca-
niques de Maxwell et de Kelvin-Voigt. Ce sont des modèles où on fixe en série
ou en parallèle des ressorts et des amortisseurs. Les ressorts sont parfaitement
élastiques avec une raideur appropriée G , les amortisseurs sont parfaitement vis-
queux, leur force de freinage est proportionnelle à la seule vitesse de déformation
avec un coefficient η . Un ensemble série (figure 1.12), d'un ressort et d'un amor-
tisseur – modèle de Maxwell – présente un temps de relaxation :

$$\tau = \eta/G$$



Figure 1.12 – Modèle de Maxwell.

Si l'on place un grand nombre de ces éléments en parallèle, on obtient le modèle
de Maxwell généralisé. Il présente alors une distribution de temps de relaxation.
Ce modèle représente assez bien les liquides viscoélastiques. Pour une mise en
écoulement par un cisaillement constant le ressort retarde la mise en écoule-
ment ; quand cesse la contrainte le ressort n'est plus sollicité et l'écoulement
s'arrête immédiatement. Cette dissymétrie de comportement est remarquable ;
pour un liquide ordinaire (newtonien) l'écoulement commence et cesse avec la
contrainte de cisaillement. Par ailleurs, dans ce modèle, une déformation rapide
(du ressort) se relaxe exponentiellement.

Le modèle de Kelvin-Voigt utilise un ressort et un amortisseur en parallèle
(figure 1.13). Il représente le solide viscoélastique. Soumis à une contrainte l'ensemble
ne se déforme qu'avec retard à cause de l'amortisseur, et quand cesse la contrainte le
retour à l'équilibre se fait aussi avec retard, le temps que le ressort change de lon-
gueur, car freiné par l'amortisseur. On généralise ce modèle à plusieurs des éléments
précédents placés en série. Chaque élément présente un temps caractéristique τ .

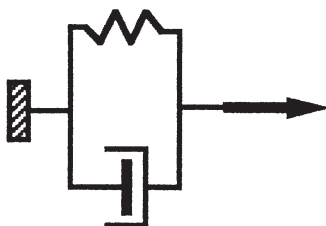


Figure 1.13 – Modèle de Kelvin-Voigt.