# Les matériaux Polymériques

#### Plan

### Les polymères

Formation des polymères

- A Unités fondamentales
- B Polymérisation
- C Degré de polymérisation
- D Structure des polymères
- E Types de polymères

Propriétés des polymères

- A Propriétés physiques
- B Propriétés mécaniques

Modification des propriétés des polymères

- A Bonification
- B Dégradation

#### Des Matériaux

*ch.12 et sections* 3.3.4, 4.2.6, 6.2, 8.5

#### Les polymères

### Introduction

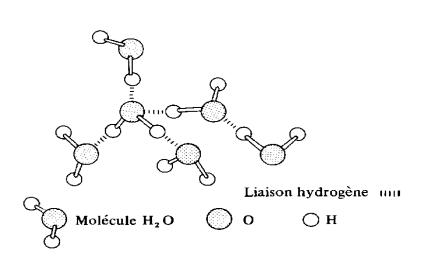
\* Généralités

classe de matériaux très récente

- \* créés il y a une centaine d'années
- \* grande expansion à partir des années 60-70
- \* production actuelle de plus de 100 millions de tonnes par an
- \* utilisation dans presque tous les domaines
  - → ère des matières plastiques
- \* Types de polymères
- produits de synthèse (macromolécules)
   classe de polymères
- thermoplastiques
- thermodurcissables
- élastomères

### \* Généralités

- chaînes d'atomes (liaisons covalentes) reliées entre elles par des liaisons faibles (Van der Waals → dipôle électrique)
- limite du modèle électrostatique
  - \* le module d'élasticité des polymères n'est pas relié directement à l'énergie de cohésion du matériau
  - \* il résulte plutôt des interactions secondaires entre les macromolécules de chacune des chaînes → faible rigidité



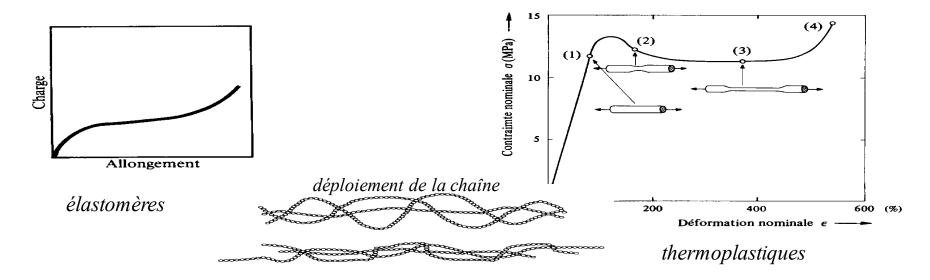
liaisons VdW entre des chaînes de polyamide 6-6 (nylon)

### \* Généralités

- propriétés mécaniques
  - \* courbes de traction
  - \* rigidité : faible
  - \* ductilité : n'est pas causée par le déplacement des dislocations
  - \* transition ductile/fragile sur de faibles écarts de température
  - \* fluage et relaxation aux températures normales d'utilisation

#### - autres propriétés

- \* isolants thermiques et électriques
- \* non miscibles à l'état solide



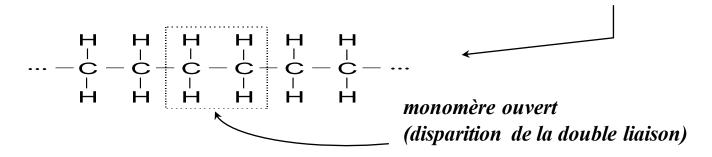
# Formation des polymères

A - Unités fondamentales

- \* Polymères
  - macromolécules organiques formées par la répétition d'unités élémentaires appelés monomères
- \* *Monomères* exemples
  - \* polyéthylène : le monomère est C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (éthylène)

$$egin{array}{c} \mathbf{H} & \mathbf{H} \\ \mathbf{C} & \mathbf{C} \\ \mathbf{H} & \mathbf{H} \end{array}$$

- le carbone a 4 é- de valence
- à l'état monomère, les atomes de C établissent une double liaison entre eux
- la polymérisation consistera à ouvrir la liaison double pour former une chaîne de monomères

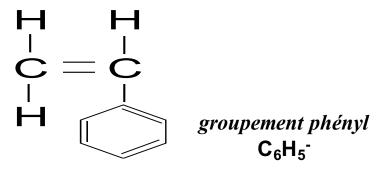


# Formation des polymères

A - Unités fondamentales

Monomères - exemples (suite)

\* polystyrène (styrène)



\* polychlorure de vinyle (chlorure de vinyle) PVC

$$egin{array}{c} \mathbf{H} & \mathbf{H} \\ \mathbf{C} & \mathbf{C} \\ \mathbf{H} & \mathbf{C} \end{array}$$

quantité de monomères

- entre 10<sup>3</sup> et 10<sup>6</sup>
- la longueur de la chaîne peut atteindre 10 mm

# Composition, structure et point d fusion de quelques unités monomères

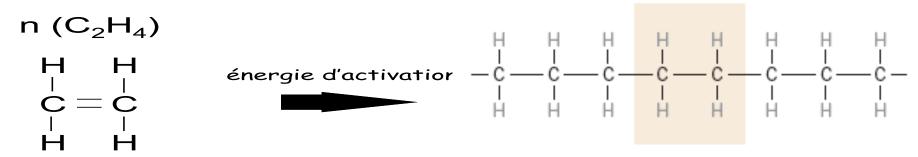
Name	Composition	Structure	Boiling Point (°C)
Methane	$\mathrm{CH_4}$	$\begin{array}{c} H \\   \\ H - C - H \\   \\ H \end{array}$	-164
Ethane	$C_2H_6$	H H     H-C-C-H 	-88.6
Propane	$\mathrm{C_3H_8}$	H H H 	-42.1
Butane	$C_4H_{10}$		-0.5
Pentane	$C_5H_{12}$		36.1
Hexane	$C_6H_{14}$		69.0

#### B - Polymérisation

# \* Polymérisation par addition

réaction de monomères entre eux pour former une chaîne de polymère

#### ex.: polyéthylène



dan l'espace 3 dimensions

- deux conditions sont nécessaires
  - \* ouvrir la double liaison C=C
    - → fournir une énergie d'activation

<sup>\*</sup> démarrer et terminer la chaîne

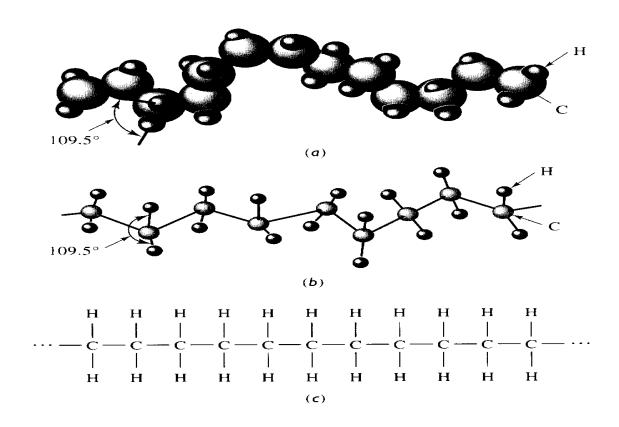
### \* Polymérisation par addition (suite)

- rôle des initiateurs : réactifs chimiques ajoutés aux monomères
  - \* permettent d'ouvrir la double liaison
  - \* radicaux qui se placent en tête ou en fin de chaîne

$$\begin{array}{c} H & H & H & H & H & H \\ \hline C & C & C & C & C \\ \hline C & C & C & C \\ \hline C & C & C \\ C & C \\ \hline C & C & C \\ C & C \\ \hline C & C & C \\ C & C \\ \hline C & C & C \\ C & C \\ \hline C & C & C \\ C & C \\ \hline C & C & C \\ C & C \\ \hline C & C & C \\ C & C \\ \hline C & C \\ C & C \\$$

# \* Polymérisation par addition (suite)

- représentation de la structure du polyéthylène
- (a) modèle solide tridimensionnel
- (b) modèle «espace» tridimensionnel
- (c) modèle simple bidimensionnel



# \* Polymérisation par addition (suite)

- cinétique de la polymérisation par addition

#### - Remarques

- \* la réaction n'engendre aucun sous-produit
- \* les masses moléculaires des chaînes sont différentes (chaînes de différentes longueurs)
  - \* les vitesses de réaction sont rapides
- \* copolymérisation : lorsque les monomères qui se lient entre eux ne sont pas de même nature

### Quelques polymères et leurs unités de monomères

	Polymer		Repeat Unit
		Polyethylene (PE)	H H -C-C- -   H H
		Poly(vinyl chloride) (PVC)	H H
		Polytetrafluoroethylene (PTFE)	$\begin{array}{c c} F & F \\ \mid & \mid \\ -C-C- \\ \mid & \mid \\ F & F \end{array}$
		Polypropylene (PP)	H H
C = C $C - C$ $C - C$		Polystyrene (PS)	H H -C-C-
Н Н			

# \* Polymérisation par condensation

- réaction de deux produits différents pour en former un troisième, accompagnée d'un sous-produit
- exemple : formation de la bakélite

$$A + B \Longrightarrow P + Sous Produit$$
(faible masse moléculaire)

Formaldéhyde

H

2 Phénols

Bakélite 
$$+H_2O$$

OH

H

OH

H

BAKÉLITE

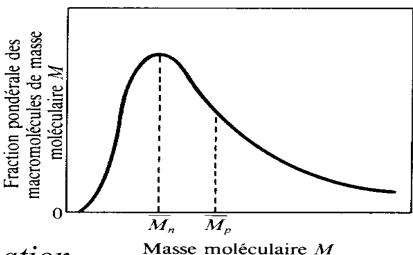
H

POLYFONCTIONNEL

#### •distribution de masses moléculaires

- la polymérisation est un processus aléatoire
- les chaînes n'ont pas la même longueur
  - obtention de macromolécules ayant des masses moléculaires différentes

Allure générale de la distribution de masses moléculaires



### C- Degré de polymérisation

- Le degré moyen de polymérisation correspond au nombre moyen de monomères par macromolécules

masse moléculaire moyenne en nombre

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

 $\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_i}{\sum_{i=1}^{n}}$  où  $n_i$  est la fraction molaire de macromolécules (nombre de molécules) qui ont une masse molaire  $M_i$ 

# Degré de polymérisation (suite)

- masse moléculaire moyenne en poids

$$\overline{M}_p = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

 $\overline{M}_{p} = \frac{\sum_{i} w_{i} M_{i}}{\sum_{i} w_{i}}$  où  $w_{i}$  est la fraction de macromolécules (en masse) qui ont une masse molaire  $M_{i}$ 

- indice d'hétérogénéité
  - → mesure de la dispersion des masses moléculaires

$$H = \frac{\overline{M}_{p}}{\overline{M}_{n}}$$

$$H=1 \text{ si toutes les macromolécules ont la même masse (même nombre de monomères)}$$

- degré moyen de polymérisation
  - → nombre moyen de monomères présents dans les macromolécules

$$\overline{x} = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$
 où  $M_0$  est la masse moléculaire du monomère

### D - Structure des polymères

\* Les chaînes de polymères

#### linéaires :

liaisons de VdW entre les chaînes, les chaînes sont enchevêtrées

#### ramifiées

- •branchements sur une chaîne linéaire
- liaisons de VdW entre les chaînes
- augmentation de l'encombrement

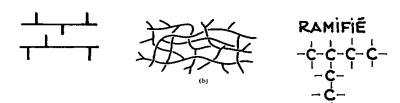
#### réticulées

- •réseau tridimensionnel de chaînes liées chimiquement entre elles
- •le pontage entre les chaînes se fait avec des liaisons solides (covalentes)

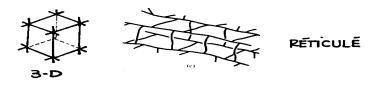


Linéaire

Ex. polyéthylène, polystyrène, nylon



Ex. polyéthylène à faible densité (LDPE)



Ex. epoxydes, phenol-formaldehydes

# Les chaînes de polymères

- exemple : les polyéthylènes

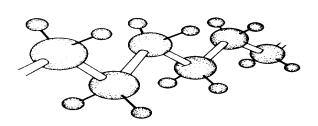
chaîne linéaire

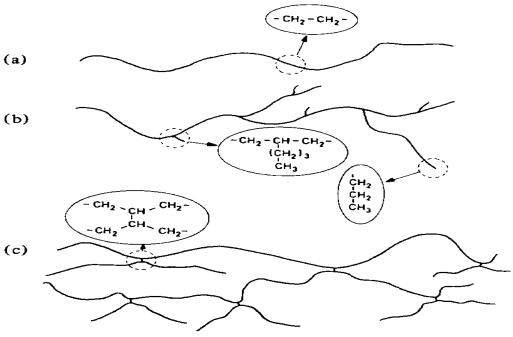
chaînes ramifiées

(c)

#### chaînes réticulées

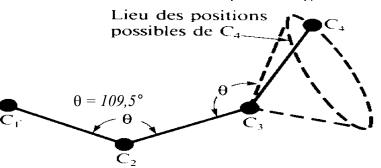
Représentation 3D de la chaîne moléculaire du polyéthylène





L'angle entre la liaison C-C est de 109,5°

→ les chaînes ne sont donc pas rectilignes



- D Structure des polymères
  \* Architecture atomique des polymères
  - disposition des chaînes moléculaires
    - \* au hasard, sans ordre particulier
      - → polymère amorphe
    - \* en ordre, de façon alignée
      - → polymère ayant une certaine cristallinité

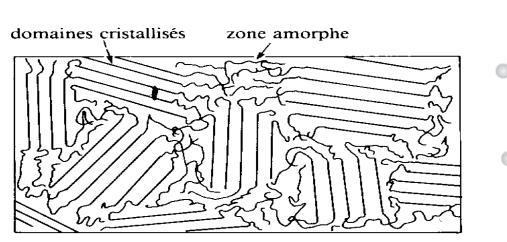




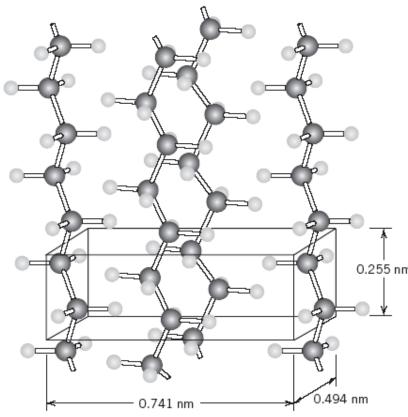
- cristallisation
  - \* rarement complète (à cause de l'encombrement)
  - \* favorisée si :
    - symétrie, structure simple
    - régularité des chaînes
    - absence de ramifications et de réticulations

# \* Architecture atomique des polymères

- représentation schématique de la cristallisation des polymères
  - \* zones cristallisées : les chaînes se replient sur elles-mêmes
  - \* zones amorphes : au cours du refroidissement, les chaînes n'ont pas le temps de s'arranger de façon régulière



Polyéthylène: Orthorhombique



# \* Degré de cristallinité

Les petites molécules  $(H_2O)$  sont cristalline à l'état solide, mais les polymères sont fréquemment partiellement cristalline en raison de leur taille et leur complexité

Polymères : analogues à des alliages à deux phases

Le Degré de cristallinité peut varier d'un état totalement l'amorphe à 95% cristallin, il est donné par:

% crystallinity = 
$$\frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

 $\rho_s$ : masse volumique du matériaux

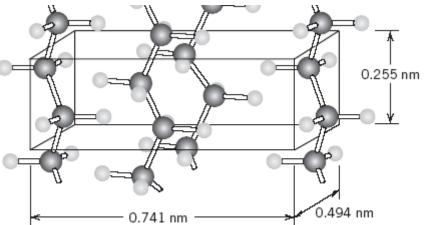
 $\rho_{\text{a}}$  : masse volumique de la phase amorphe

 $\rho_c$ : masse volumique de la phase cristalline

#### Exercice:

- a) Calculer la densité du polyéthylène totalement cristalline sachant qu'une maille contient deux unités d'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).
- B) Calculer le degré de cristallinité d'un polyéthylène réticulé qui a une densité= 0.925 g/cm3. La densité de la phase amorphe est 0.870 g/cm<sup>3</sup>.

$$A_C$$
=12.01 g/mole,  $A_H$ =1.0008g/mole



$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A}$$

Réponse: a)

A=28.05 g/mole

Vc=(0.741)(0.494)(0.255) nm<sup>3</sup>

 $=9.33 \ 10^{-23} \ cm^3/maile$ 

 $\rho$ =0.998 g/cm<sup>3</sup>

b)

$$= \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

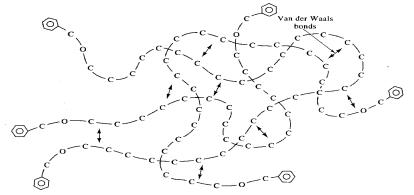
$$= \frac{0.998 \text{ g/cm}^3 (0.925 \text{ g/cm}^3 - 0.870 \text{ g/cm}^3)}{0.925 \text{ g/cm}^3 (0.998 \text{ g/cm}^3 - 0.870 \text{ g/cm}^3)} \times 100$$

$$= 46.4\%$$

### E - Types de polymères

# \* Thermoplastiques

- particularités structurales
  - \* taille des molécules limitée
  - \* structure linéaire ou ramifiée
- \* amorphes ou semi-cristallins principales propriétés
  - \* matériaux généralement ductiles
  - \* recyclables
  - \* fusibles à haute température



cohésion du matériau assuré par

- liaisons de VdW
- enchevêtrement des chaînes

élévation de température

- passent à l'état fondu
- peuvent être mis en forme par coulage
- processus réversible qui peut être répété un grand nombre de fois

*Thermodurcissables* particularités structurales structures réticulées, formant un réseau 3D des liaisons covalentes assurent les pontages entre les chaînes principales propriétés résistances mécaniques et thermiques plus élevées que celles de la classe des thermoplastiques souvent fragiles inffusibles (donc non recyclables) - à dause de la structure 3D rigide jusqu'à la température de décomposition conséquences sur la mise en œuvre - lente et difficile

### \* Élastomères

- particularités structurales
  - \* polymères linéaires ayant de grandes masses moléculaires (100 000 à 500 000 g/mol)
  - \* structure intermédiaire entre les thermoplastiques et les thermodurcissables
    - → introduction entre les chaînes d'une certaine quantité de liaisons pontales (covalentes)
       10 à 100 fois moins que les thermodurcissables

### E - Types de polymères

# \* Résumé

TABLE 15-1 Comparison of the three polymer categories

Behavior	General Structure	Diagram
Thermoplastic	Flexible linear chains	
Thermosetting	Rigid three-dimensional network	Cross-link
Elastomers	Linear cross-linked chains	Cross-link

# Propriétés des polymères

A - Propriétés physiques

\* Masse volumique

- peu élevée p/r aux autres types de matériaux

\* la légèreté est une des qualités ayant le plus contribué à la diffusion des polymères

\* cause : faible poids atomique des atomes constituant les chaînes (H et C)

 $\rightarrow$  0,9 à 2,2 g/cm<sup>3</sup>

→ la résistance spécifiqueR<sub>m</sub>/ρ

Tableau 12.4 Masse volumique, résistance à la traction et résistance spécifique de quelques métaux et polymères

Matériau	Masse volumique, ρ (g/cm³)	Résistance à la traction, <i>R<sub>m</sub></i> (MPa)	$R_m/ ho$
Acier à 0,1 % C, laminé à froid	7,8	450	58
Laiton (Cu-30 % Zn) recuit	8,3	400	48
Al–4 % Cu, trempé et vieilli	2,8	350	125
Polyéthlyène de haute densité (PEhd)	0,96	30	30
Nylon 6-6 (PA 6-6)	1,12	80	71
ABS	1,1	45	41

- \* Propriétés thermiques
  - coefficient de dilatation linéique élevé
  - conductivité thermique faible
    - \* utilisation comme isolants thermique
- \* Propriétés électriques
  - faible conductivité : isolants électriques
- \* Propriétés optiques
  - à l'état amorphe, les polymères transmettent bien la lumière
  - ex.: \* polyacryliques
    - transmission lumineuse > 90%
    - utilisation pour les vitrages
    - \* polycarbonates
      - transmission lumineuse ≈ 88%
      - utilisation pour les lentilles

### B - Propriétés mécaniques

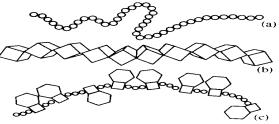
# \* Déformations des polymères

- mécanismes de déformation

\* variation des angles entre les atomes de carbone dans les liaisons covalentes C-C

\* déploiement des chaînes qui sont enchevêtrées et repliées sur ellesmêmes

La souplesse des chaînes est fonction de l'encombrement des groupes latéraux (donc des monomères)



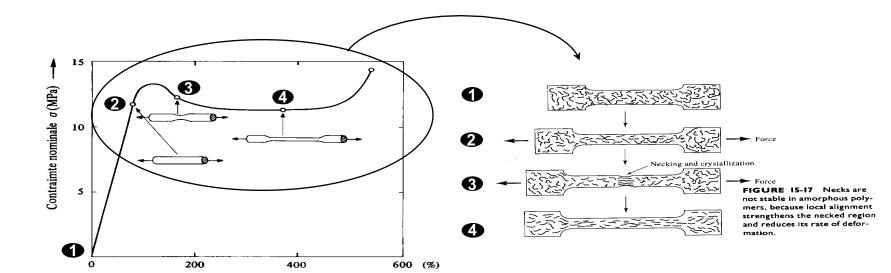
(b)

(a)

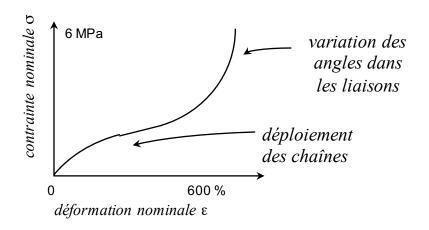
# \* Déformations des polymères

- cas des thermoplastiques (ex.: nylon)

Déformation nominale  $\epsilon$ 

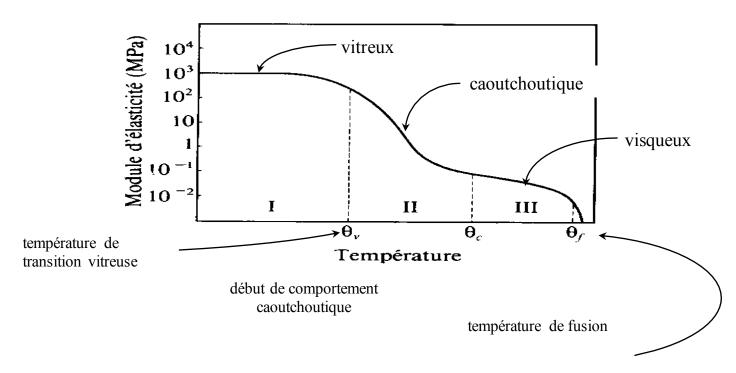


- cas des élastomères \* ex.: caoutchouc



### \* Rigidité des polymères

- Rigidité des thermoplastiques : varie beaucoup avec la température



zone 1 : - état vitreux

- polymère dans un état dur et fragile

zone 2: - augmentation de la souplesse

- comportement caoutchoutique

zone 3 : - effondrement de la rigidité

- comportement de liquide visqueux

# \* Rigidité des polymères

#### - Rigidité des thermodurcissables

- \* rigidité importante
- \* conservée jusqu'à leur dégradation

#### - Rigidité des élastomères

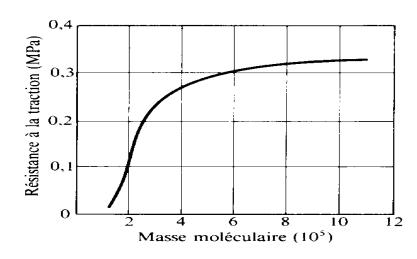
- \* habituellement très faible
- \* augmente avec la déformation (alignement des chaînes)
- \* augmentation avec le nombre de liaisons pontales
- \* existence d'une température de transition vitreuse (transition ductile-fragile)

#### Autres propriétés mécaniques

#### - Résistance à la traction

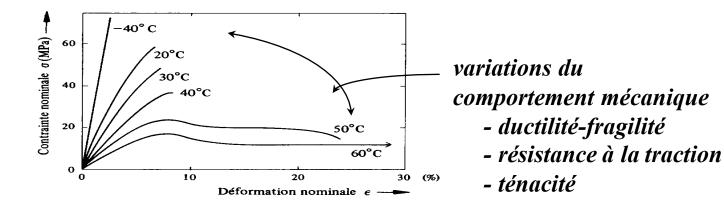
\* la résistance à la traction d'un polymère à chaînes linéaires est fonction de sa masse moléculaire moyenne (longueur des chaînes)

\* ex.: caoutchouc synthétique butyle



#### - Transition ductile/fragile

- \* domaine de température d'utilisation restreint
- \* variations importantes des comportements mécaniques avec la température



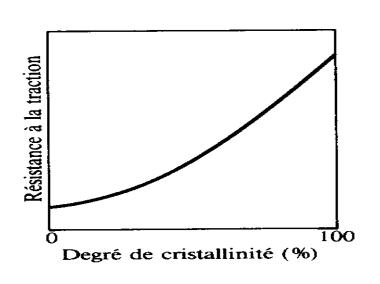
# Modification des propriétés

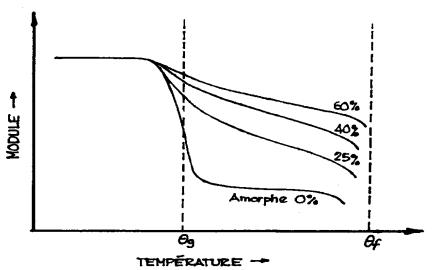
#### \* Introduction

- la rigidité et la résistance à la traction sont les principales propriétés à modifier : elles sont fonction de la température et de l'arrangement des chaînes
- Méthodes de modification: varier la composition et/ou de la structuration

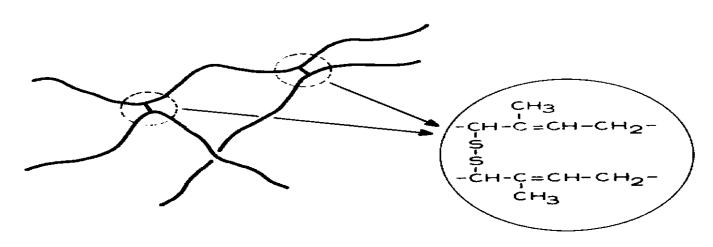
### \* Modification des propriétés

- cristallinité: augmentation de la rigidité et de  $R_m$  en fonction du degré de cristallinité





- \* Modification des propriétés
- réticulation
  - \* formation d'un réseau 3D en pontant les chaînes
    - \* ex.: le caoutchouc
  - -à l'état naturel → liquide visqueux
  - le pontage (liaisons fortes) permet d'augmenter
  - la rigidité → vulcanisation (atomes de soufre)



plus de soufre → plus de liaisons pontales → plus de rigidité

- réticulation (suite)
  - vulcanisation

processus de réticulation

- ouverture de la double liaison C=C de la chaîne

- obtention d'une liaison covalente intense entre les deux chaînes linéaires, par l'intermédiaire du soufre

réticulation par le soufre

### \* Modification des propriétés

- copolymérisation et mélanges
  - \* formation «d'alliages»
  - \* ex.: dispersion fine de chacun des constituants
    - → plastiques ABS utilisé dans l'industrie automobile (mélange de 3 polymères)

- utilisation d'additifs
  - \* colorants, pour changer la couleur du matériau
  - \* stabilisants, pour retarder la dégradation (ex.: noir de carbone)
  - \* plastifiants, pour améliorer la souplesse (ex.: PVC)

- \* Vieillissement physique
  - action des solvants
    - \* ex.: l'eau qui pénètre entre les chaînes du polymère entraîne un gonflement → craquelures ou fissures
- \* Vieillissement et dégradation chimique
  - oxydation
    - \* fixation de l'O<sub>2</sub> → baisse des propriétés mécaniques
  - dégradation thermique
    - \* rupture des chaînes
    - \* dépolymérisation
    - \* réactions
    - \* combustion

#### photodégradation

- \* Exemple : photodégradation du caoutchouc
  - effet néfaste des rayonnements ultraviolets (UV)
  - mécanisme de dégradation
    - \* ouverture de la double liaison C=C de la chaîne du caoutchouc, due à l'action des photons ultraviolets (source d'énergie)

\* réticulation entre les chaînes par les atomes d'oxygène

- \* Exemple : photodégradation du caoutchouc
  - conséquences de la réticulation
    - \* augmentation du nombre de pontages
    - → rigidification et fragilisation du matériau
       \* pratiquement ,
      - -les élastiques deviennent cassants lorsqu'ils sont exposés à la lumière
      - il y a apparition de craquelures dans les pneus (automobiles, vélos) avec le temps
  - lutte contre la photodégradation
    - \* ajout de stabilisants UV
      - -pigments qui forment écran à la pénétration des radiations (ex.: noir de carbone)
      - absorbeurs d'UV

#### Exercice

#### - exemple numérique : calcul de masse moléculaire

Un échantillon de polychlorure de vinyle a été analysé par une méthode chromatographique.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Donnée utile :

Poids moléculaire du polychlorure de vinyle

Pm = 62,5 g/mole

Intervalle Poids moléculaire (g/mole)	% en poids (w <sub>i</sub> )
5000 - 10000	12
10000 - 15000	18
15000 - 20000	26
20000 - 25000	21
25000 - 30000	14
30000 - 35000	9
	100

(a) Calcul de la masse moléculaire moy. Numérique (en nombre)

Intervalle Poids moléculaire (g/mole)	% en poids (w;)	
5000 - 10000 10000 - 15000 15000 - 20000 20000 - 25000 25000 - 30000 30000 - 35000	12 18 26 21 14 9	Il faut calculer le nombre de molécules $(n_i)$ dans chacune des classes, soit $n_i = \frac{w_i}{M_i} \cdot Nombred' Avogadro(N_A)$
	100	·

#### Prenons comme base 1 gramme de polymère :

Intervalle (1000 g/mole)	$n_i$	$M_i$	$n_i * M_i$
5 - 10	$0.12/7.5*N_{A}$	7,5	$0.12 * N_{A}$
10 - 15	$0.18/12.5 * N_A$	12,5	$0.18 * N_A$
15 - 20	$0.26/17.5 * N_A$	17,5	$0.26 * N_A$
20 - 25	$0,21/22,5*N_A$	22,5	$0.21 * N_A$
25 - 30	$0.14/27.5 * N_A$	27,5	$0.14 * N_A$
30 - 35	$0.09/32.5*N_A$	32,5	$0.09 * N_A$
Somme	6,245* 10 <sup>-2</sup> * N <sub>A</sub>		1,00 * N <sub>A</sub>

$$\overline{M}_{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{i}} n_{i} \cdot M_{i}}{\sum_{i=1}^{n_{i}} n_{i}} = \frac{1,0 \cdot N_{A}}{6,245 \cdot 10^{-2} \cdot N_{A}}$$

$$= 16000 \ g / mol$$

#### calcul de masse moléculaire

(b) Calcul de la masse moléculaire moy. pondérale

Intervalle (1000 g/mole)	$W_i$	$M_i$	w <sub>i</sub> * M <sub>i</sub>
	0,12	7,5	0,90
10 - 15	0,18	12,5	2,25
<i>15 - 20</i>	0,26	17,5	4,55
20 - 25	0,21	22,5	4,73
25 - 30	0,14	27,5	3,85
30 - 35	0,09	32,5	2,93
Somme	1,0	-	19,20

$$\overline{M}_p = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum w_i} = \frac{19200}{1,0} = 19200 \ g / mol$$

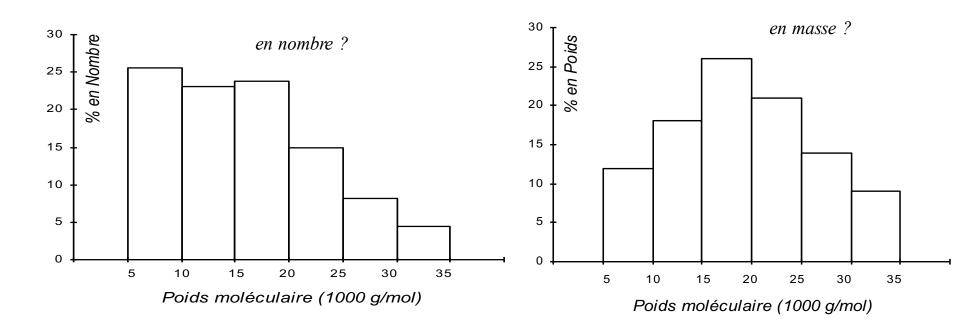
(c) indice d'hétérogénéité

$$H = \frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n} = \frac{19200}{16000} = 1,20$$

(d) degré de polymérisation

$$\overline{x} = \frac{\overline{M}_{np}}{M_O} = \frac{16000}{62,5} = 256$$

(e) représentation graphique



# Exercices à faire

Prob. Type 15.1

Exos Calister:

15.6; 15.8; 15.9; 15.11; 15.26