MT - Matériaux

Sven Borden

7 octobre 2017

Table des matières

| 1 Po | | lymère | | | |
|------|---------------------|--------|-------------------------------|---|--|
| | 1.1 | Les ba | ses | 2 | |
| | 1.2 Polymère usuels | | ère usuels | 2 | |
| | | 1.2.1 | Les 5 grands thermoplastiques | 2 | |
| | | | Thermoplastiques techniques | | |
| | | 1.2.3 | Thermodurcis | 3 | |
| | | 1.2.4 | Elastomères | 3 | |
| | 1.3 | Struct | ure de base | 3 | |
| | | 1.3.1 | Méthodes de synthèse | 3 | |
| | | 1.3.2 | Configuration | 4 | |
| | | 1.3.3 | Copolymère | 1 | |

Chapitre 1

Polymère

1.1 Les bases

On trouve trois grandes classes de polymère, les Thermoplastiques, les thermodurcis et les élastomères.

- 1. Thermoplastiques
 - Solides plus ou moins durs
 - Amorphe ou semi-cristallin
 - Plastique ou cassant
 - Molécule linéaire ou branchées
 - Liquide à température élevée
- 2. Elastomères
 - Solides mous
 - Grandes déformations réversibles
 - Faible densité de réticulation
- 3. Thermodurcis
 - Solide dur
 - Amorphe
 - Cassant
 - Forte densité de réticulation

1.2 Polymère usuels

1.2.1 Les 5 grands thermoplastiques

On trouve 5 grand thermoplastiques qui sont bon marché et utilisé dans la vie courante

- 1. Polyéthylène haute densité (HDPE)
- 2. Polyéthylène basse densité (LDPE)
- 3. Poly chlorure de vinyle (PVC)
- 4. Polystyrène (PS)
- 5. Polypropylène isotactique (PP)

1.2.2 Thermoplastiques techniques

Les thermoplastiques techniques sont composé de structures souvent relativement complexes (comparé aux grand 5) et sont plus chères que ceux ci. Ils sont généralement plus performants que les 5 grands

- 1. Polycarbonate (PC)
- 2. Polyexyméthylène (POM)
- 3. Polyéthylène téréphtalate (PET)
- 4. Polyamide (PA)
- 5. Polytetrafluoroéthylène (PFTE)
- 6. Poly ether ether cétone (PEEK)

1.2.3 Thermodurcis

Ce sont en général des résines à faible masse molaire et peu visquese, réticulées pendant la mise en oeuvre par apport de chaleur ou irradiation.

- 1. Epoxydes
- 2. Polyester insaturé
- 3. Phénolique
- 4. Mélamines
- 5. Polyuréthanes (PUR)

Les thermodurcis, contrairement aux thermoplastiques, ne sont pas recyclable. On les trouves dans des boitiers ou emballages, pour des isolations électriques ou thermiques. Ils sont également utilisé pour l'impression 3D. Enfin une dernière application se trouve dans les polymères bioactis, qui permettent de combiner les fonctions avec les caractéristiques spécifiques des polymères (souplesse et/ou transparence).

1.2.4 Elastomères

Les élastomères sont la famille des caoutchouc. En fait le caoutchouc est un elastomère naturel, alors qu'on dénomme en général élastomère par matériau synthétique. Ils permettent d'importantes élongations (jusqu'à 500 - 1000%) qui sont réversibles. Ils sont reliés par des liaisons covalentes croisées.

1.3 Structure de base

1.3.1 Méthodes de synthèse

Il y a deux principaux types de synthèse. Les 5 grands sont généralement polymérisés par addition radicalaire (fig. 1.1) et les polymères techniques par polycondensation (fig. 1.2).

La polymérisation par addition est typiquement très rapide. La terminaison est due aux impuretés, aux recombinaison de radicaux libre ou aux dismutations. Les liaisons sont ouvertes grâce à l'amorçage (par un radical libre).

Polymère de longeur
$$i$$

$$P_i + M_o \longrightarrow P_{i+1}$$
 Monomère

FIGURE 1.1 – Principe d'addition radicalaire utilisé par les 5 grands.

Polymère de longeur i Groupe « partant »

$$P_i + P_j \rightarrow P_{i+j} + L \quad (ou P_i + P_j \rightarrow P_{i+j})$$

Polymère de longeur j

FIGURE 1.2 – Principe de polycondensation utilisé par les techniques. Nous avons ici un produit des chaînes linéaires (X réagit sur Y) $X - X + Y - Y \rightarrow X - XY - XY - XY \dots$

La polycondensation pour le PET par exemple fonctionne avec deux fonctions capable de réagir l'une avec l'autre (acide + alcool ou aldehyde + amine).

Les polymères sont des mélanges. A cause des variations statistiques durant le procédé de polymérisation, les polymères même dans leur forme la plus pure, sont en fait des mélanges de mlécules de différente masse moléculaires. Dans la pratique on se sert en général des différentes masses moyennes.

La masse moyenne en nombre, M_n est définie sur base du nombre n_i des chaînes de masse M_i présente dans le mélange.

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \tag{1.1}$$

La masse moyenne en poids, M_w , est calculée à partir des fractions en poids, w_i des chaînes.

$$M_w = \frac{\sum_{i} w_i M_i}{\sum_{i} w_i} = \frac{\sum_{i} n_i M_i^2}{\sum_{i} n_i M_i}$$
 (1.2)

Le rapport $I = \frac{M_w}{M_n}$ est toujours plus grand que l'unité. Il s'appelle polydispersité ou indice de polymolécularité.

Importance de la polydispersité

En général, plus M_n et M_w sont élevés, plus on améliore les propriétés. Si M_w est trop faible, on perd toutes les propriétés caraactéristique d'un polymère. Dans l'autre sens, si M_w est trop élevé, la viscosité devient trop élevée pour permettre la mise en forme à l'état fondu. Une très grande polydispersité I peut palier ce problème jusqu'à un certain point.

1.3.2 Configuration

La Configuration est l'arrangement dans l'espace tridimensionnel des atomes ou groupes attachés à un atome central. Pour passer d'un isomère configurationnel a un autre, on est obligé de casser des liaisons covalentes.

cis Poly 1,4-isoprène : caoutchouc naturel (cristallise seulement lors d'une déformation importante)

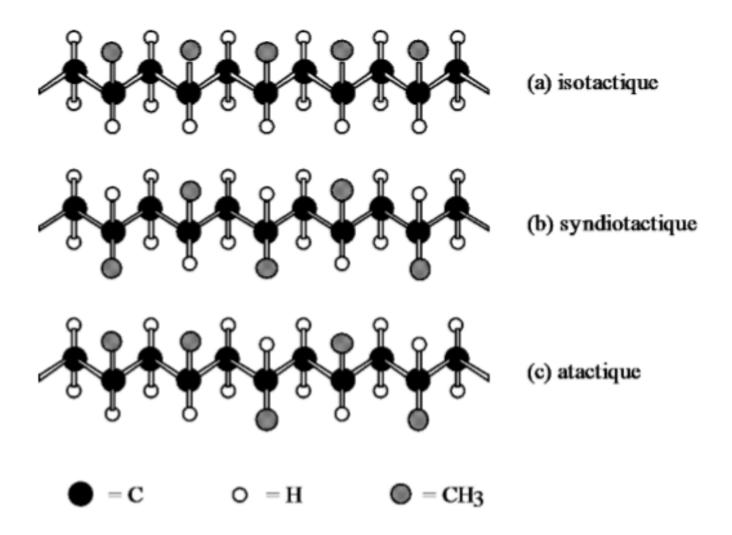
FIGURE 1.3 – Par exemple le Poly1, 4isoprene qui en configuration cis est un caoutchouc naturel et en configuration trans est un solide cristsallin.

Tacticité

En général, un cristal est un arrangement périodique régulier de chaînes alignées (fig. 1.4). Si on a une configuration atactique, les groupes CH_3 du polypropylène seront disposés aléatoirement de part et d'autre des chaînes, ce qui est incompatible avec un arrangement régulier. Le polypropylène atactique ne peut pas cristalliser et comme sa température de vitrification est assez faible, il se comporte comme un caoutchouc à température ambiante.

1.3.3 Copolymère

L'intérêt des copolymère est de générer de nouveaux polymères avec de nouvelles propriétés. Par exemple dans le cas du PSAN, un copolymère statistique, on a un mélange intime de deux type de monomères. Le PS est un polymère bon marché mais cassan. Le PAN est un polymère performant mais difficile à transormer. En les combinant, on obtient une moyenne des propriétés de ces polymères. On essaie ainsi d'obtenir un bon compromis entre propriétés et mise en oeuvre.



 $\mbox{Figure } 1.4 - \mbox{Cristallisation du PP qui lui donne des propriétés utiles pour la plupart de ses applications. } \\$