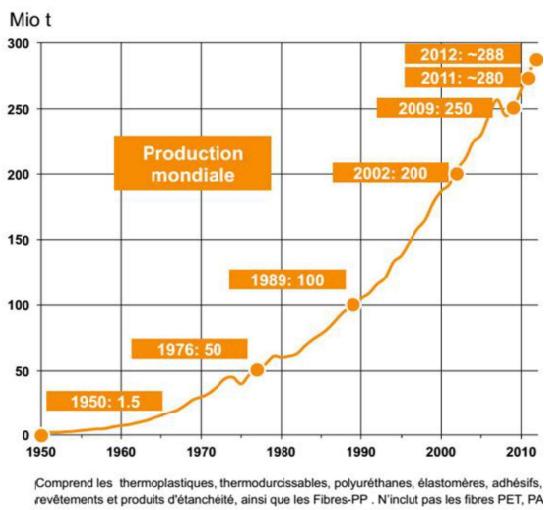


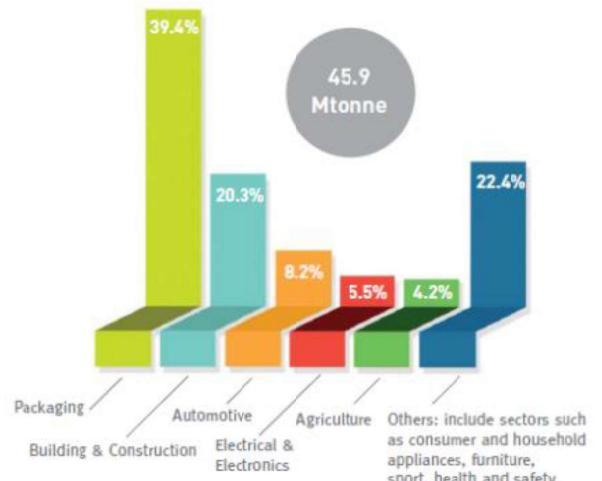
CHAPITRE I: Matériaux polymères

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des plus visibles aux plus cachés, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires.

- ✓ Que sont-elles au juste?
- ✓ Qu'ont-elles de particulier qui les rend différentes des métaux, des roches, des céramiques?
- ✓ Quelles qualités sont à l'origine de leur succès prodigieux?
- ✓ A quoi ressemblent-elles au niveau microscopique?



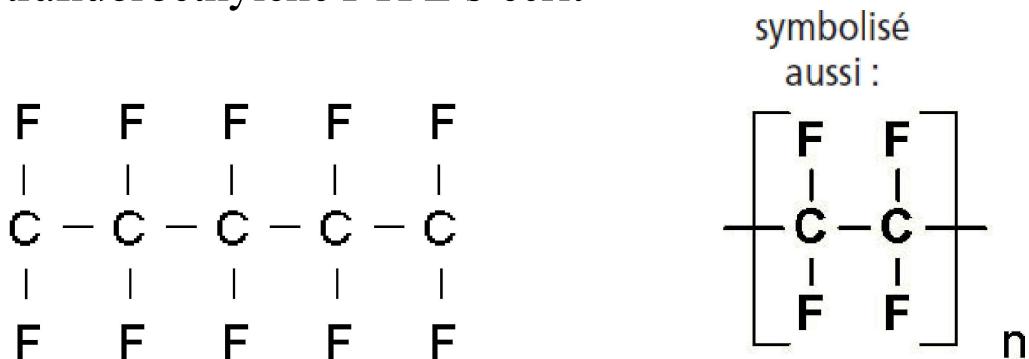
Productions mondiale des matières plastiques de 1950 à 2012



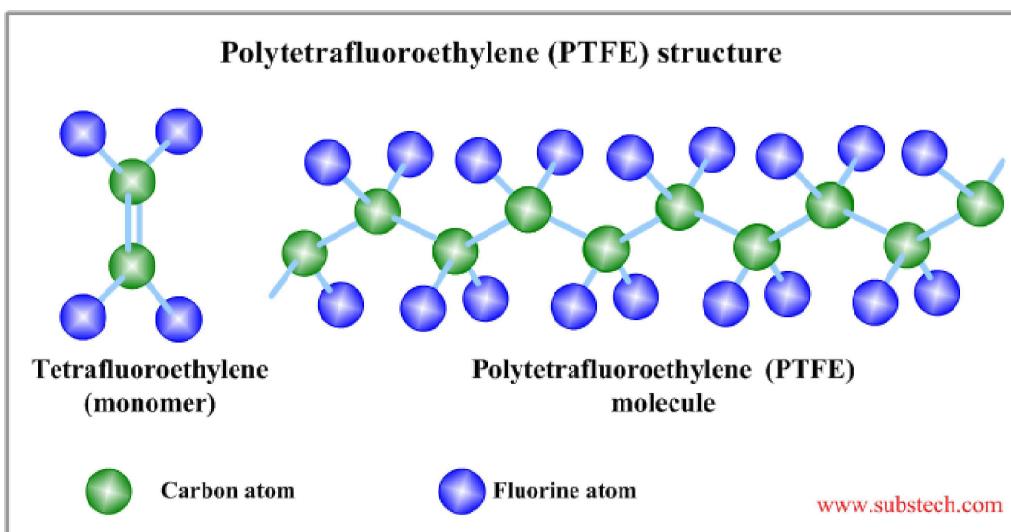
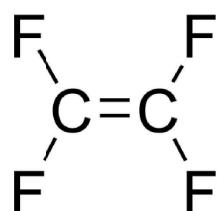
Besoin européen des plastiques par secteur

I. Concept de base

un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive (**appelé Monomère**) comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes. Ainsi, le polytétrafluoroéthylène PTFE s'écrit



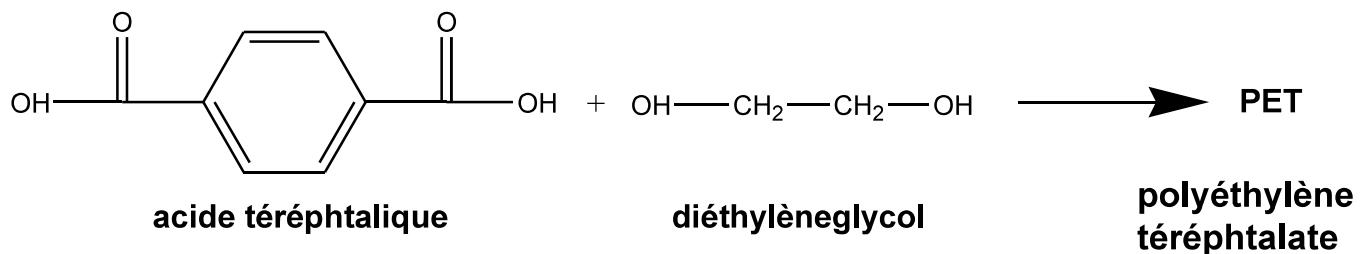
L'unité constitutive (Monomère) de ce polymère est constituée par le groupe d'atomes suivant:



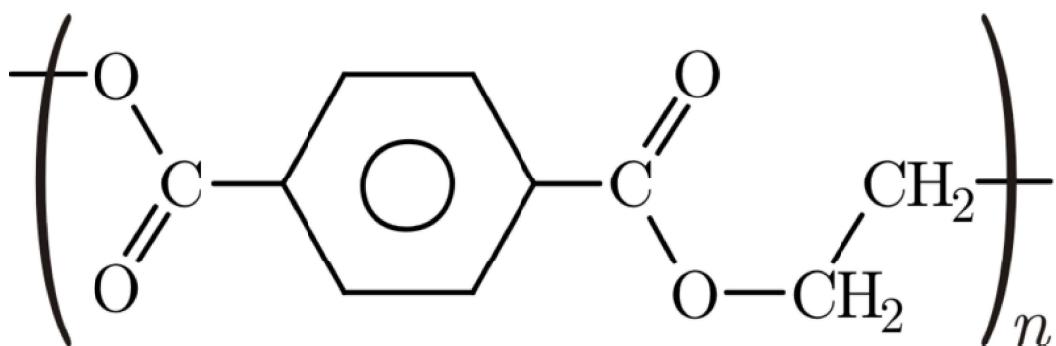
II. La formation des polymères

1. Polymérisation par condensation ou polycondensation

Réactions « classiques » de la chimie organique, par exemple :

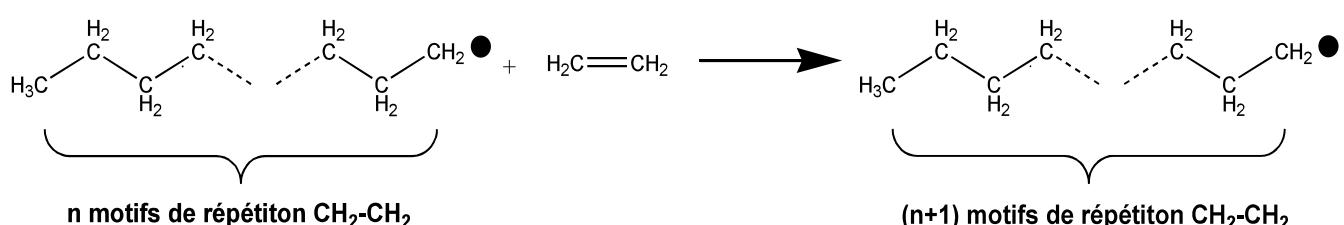
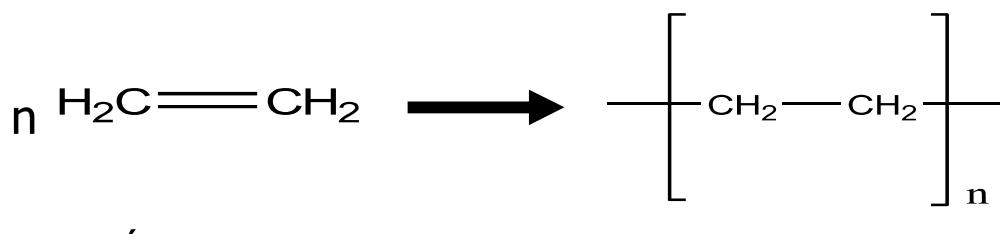


Le PET est un polymère utilisé pour les bouteilles (bouteilles d'eau ou de boissons gazeuses)

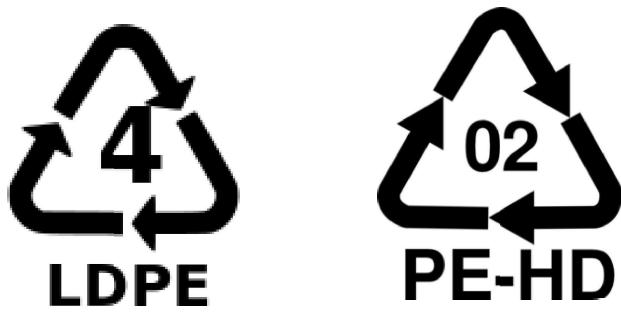


2. Polymérisation par addition ou polyaddition

La polyaddition est une polymérisation par simples liaisons successives de monomères, sans apparition de sous-produit (figure



Le polyéthylène est souvent utilisé comme film pour emballage



3. Degré de polymérisation.

Considérons un ensemble de polymères et sélectionnons celles ayant un degré de polymérisation X.

Soit

- M_0 la masse d'un monomère,
- $M_X = X M_0$ la masse d'une chaîne comportant X monomères,

on définit les masses moyennes suivantes:

Si leur nombre est égal à n_X , la masse constituée par les molécules de degré de polymérisation X est donnée par:

$$m_X = n_X \cdot M_X = n_X \cdot X \cdot M_0$$

Les polymères de synthèse ne présentent jamais une unicité de la longueur des chaînes à l'intérieur d'un même échantillon. Comme les propriétés physiques et mécaniques dépendent de X, il faut savoir repérer ce paramètre et aussi en connaître la distribution.

On caractérise également la composition moléculaire d'un polymère par des grandeurs moyennes.

Ainsi, on définit la masse moléculaire moyenne en nombre:

$$\bar{M}_X = \frac{\sum n_X \cdot M_X}{\sum n_X}$$

On définit également la masse moléculaire moyenne en poids:

$$\bar{M}_W = \frac{\sum w_X \cdot M_X}{\sum w_X}$$

On définit également le degré moyen de polymérisation

$$\overline{X} = \frac{\overline{M}_x}{\overline{M}_0}$$

on définit l'indice de polymolécularité aussi appelé indice de polydispersité (Ip) comme le rapport entre les moyennes en poids et en nombre:

$$Ip = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_x}$$

Il caractérise la dispersion de la masse molaire du polymère.

Les propriétés des polymères à l'état solide dépendent de la masse moléculaire en nombre M_n . Les paramètres de la mise en oeuvre sont fonction de la viscosité à l'état fondu. Celle-ci dépend de la masse moléculaire en poids M_w .

D'un point de vue technologique, on a donc intérêt à utiliser des polymères caractérisés par un indice de polymolécularité aussi petit que possible car c'est dans ces conditions que l'on combinera propriétés à l'état solide maximales et facilité de mise en oeuvre.

Il existe différentes méthodes physiques pour déterminer M_n et M_w . Parmi celles-ci, il faut citer la chromatographie sur gel perméable. Elle est une variante de la chromatographie liquide.

III. Classification des différents polymères

Il existe diverses classifications.

1. Classement lié à la structure

1.1. Polymères linéaires

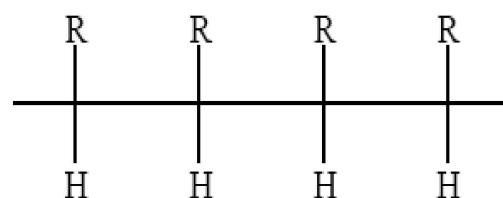
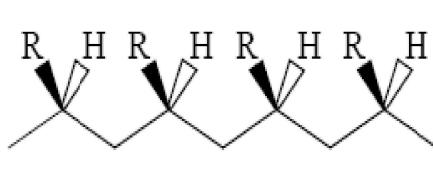
Au niveau de la solubilité, il y a d'abord gonflement puis solubilité à une certaine température pour les polymères linéaires.

a. Homopolymères

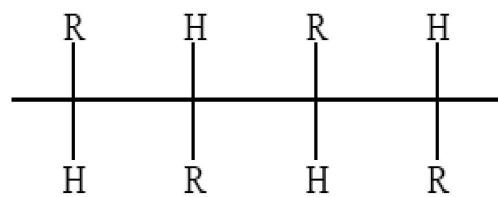
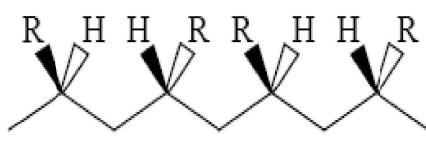
Enchaînement linéaire du même monomère: -A-A-A-A-A-A-A

Bien que ces polymères soient relativement simples, dès qu'il y a des substituants sur la double liaison, plusieurs possibilités de position pour les substituants existent: on parle alors de **tacticité**.

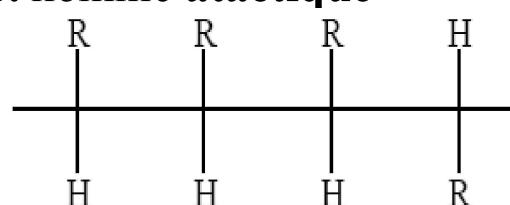
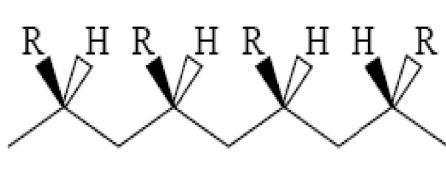
- ✓ Si tous les groupes substituants sont tous devant ou derrière le plan, le polymère sera appelé **isotactique**



- ✓ Si par contre tous les substituants sont liés alternativement devant et derrière le plan (ou vice versa), la configuration du polymère est dite **syndiotactique**



- ✓ Là où les substituants sont disposés aléatoirement devant et derrière la chaîne carbonée, le polymère est nommé **atactique**



b. copolymères

- alternés

$n A + n B$

...ABABABABAB...

- statistiques

$n A + m B$

...ABBABAAB...

...AAABABBB...

- à blocs

$n A + m B$

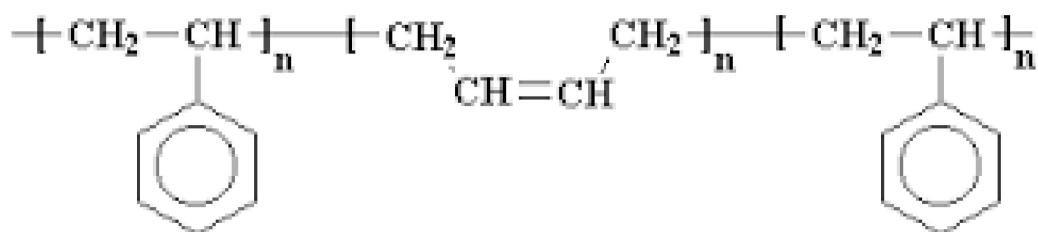
...AAAABBBB...

- greffés

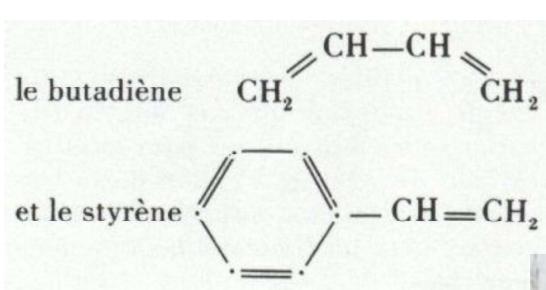
...AAAAAAA...

B B
B B
B

Le plus connu des copolymère bloc est le SBS

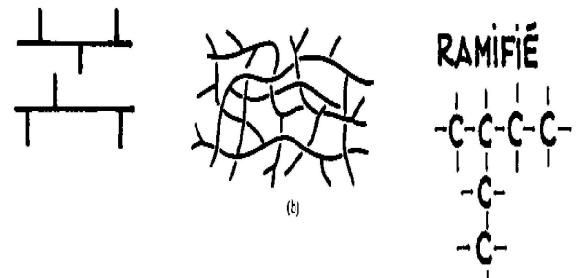


Poly(styrene-butadiene-styrene), otherwise known as SBS rubber



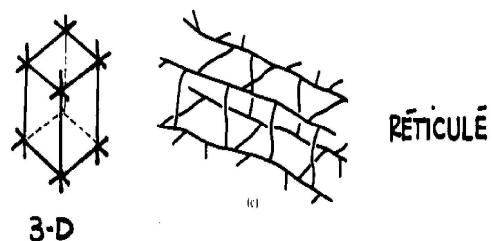
1.2. Polymères ramifiés

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

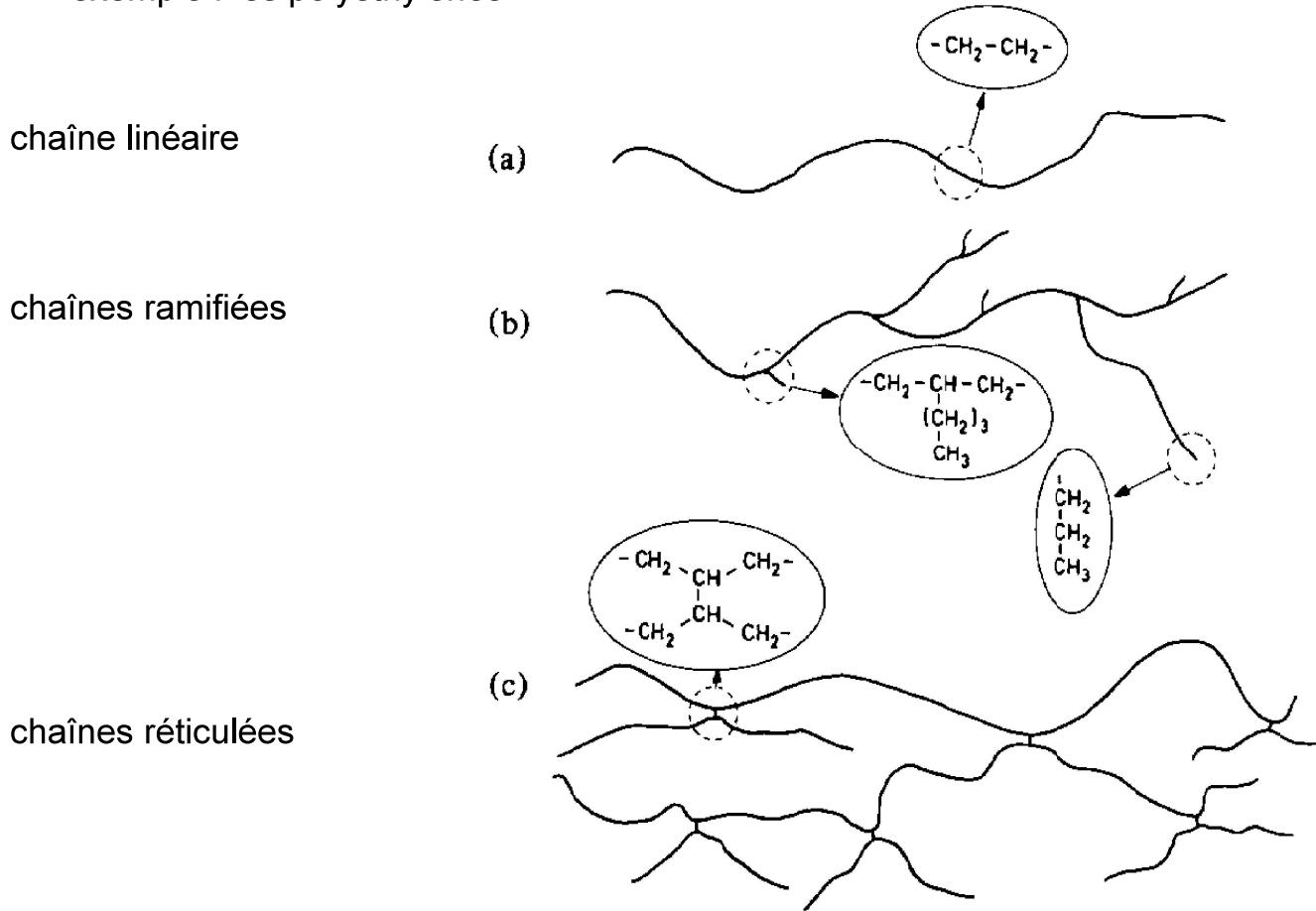


1.3. Polymères réticulées

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



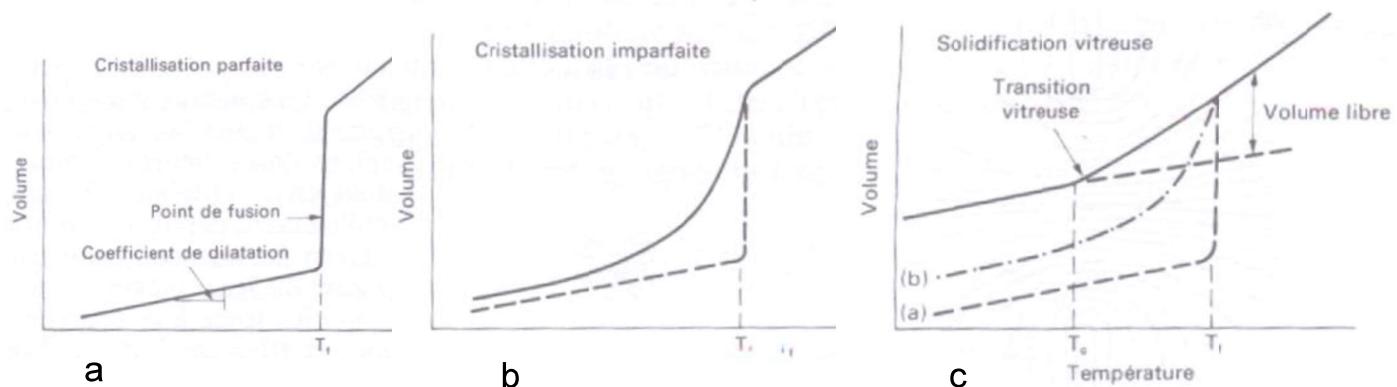
exemple : les polyéthylènes



2. Classement lié à la morphologie

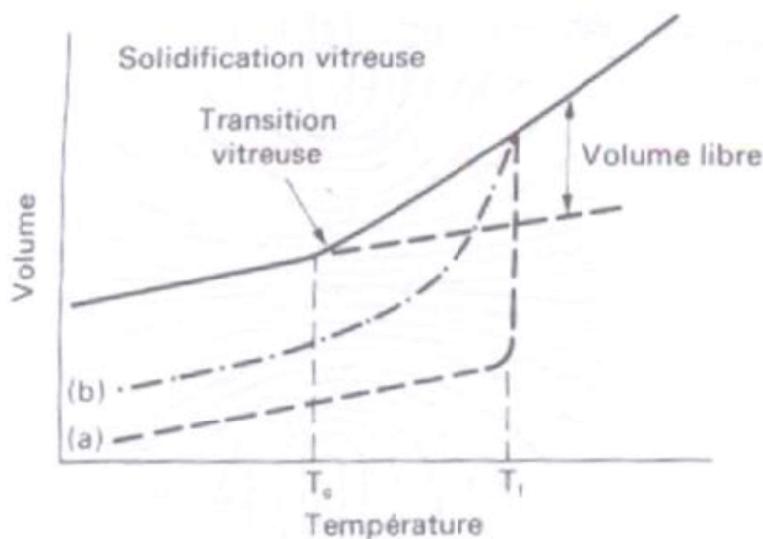
2.1. Les cristaux de polymères

- La variation du volume massique lors de la cristallisation d'un corps pur liquide définit le point de fusion, T_f (a).
- La dispersion des masses moléculaires atténue la discontinuité du point de fusion lorsqu'un polymère cristallise (b).
- Quand un polymère se solidifie à l'état vitreux, le point de fusion disparaît totalement, mais on peut définir et mesurer une nouvelle température caractéristique la température de transition vitreuse, T_g ou T_v , à laquelle le volume libre disparaît (c).



2.2. Les polymères amorphes

Lorsqu'on diminue la température, le volume libre diminue encore. Il vient un moment où le volume, certes assez grand pour contenir les molécules, est trop faible pour qu'elles puissent se déplacer ou se réarranger. Cela se produit à la température de transition vitreuse. T_g . En dessous de cette valeur, le polymère est à l'état vitreux.



Les polymères ne sont jamais totalement cristallins et doivent en fait être considérés comme des mélanges de phase(s) cristalline(s) et de phase amorphe, d'où le nom de polymères semi-cristallins qui leur est classiquement attribué.

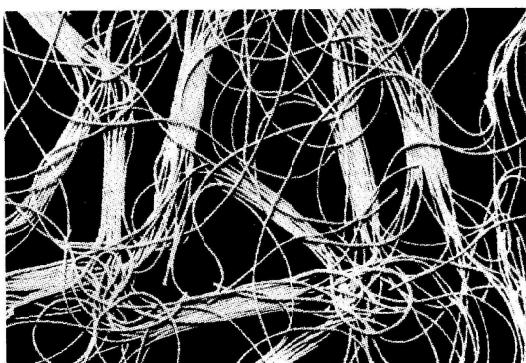
- La notion de taux de cristallinité permet de quantifier, en masse (x_c) et en volume (v_c), la proportion de phase cristalline dans un échantillon :

$$x_c = \frac{M_c}{M} \quad \text{et} \quad v_c = \frac{V_c}{V}$$

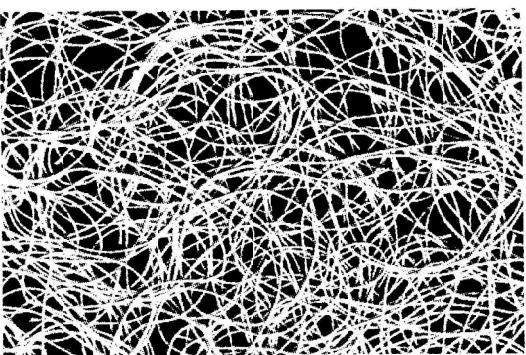
où M_c et V_c sont la masse et le volume de la phase cristalline, et M et V la masse et le volume de tout l'échantillon.

- le taux de cristallinité se calcule aussi en déterminant par calorimétrie l'enthalpie de fusion ΔH . Si on connaît l'enthalpie de fusion pour le polymère 100% cristallisé (soit ΔH_{100}),

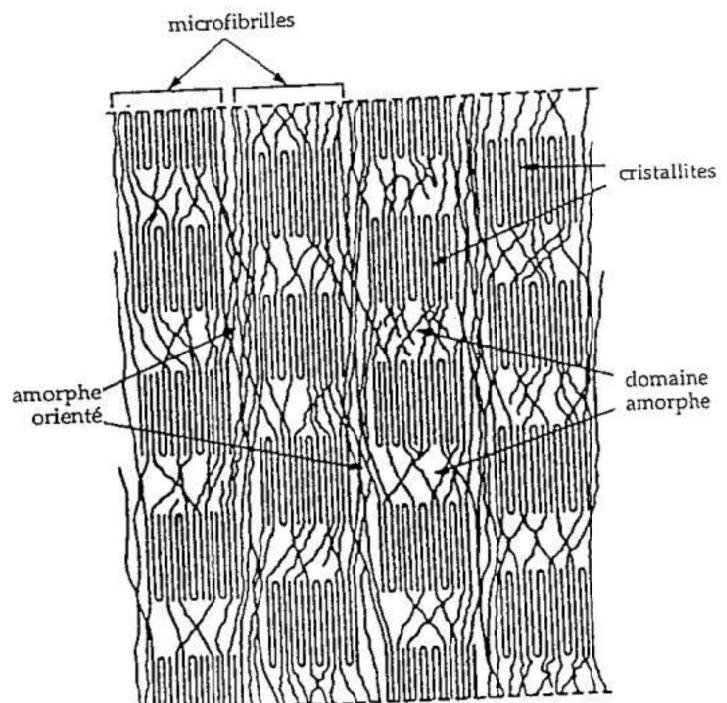
$$x_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}}$$



Polymères cristallins non orientés



Polymères amorphes



Polymères cristallins orientés

- le taux de cristallinité

$$x_c = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$$

3. Classement lié à certaines propriétés

3.1. Polymères thermoplastiques.

- Ils sont constitués de chaînes indépendantes:
- la cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, qui se dissocient au passage de la température de transition vitreuse, permettant un mouvement relatif des chaînes et un comportement visqueux à chaud.
- Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition (tableau 1)

Tableau 1: Les thermoplastiques -types.

Thermoplastique	Composition	Usage
Polyéthylène (PE)	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right)_n$ Partiellement cristallisé	Tubes, films minces, bouteilles, tasses, isolation électrique, emballage.
Polypropylène (PP)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ Partiellement cristallisé	Les mêmes applications que le PE, mais plus léger, plus rigide, plus résistant à la lumière.
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{F} \end{array} \right)_n$ Partiellement cristallisé	Teflon. Bon polymère pour la tenue à haute température, avec un coefficient de frottement et une adhésion très faibles. Poêles qui n'attachent pas, paliers, joints.
Polystyrène (PS)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$ Amorphe	Objets moulés bon marché. Durci au butadiène pour faire du polystyrène choc. Expansé au CO ₂ pour fabriquer les emballages courants.
Polychlorure de vinyle (PVC)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$ Amorphe	Emploi dans l'architecture (châssis de fenêtres..). Disques noirs. Rendu souple pour la fabrication du simili-cuir, de tuyaux, de vêtements.
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{H} \text{ COOCH}_3 \end{array} \right)_n$ Amorphe	Perspex, lucite. Feuilles transparentes, moulages. Hublots d'avion, pare-brise feuillettés.
Nylon 66	$(-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_n$ Partiellement cristallisé à l'état étiré	Textiles, cordages, moulages.

3.2. Polymères thermodurcissables.

- Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace
- ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion.
- Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion (tableau 2).

Résines	Composition	Usage
Polyépoxyde (EP)	$\left(-O-C_6H_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\underset{ }{C}}}}-C_6H_4-O-CH_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\underset{ }{C}}}-CH-CH_2 \right)_n$	Composite à fibre de verre, adhésifs coûteux.
Polyester (UP)	$\begin{array}{c} \text{Amorphe} \\ \left(\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\underset{ }{\underset{ }{C}}}}-(\text{CH}_2)_m-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\underset{ }{\underset{ }{C}}}}-\overset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{ }{\underset{ }{C}}}} \right)_n \end{array}$	Composite à fibre de verre ; feuillets. Meilleur marché que les époxydes.
Phénol-formaldéhyde	$\begin{array}{c} \text{Amorphe} \\ \left(\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\underset{ }{C_6H_2}}}-\text{CH}_2-\right)_n \\ \text{Amorphe} \end{array}$	Bakélite, tufnol, formica. Plutôt cassant.

Tableau 2: Les résines thermodurcissables types.

3.3. Les élastomères

Les élastomères, ou caoutchoucs, sont des polymères quasiment linéaires, avec des ponts occasionnels, dans lesquels les liaisons secondaires ont déjà fondu à température ambiante.

Les ponts fournissent au matériau une “mémoire” de sa forme initiale, qu’il retrouve lorsqu’on le décharge.

3.4. Les polymères naturels

Le poly isoprène (caoutchouc) est un polymère naturel, de même que la cellulose et la lignine, constituants principaux du bois et de la paille, ainsi que les protéines de la laine et la soie.

Elastomère	Composition	Usage
Polyisoprène	$\left(\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & & & & \\ -C & -C = C - C & - & C & - \\ & & & & \\ & H & H & CH_3 & H \\ & & & & \\ & & & H & \end{array} \right)_n$ <p>Amorphe, sauf aux grandes déformations</p>	Caoutchouc naturel
Polybutadiène	$\left(\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & & & & \\ -C & -C = C - C & - & C & - \\ & & & & \\ & H & H & H & H \\ & & & & \end{array} \right)_n$ <p>Amorphe, sauf aux grandes déformations</p>	Caoutchouc artificiel, pneumatiques
Polychloroprène	$\left(\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & & & & \\ -C & -C = C - C & - & C & - \\ & & & & \\ & H & H & Cl & H \\ & & & & \end{array} \right)_n$ <p>Amorphe, sauf aux grandes déformations</p>	Néoprène. Caoutchouc résistant au pétrole, utilisé pour des joints d'étanchéité.

Tableau 3: Les élastomères (caoutchoucs)-types.

Polymère	Composition	Emploi
Cellulose	$(-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6-)_n$ Cristallisé	Base de toute la vie végétale, en tant que constituant principal des parois cellulaires.
Lignine	Amorphe	L'autre grand constituant des parois cellulaires de tous les végétaux.
Protéines	$\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \parallel \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ <p>R est un radical partiellement cristallisé.</p>	Gélatine, laine, soie.

Tableau 4: Les polymères naturels.

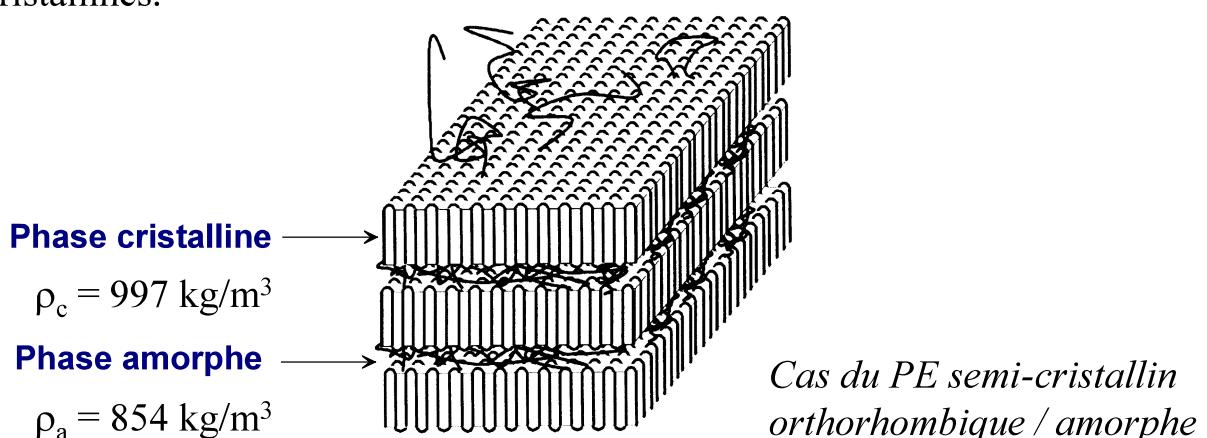
IV. Techniques de caractérisation des polymères

1. Mesures de densité

- ✓ Bases de la méthode de densimétrie

Dans les polymères, les phases cristallines sont systématiquement plus denses que la phase amorphe car les chaînes y sont mieux empilées.

Dans le polyéthylène comme dans la plupart des polymères semi-cristallins, la phase amorphe est 15 % moins dense que les phases cristallines.



✓ Mesure de densité par pycnométrie

- Pycnomètre en verre



Un pycnomètre est un petit récipient en verre dont le bouchon est muni d'un tube capillaire.

Pour réaliser une mesure de densité, on procède soigneusement en plusieurs étapes.

M_0 masse pycnomètre vide

M_1 masse pycnomètre plein de liquide de densité ρ_{liq}

$M_2 = M_1 - M_0$ masse liquide seul

$V_{\text{liq}}^0 = M_2 / \rho_{\text{liq}}$ capacité volumique pycnomètre

M_{ech} masse échantillon seul

M_3 masse du pycnomètre contenant échantillon + liquide

$M_4 = M_3 - M_0$ masse échantillon + liquide

$M_5 = M_4 - M_{\text{ech}}$ masse liquide déplacé

$V_{\text{ech}} = M_5 / \rho_{\text{liq}}$ volume de l'échantillon (volume du liquide déplacé)

$$\rho = M_{\text{ech}} / V_{\text{ech}}$$

densité polymère

- Pycnomètre à gaz

Le principe de la mesure est d'injecter un gaz à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte . L'application de la loi de Mariotte permet alors d'établir la relation suivante :

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 (V_0 + V_1 - V_E)$$

soit :

$$V_E = V_0 - V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

• V_1 est le volume de l'enceinte de référence

• V_0 est le volume de l'enceinte de mesure

• V_E est le volume de l'échantillon

• P_1 est la pression du gaz dans l'enceinte de référence

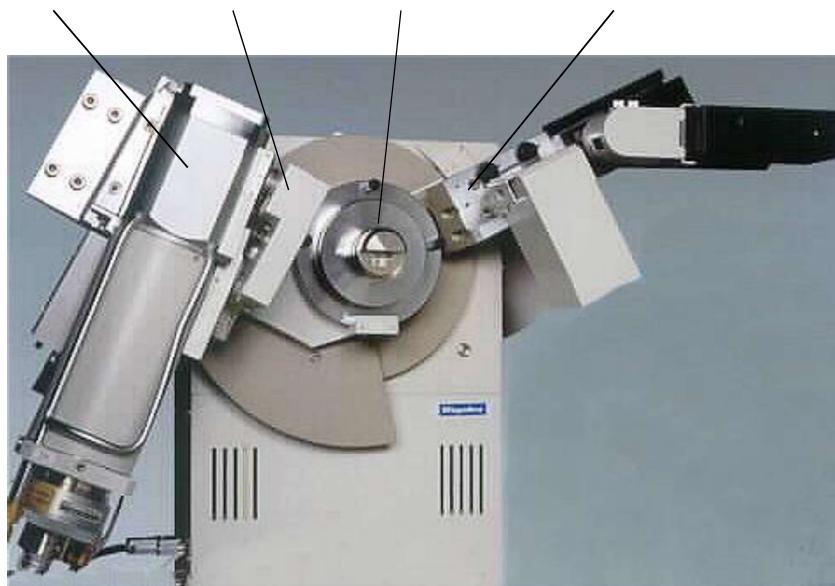
• P_2 est la pression du gaz après détente dans l'enceinte de mesure



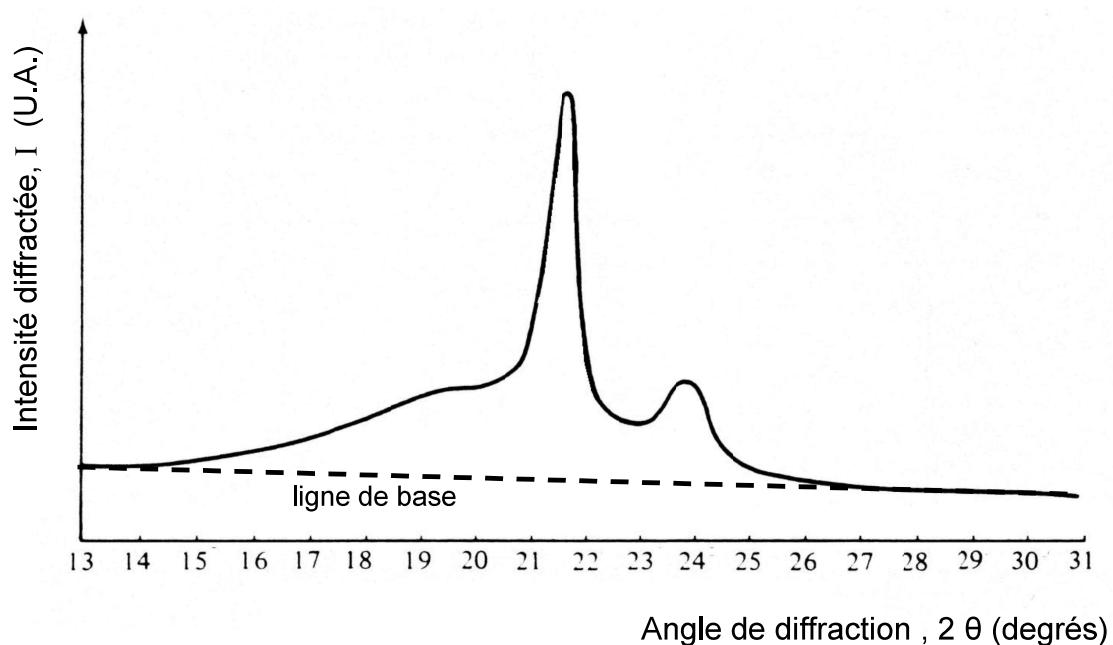
2. Diffraction des rayons X

✓ Dispositif expérimental

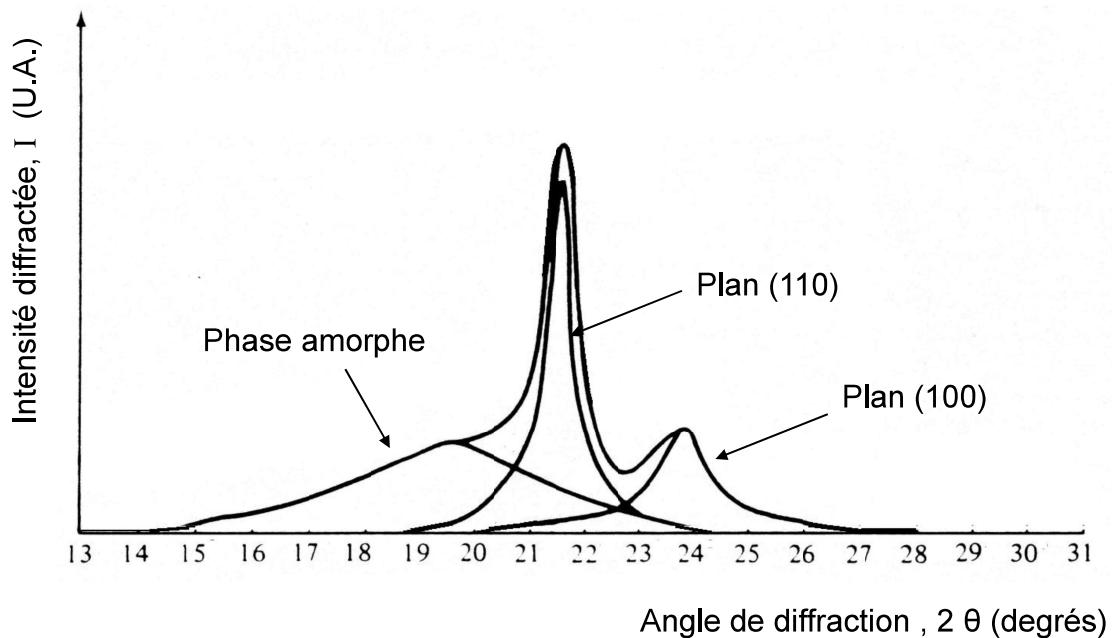
Tube à rayons X Mono-chromateur Porte-échantillon Compteur à scintillation



✓ Exemple de diffractogramme d'un échantillon de polyéthylène



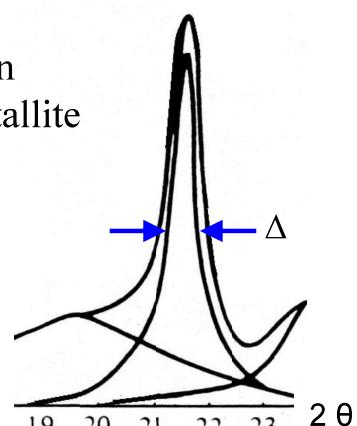
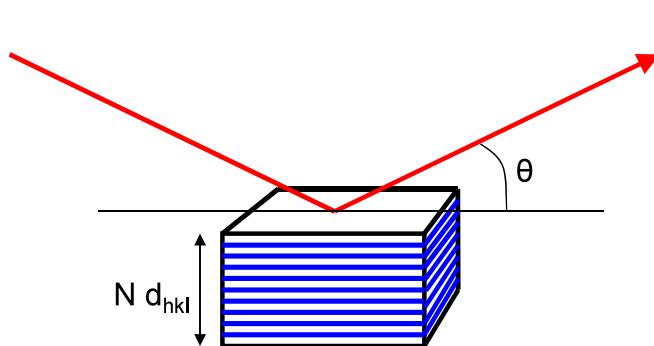
✓ Exemple de diffractogramme d'un échantillon de polyéthylène



✓ Largeur des pics

Les pics de diffraction sont d'autant plus larges que la taille des cristaux est petite.

La mesure de la largeur du pic à mi-hauteur est un moyen assez précis pour évaluer la taille des cristallites d'un polymère



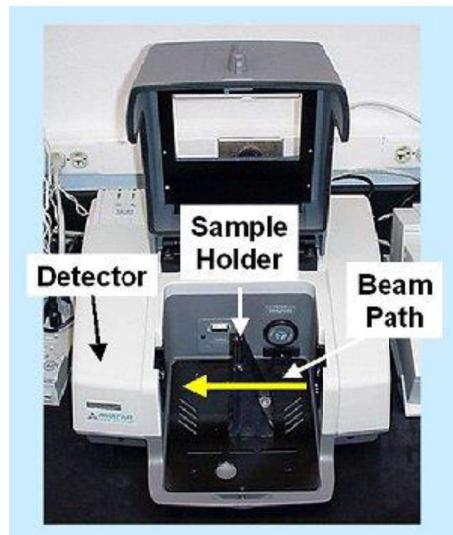
$$\Delta = 2 \times \frac{0,89 \lambda}{N d_{hkl} \cos \theta}$$

Formule de Scherrer

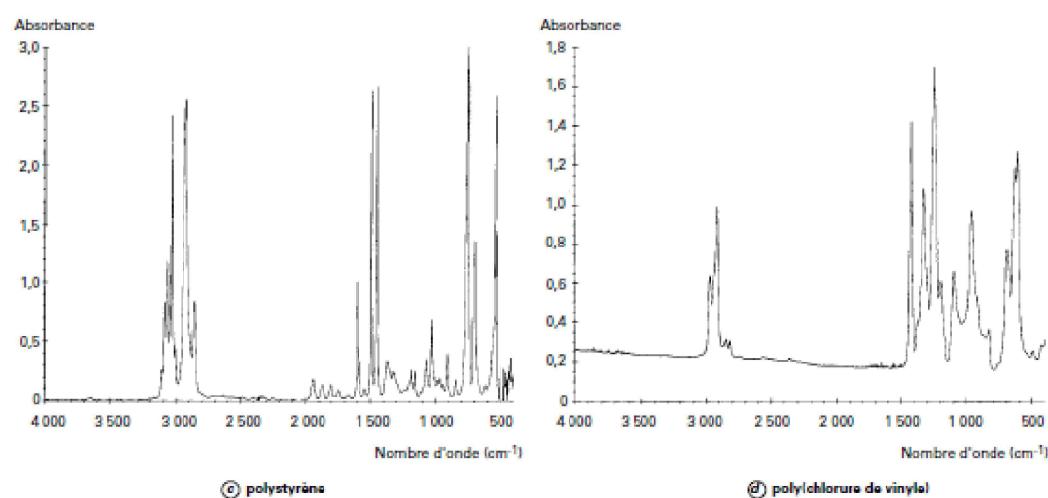
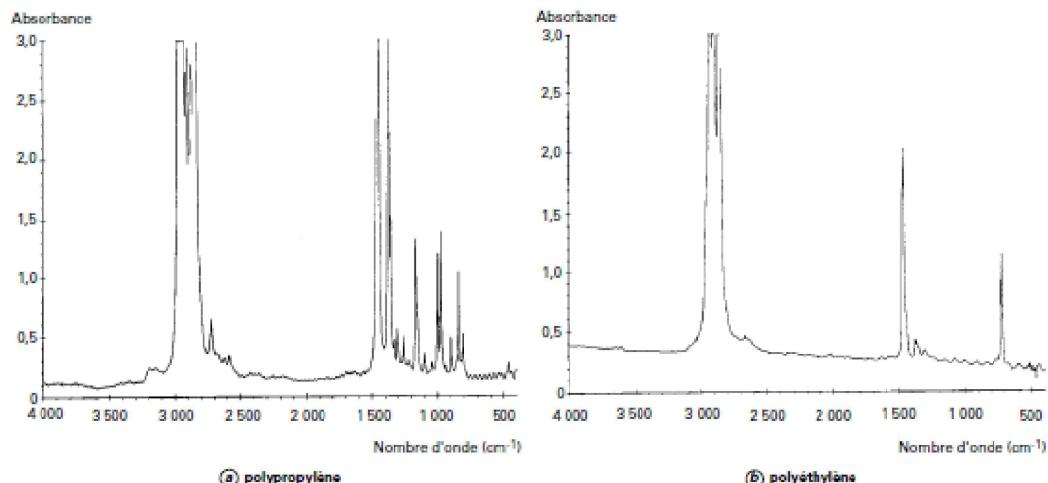
3. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la macromolécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules



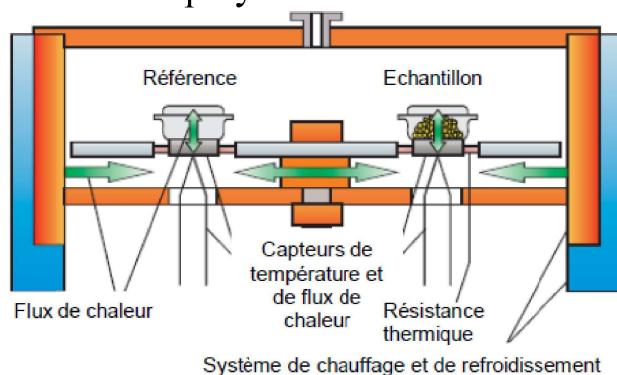
✓ Spectres infrarouges de quelques polymères usuels



4. Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)

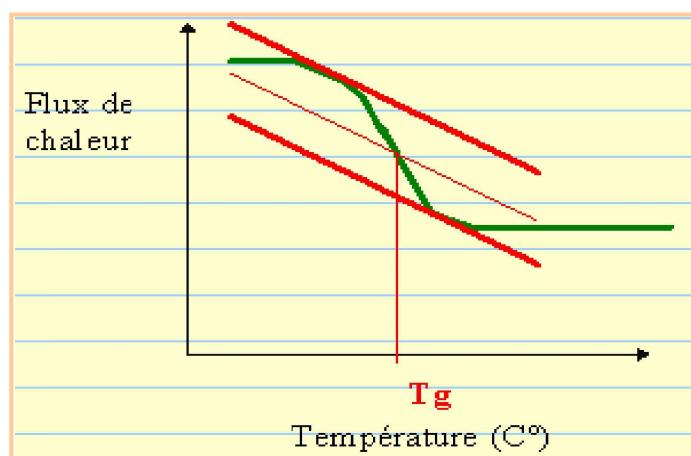
Elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. On mesure alors, en principe, le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique, soit dans les conditions isothermes, soit en imposant une montée en température. Parmi les applications classiques de cette technique, on peut citer :

- la détermination de la température de transition vitreuse ;
- les mesures de taux de cristallinité ;
- la détermination de la température de fusion ;
- l'étude de la ségrégation de phases ;
- l'analyse de la pureté de produits (pharmacologie) ;
- les mesures de taux de polymérisation des résines ;
- le suivi de la dégradation des polymères.



- ✓ Température de transition vitreuse T_g

De nombreux paramètres structuraux influent sur la température de transition vitreuse des polymères, parmi lesquels la tacticité, la masse molaire ou la présence de groupes latéraux volumineux. En AED, la température de transition vitreuse (T_g) se manifeste par une variation brusque du flux de chaleur



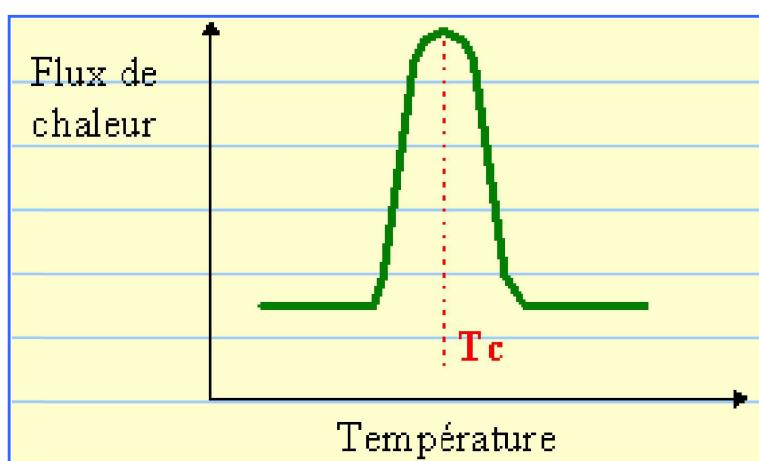
$\langle T_g \rangle$ déterminée par la méthode des tangentes

✓ Température de cristallisation (T_c)

$T > T_g$: les polymères sont mobiles

Agitation des macromolécules, qui ont acquis beaucoup de mobilité et qui ne restent jamais longtemps dans la même position

Au-delà d'une certaine température, les macromolécules ont suffisamment d'énergie pour s'agencer dans des dispositions très ordonnées (les lamelles) qui donnent naissance aux sphérolites. Cette organisation est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui va être évacuée.

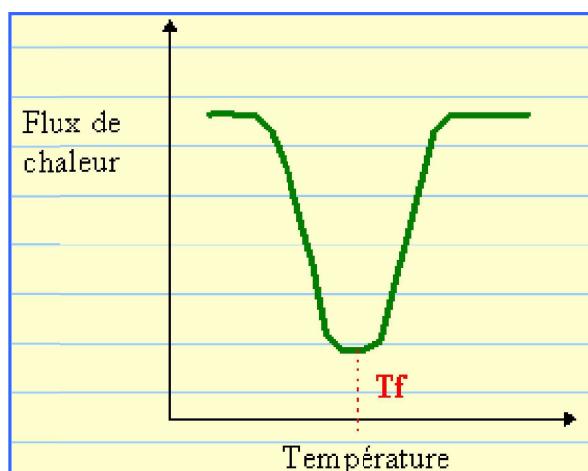


Sphérolite de PE (microscopie électronique à balayage)

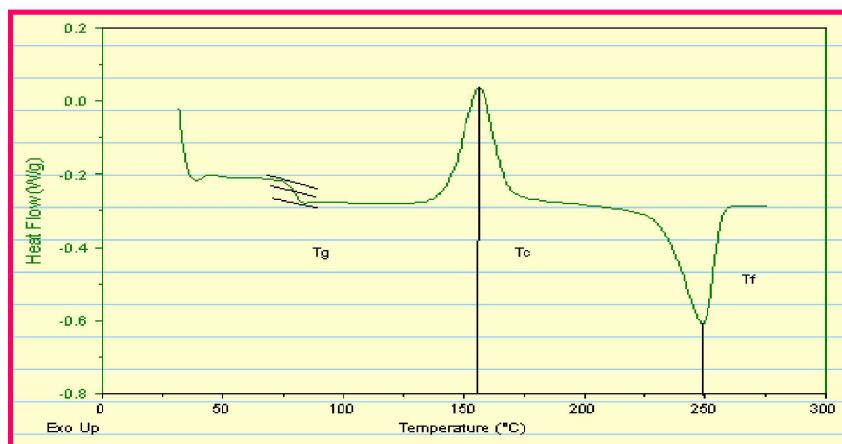


✓ Température de Fusion (T_f)

- Zones organisées (lamelles, sphérolites) formées par chauffage puis cristallisation mais détruites par trop de chauffage
- Chauffage $> T_c$ permet d'atteindre la fusion du matériau (T_f) : détérioration des zones organisées et les chaînes de polymère bougent librement (consommation d'énergie)
- L'AED est particulièrement utile pour la détermination du taux de cristallinité des polymères. L'enthalpie de fusion, , est déterminée à partir de la surface du pic endothermique

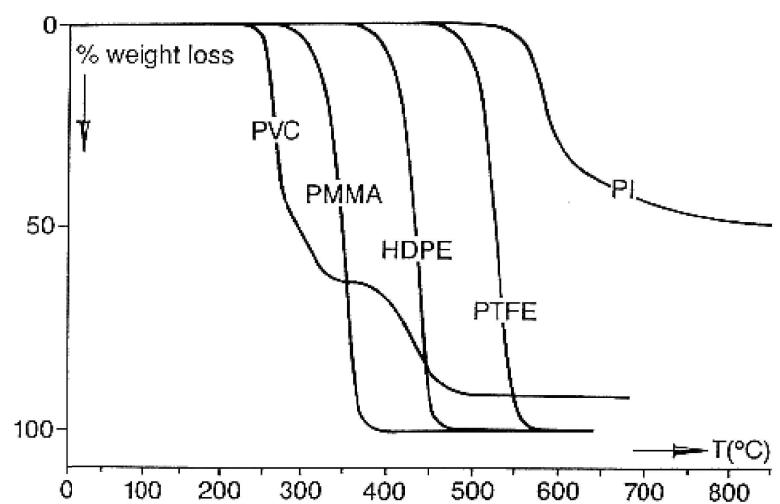
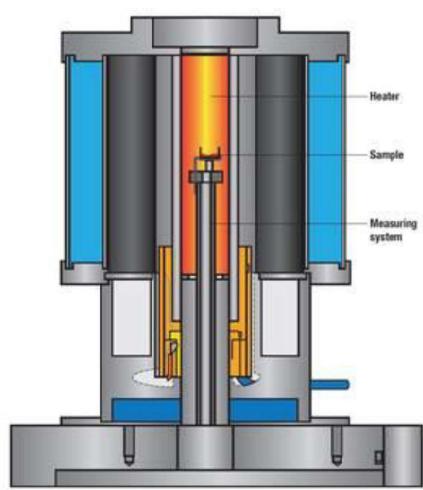


- Bosse de cristallisation et creux de fusion présents uniquement pour les polymères qui peuvent présenter des zones cristallines (lamelles, sphérolites).
- Les polymères 100 % amorphes ne présentent ni cristallisation, ni fusion.
- Cependant, les polymères semi-cristallins (coexistence de zones cristallines et amorphes), présentent les cristallisation et fusion.



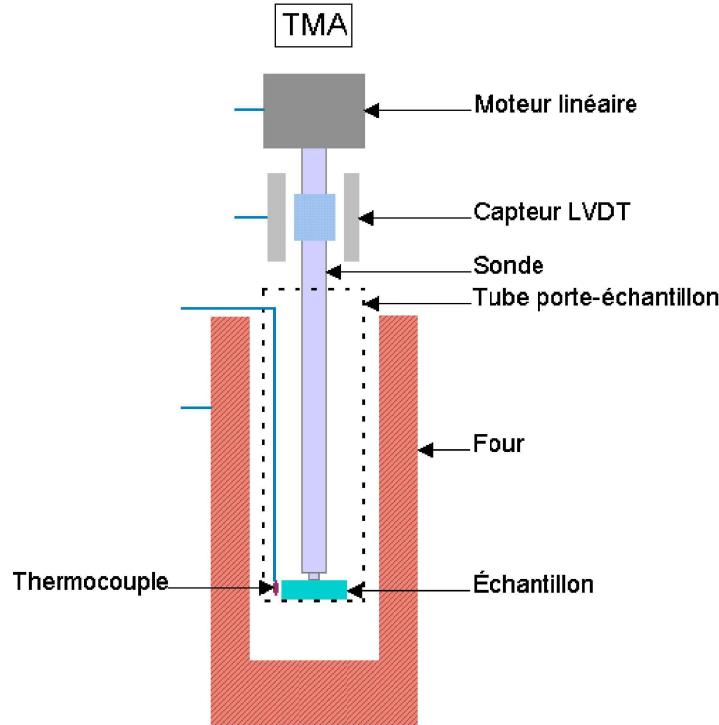
5. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...)



6. L'analyse thermomécanique (ATM)

L'analyse thermomécanique ou ATM (en anglais thermomechanical analysis, TMA) est une technique mesurant la déformation d'un échantillon sous contrainte non oscillatoire lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. La contrainte peut correspondre à une compression, une traction ou une flexion



IV. LE COMPORTEMENT PLASTIQUE DES POLYMERES

Tous les polymères ont une large gamme de comportements mécaniques au fur et à mesure que la température augmente:

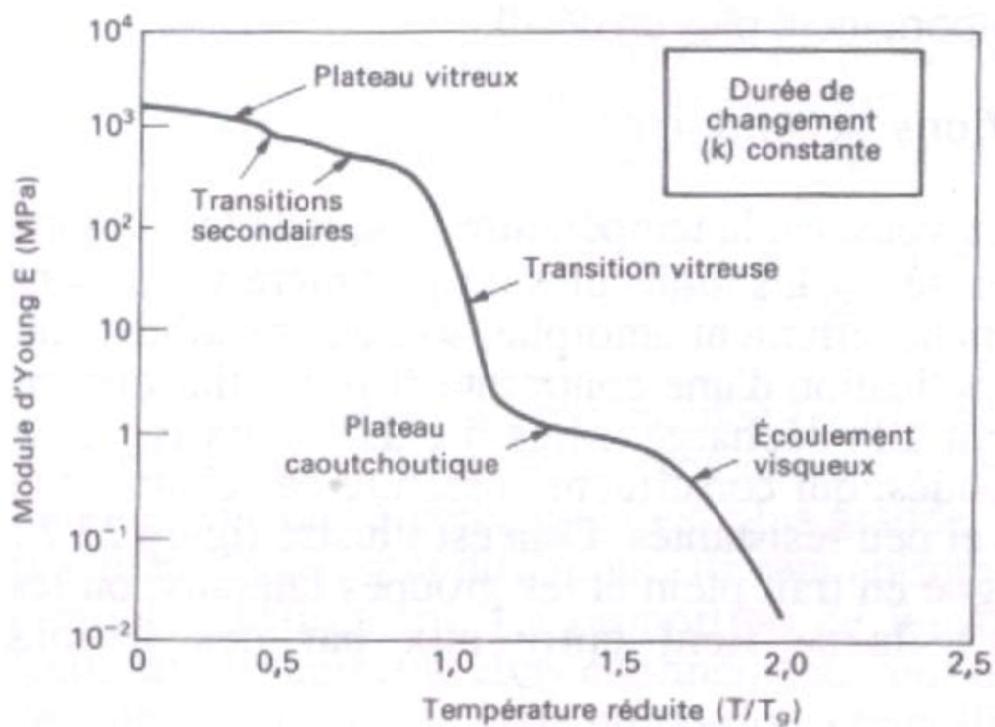
- fragiles à basse température,
- ils deviennent plastiques,
- puis viscoélastiques,
- puis encore caoutchoutiques,
- et enfin visqueux

L'état mécanique d'un polymère dépend de:

- sa masse moléculaire
- de la température;

Chaque état mécanique correspond à un certain domaine de température réduite T/T_g .

Evolution schématique du module d'Young E d'un polymère linéaire avec la température, pour une durée d'essai donnée.



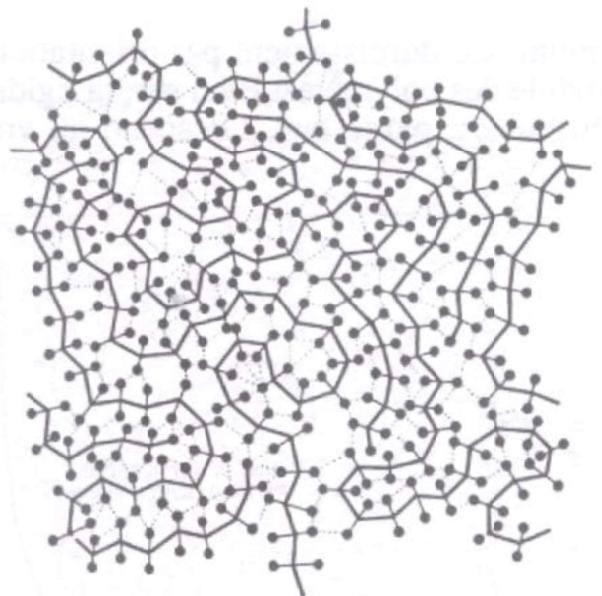
1. La rigidité; le module dépend à la fois du temps et de la température

Les polymères linéaires amorphes présentent cinq comportements différents pour chacun d'eux, le module a certaines caractéristiques illustrées figure 1. Ce sont respectivement:

- (a) le comportement vitreux, avec un module élevé, voisin de 3 GPa;
- (b) le régime voisin de la transition vitreuse, où le module chute brutalement de 3 GPa aux alentours de 3 MPa;
- (c) le comportement caoutchoutique, avec un module faible, voisin de 3 MPa;
- (d) le comportement visqueux, pour lequel le polymère peut s'écouler;
- (e) le régime de décomposition, où les liaisons fortes commencent à se rompre.

(a) Le comportement vitreux et les relaxations secondaires

Pour un polymère linéaire amorphe les liaisons covalentes, fortes, sont en trait plein et les liaisons secondaires, faibles, sont en pointillés. Lorsqu'on sollicite le polymère en dessous de T_g , ce sont les liaisons secondaires qui s'étirent.



Nous pouvons calculer le module en additionnant les déformations de chaque type de liaison. Une contrainte crée une déformation qui est une moyenne pondérée des déformations de chaque type de liaison

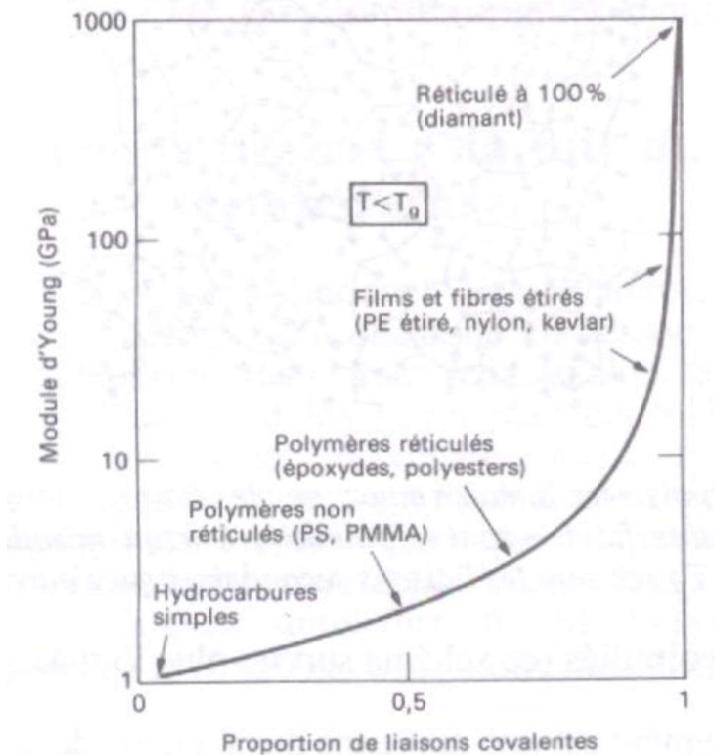
$$\epsilon = f \frac{\sigma}{E_1} + (1-f) \frac{\sigma}{E_2} = \sigma \left\{ \frac{f}{E_1} + \frac{1-f}{E_2} \right\}$$

Ici, f est la proportion de liaisons raides, covalentes, de module E_1 . et $1-f$ est le complément en liaisons secondaires, faibles, de module E_2 .

Le module résultant est

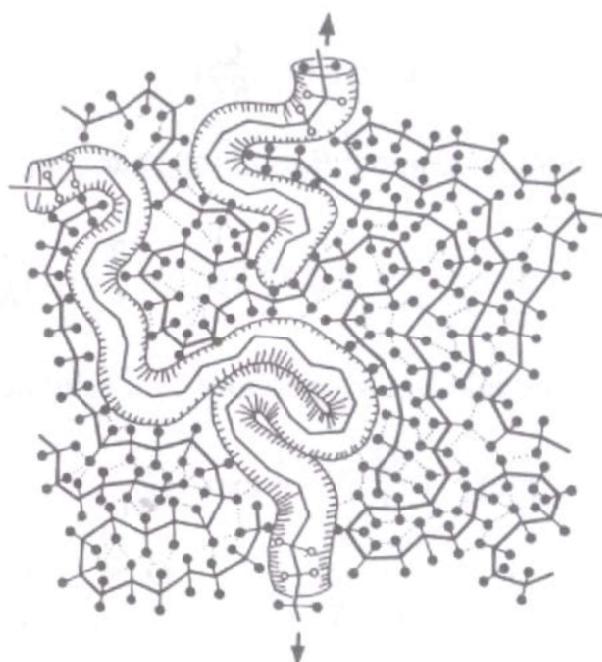
$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \left\{ \frac{f}{E_1} + \frac{1-f}{E_2} \right\}^{-1}$$

La variation du module d'un polymère avec la proportion de liaisons covalentes parallèles à la direction de chargement. Le pontage augmente un peu cette proportion; l'étirage l'augmente beaucoup plus.



b. La transition vitreuse, ou visco-élaslique

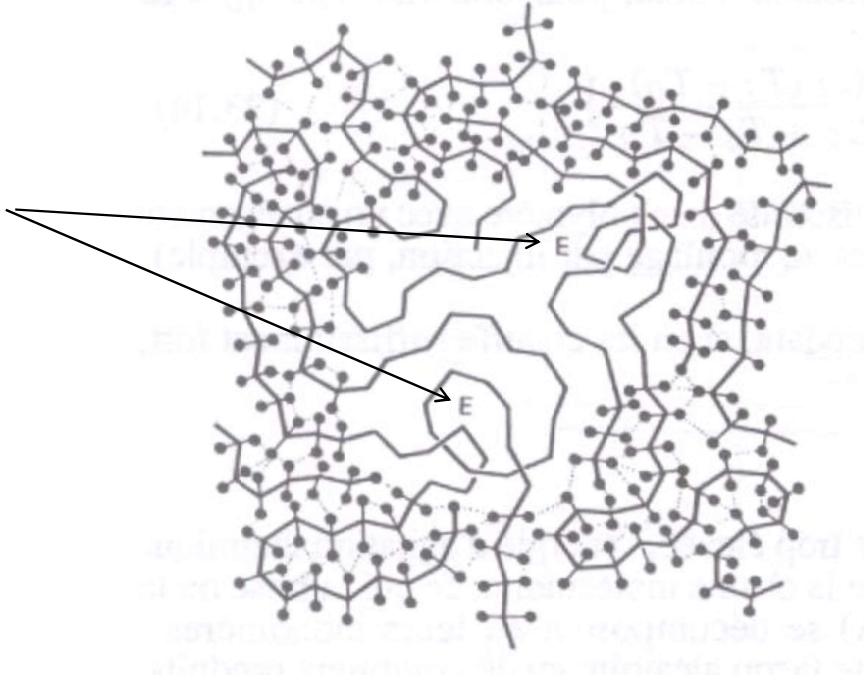
On peut se figurer chaque molécule d'un polymère linéaire comme contenue dans un tube créé par son environnement. Lorsqu'on applique une contrainte à une température supérieure ou égale à T_g , chaque molécule peut se déplacer (par reptation) dans son propre tube, ce qui engendre une déformation.



c. Le comportement caoutchoutique et les élastomères

Lorsque la température augmente au-delà de T_g , Les macromolécules, entrelacées comme un tas de vers particulièrement longs, forment des enchevêtrements : des points où les molécules se nouent les unes aux autres, à cause de leur flexibilité et de leur longueur.

Les points d'enchevêtrement.



d. L'écoulement visqueux

A des températures encore plus élevées ($>1,4 \text{ Tg}$), les liaisons secondaires fondent complètement et même les points d'enchevêtrement peuvent glisser. C'est le régime dans lequel les thermoplastiques sont moulés ; les polymères linéaires deviennent des liquides visqueux.

e. La décomposition

Si un polymère est chauffé à une température trop élevée, l'énergie d'agitation thermique dépasse l'énergie de cohésion de certaines parties de la chaîne moléculaire, ce qui la brise ou la dégrade.

Dans l'industrie, on édicte pour chaque polymère une température maximale de sûreté de la mise en forme ; typiquement elle est d'environ $1,5 \text{ Tg}$.

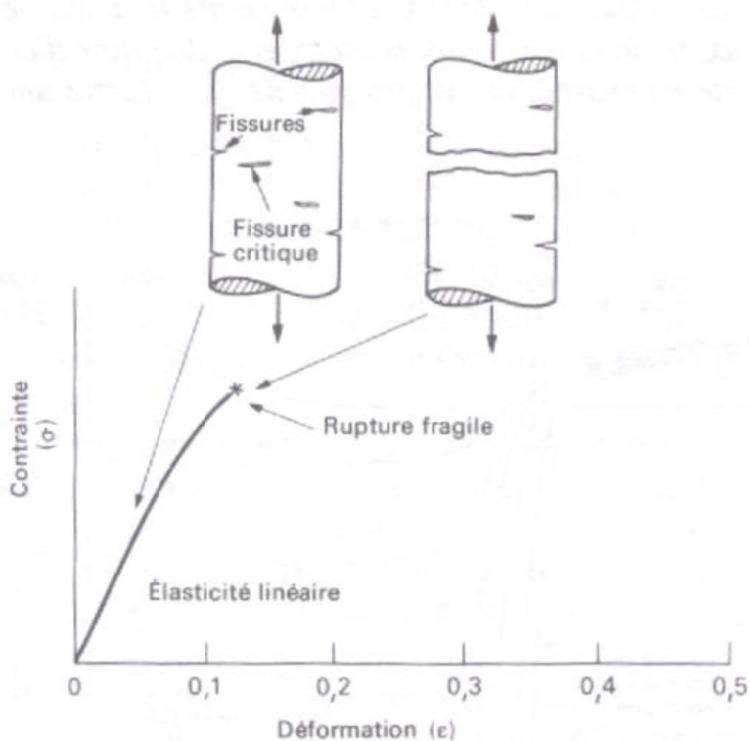
2. La résistance à la déformation: L'étirage à froid et les craquelures

La “résistance” d’un solide est la contrainte à laquelle il se passe quelque chose qui modifie sa forme de façon irréversible. On connaît au moins cinq mécanismes qui limitent la résistance d’un polymère. Par ordre de température croissante (à peu près), ce sont:

- (a) la rupture fragile, comme celle du verre ordinaire
- (b) l’étirage à froid, qui étire les molécules à l’état solide et modifie profondément la forme de l’objet
- (c) les craquelures, sortes de microfissures associées à un étirage local
- (d) le cisaillement localisé, qui crée des bandes de glissement à peu près comme dans un cristal métallique
- (e) l’écoulement visqueux, lorsque les liaisons secondaires du polymère ont fondu.

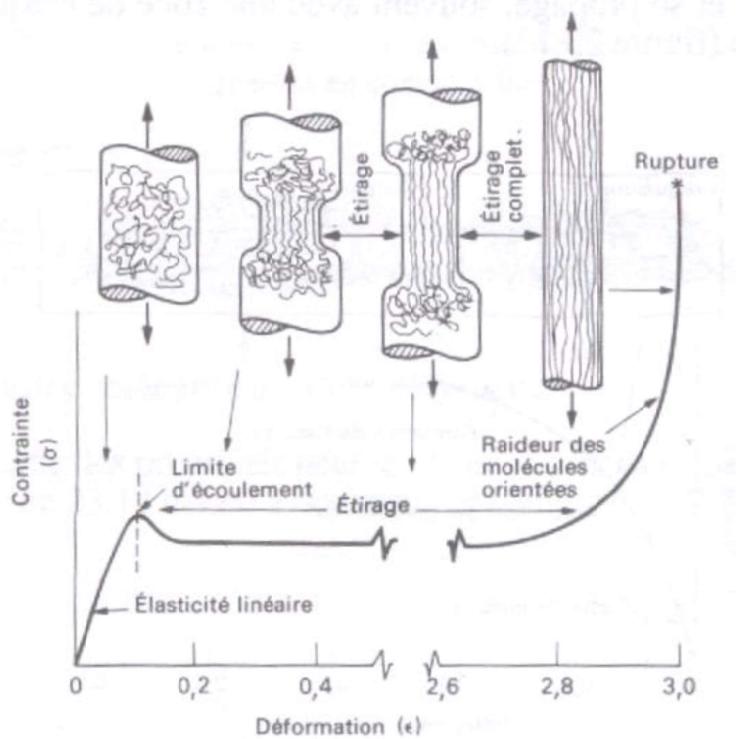
a. La rupture fragile

Au cours de la rupture fragile, la fissure la plus profonde se propage lorsque le critère de rupture brutale est rempli.



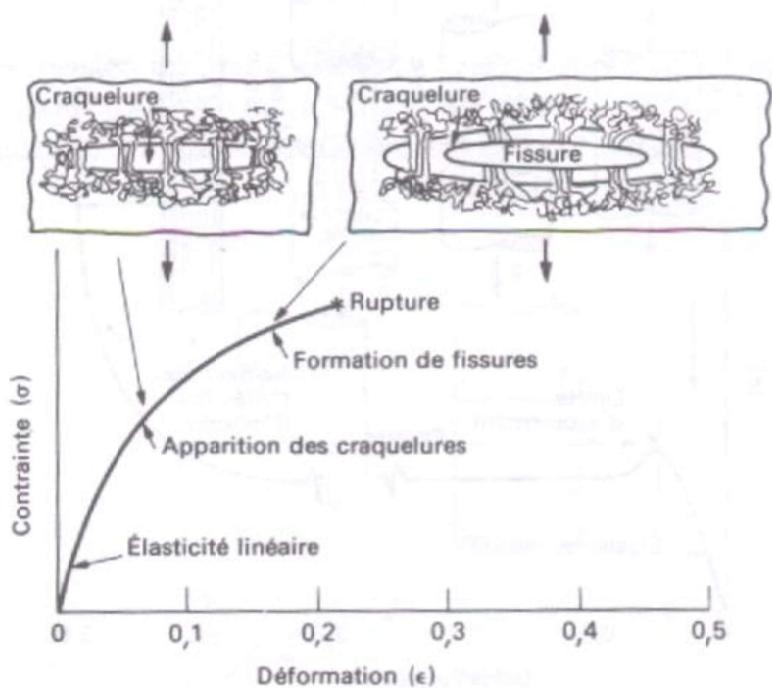
b. L'étirage à froid

L'étirage à froid d'un polymère linéaire les molécules sont étirées et alignées il en résulte, pour un taux d'étirage de 4 environ, un matériau beaucoup plus résistant dans la direction d'étirement qu'il ne l'était initialement.



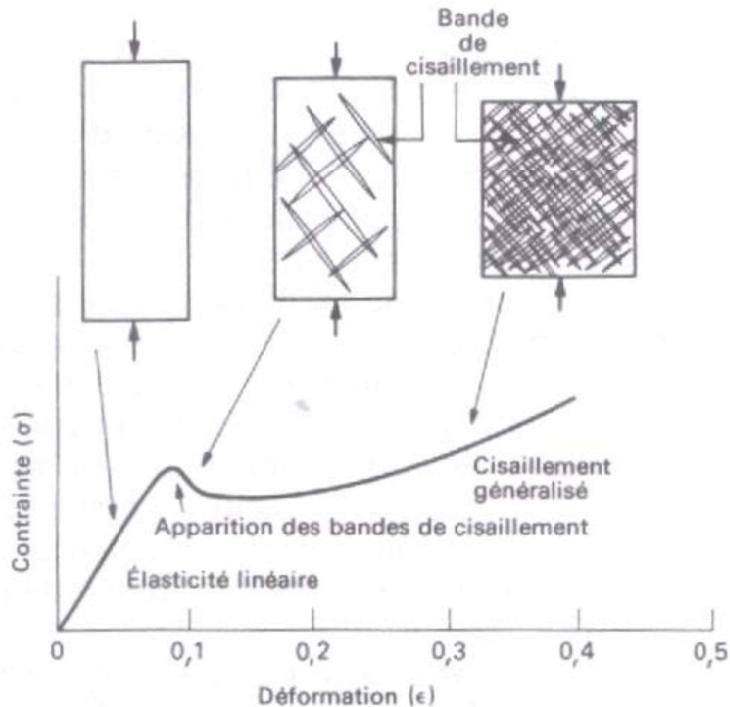
c. Les craquelures

Les craquelures d'un polymère linéaire : les molécules sont étirées, mais sur une échelle beaucoup plus petite, ce qui crée des brins résistants entre les lèvres des microfissures.



d. Le cisaillement par bandes

Le cisaillement par bandes, autre forme de la plasticité des polymères, qui apparaît en compression.



e. L'écoulement visqueux

Bien au-dessus de T_g , les polymères peuvent s'écouler avec le comportement visqueux que nous avons décrit précédemment. Lorsque cela se produit, la résistance à la déformation chute brutalement.