

MT - Matériaux

Sven Borden

9 novembre 2017

Table des matières

1	Polymère	3
1.1	Les bases	3
1.2	Polymère usuels	3
1.2.1	Les 5 grands thermoplastiques	3
1.2.2	Thermoplastiques techniques	4
1.2.3	Thermodurcis	4
1.2.4	Elastomères	4
1.3	Structure de base	4
1.3.1	Méthodes de synthèse	4
1.3.2	Configuration	5
1.3.3	Copolymère	6
2	Polymère à l'état solide	8
2.1	Structure des polymères à l'état solide	8
2.1.1	Phase des polymères à l'état solide	9
2.2	Polymères amorphes vitreux	9
2.2.1	La conformation statistique	9
2.2.2	Conformations à l'état fondu	9
2.2.3	La température de transition vitreuse	10
2.2.4	Caractéristiques de la phase amorphe	10
2.2.5	Facteurs qui influencent la transition vitreuse	11
2.2.6	Application des polymères amorphes vitreux	11
2.3	Polymères semi-cristallins	11
2.3.1	Quels polymères cristallisent ?	12
2.3.2	Facteur du point de fusion	12
2.3.3	Polymère semicristallin	14
2.3.4	Sphérolites	14
2.3.5	Polymères cristallins orientés	14
2.3.6	Application des polymères semicristallins	14
2.3.7	Polyéthylène ultraorienté	14
2.4	LCPs et mélanges	14
2.4.1	Architectures des LCPs	14
2.4.2	Utilisation et application	15
2.4.3	Miscibilité	15
2.4.4	Copolymères	16
2.5	Résumé	17

3	Propriétés mécaniques	18
3.1	Introduction	18
4	Composites	19
4.1	Composites	19
4.2	Propriété	19
4.2.1	Polymères et composites organiques	19
4.3	Composition	19
4.3.1	Matrice avec particules	19

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 composés de structures souvent relativement complexes (comparé aux grands 5) et sont plus chers que ceux-ci. Ils sont généralement plus performants que les 5 grands

1. Polycarbonate (PC)
2. Polyoxyméthylène (POM)
3. Polyéthylène téréphtalate (PET)
4. Polyamide (PA)
5. Polytetrafluoroéthylène (PTFE)
6. Poly éther éther cétone (PEEK)

1.2.3 Thermodurcis

Ce sont en général des résines à faible masse molaire et peu visqueuse, réticulées pendant la mise en œuvre 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 recyclables. On les trouve dans des boîtiers ou emballages, pour des isolations électriques ou thermiques. Ils sont également utilisés pour l'impression 3D. Enfin une dernière application se trouve dans les polymères bioactifs, 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 caoutchoucs. En fait le caoutchouc est un élastomère 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 recombinaisons de radicaux libres ou aux dismutations. Les liaisons sont ouvertes grâce à l'amorçage (par un radical libre).

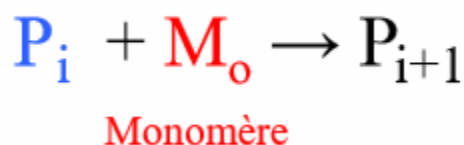
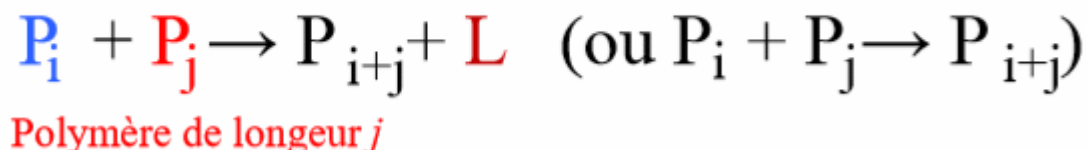
Polymère de longueur i 

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

Polymère de longueur i

Groupe « partant »

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 molécules 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.

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (1.1)$$

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

$$M_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (1.2)$$

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 caractéristique 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.

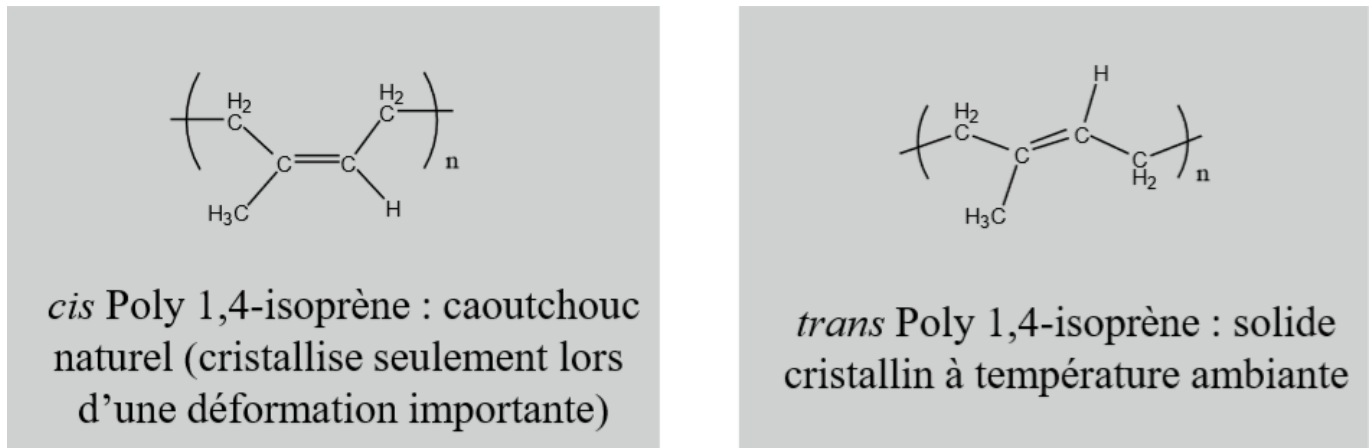


FIGURE 1.3 – Par exemple le *Poly1,4isoprene* qui en configuration *cis* est un caoutchouc naturel et en configuration *trans* est un solide cristallin.

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 cassant. Le PAN est un polymère performant mais difficile à transformer. 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.

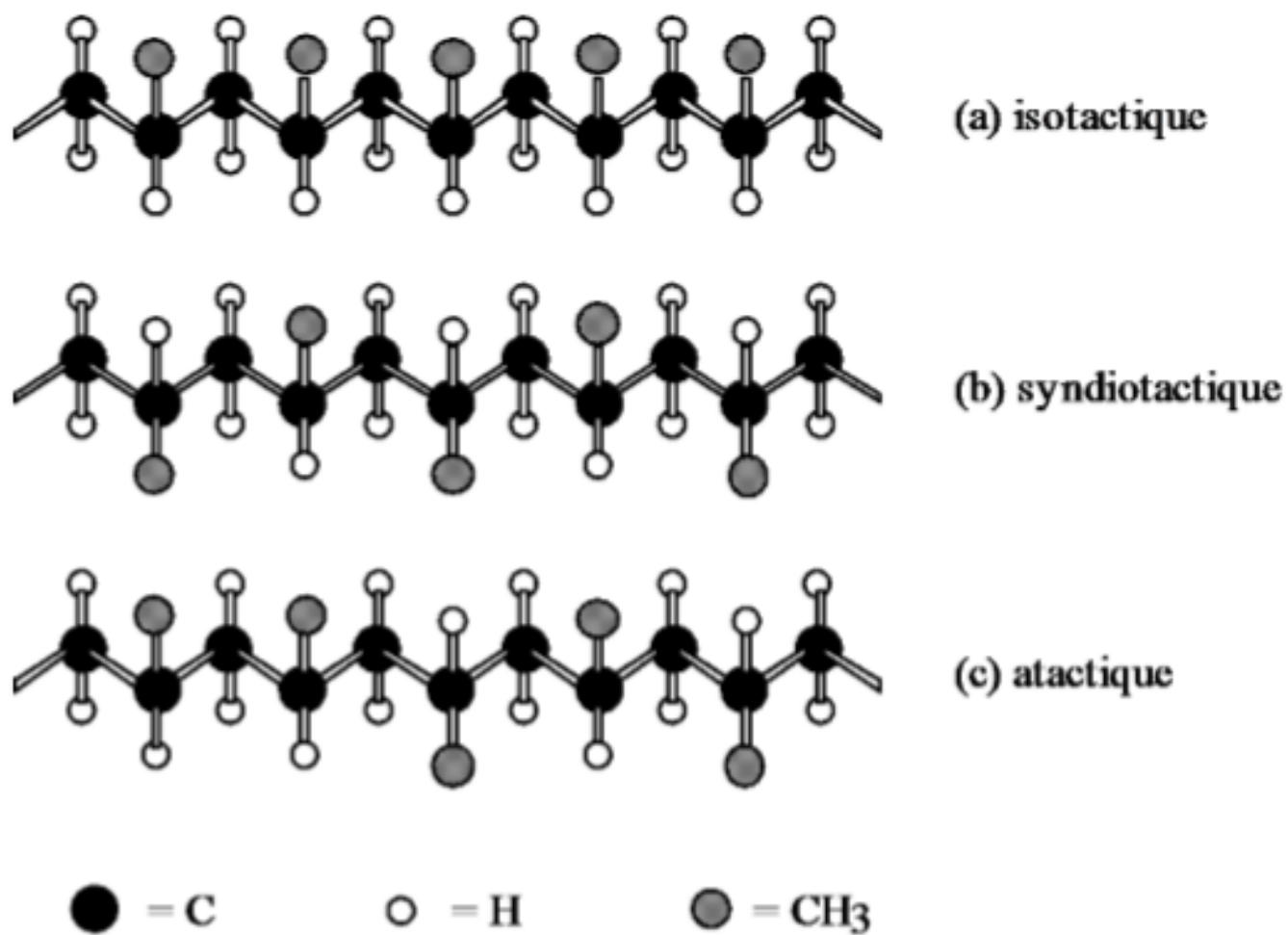


FIGURE 1.4 – Cristallisation du PP qui lui donne des propriétés utiles pour la plupart de ses applications.

Chapitre 2

Polymère à l'état solide

2.1 Structure des polymères à l'état solide

Comme les petites molécules, certains polymères sont cristallins. Cependant il ne sont jamais à 100% cristallins. Les polymères qui peuvent se cristalliser sont dénommés comme **semi-cristallin**. La micro-structure des polymères semi-cristallins se compose de cristaux polymères entourés par une matrice polymères amorphe (fig. 2.1). Les polymères n'ayant pas la possibilité de former

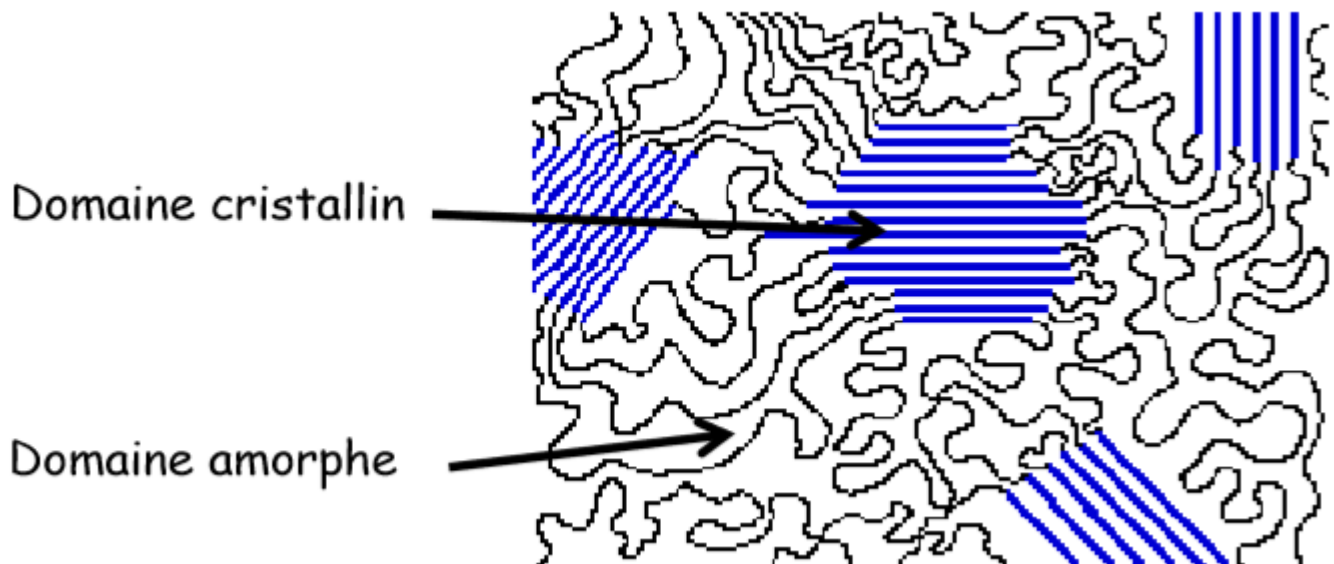


FIGURE 2.1 – Représentation des micro-structures d'un polymère semi-cristallins

des domaines cristallins se composent uniquement d'une phase amorphe et sont ainsi dénommés **polymères amorphes**.

La dégradabilité ne dépend pas uniquement de la micro-structure du polymère, sa masse moléculaire ou encore sa polarité, mais ces paramètres sont souvent corrélés.

La phase cristalline est caractérisée par un **point de fusion**, c'est à dire la température à laquelle le domaine cristallin fond.

2.1.1 Phase des polymères à l'état solide

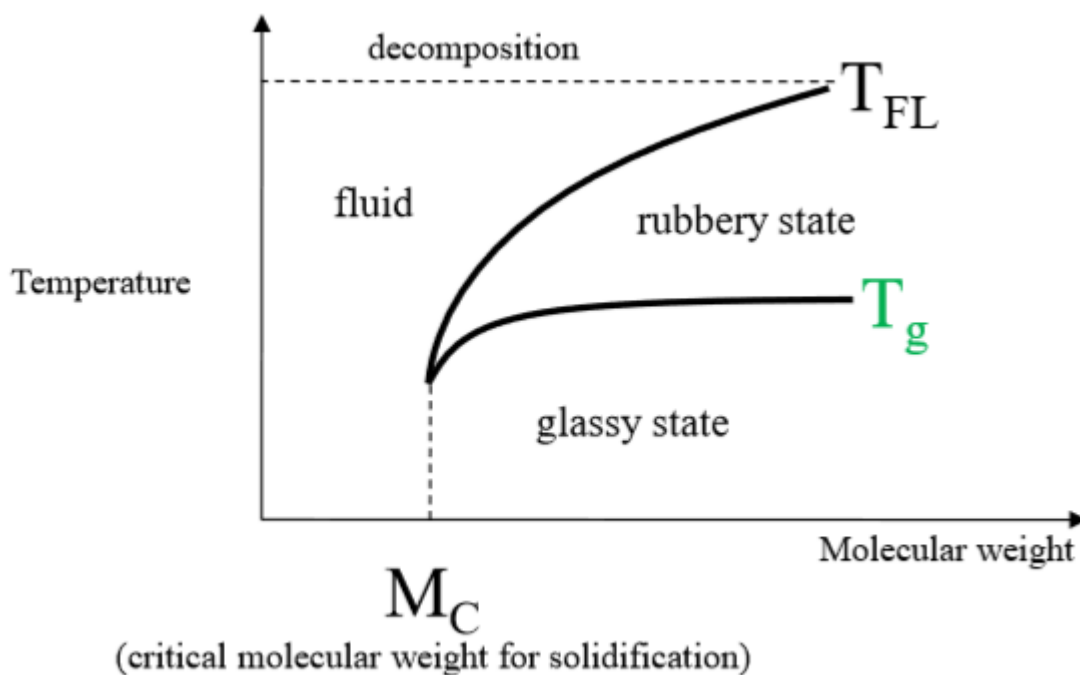


FIGURE 2.2 – Etat d'un polymère en fonction de sa masse molécule et de sa température

Un polymère amorphe peut généralement adopter 3 états distincts. Le nombre de phases atteignable pour un polymère ainsi que les températures de transition entre ces phases dépend de sa masse moléculaire (fig. 2.2).

2.2 Polymères amorphes vitreux

2.2.1 La conformation statistique

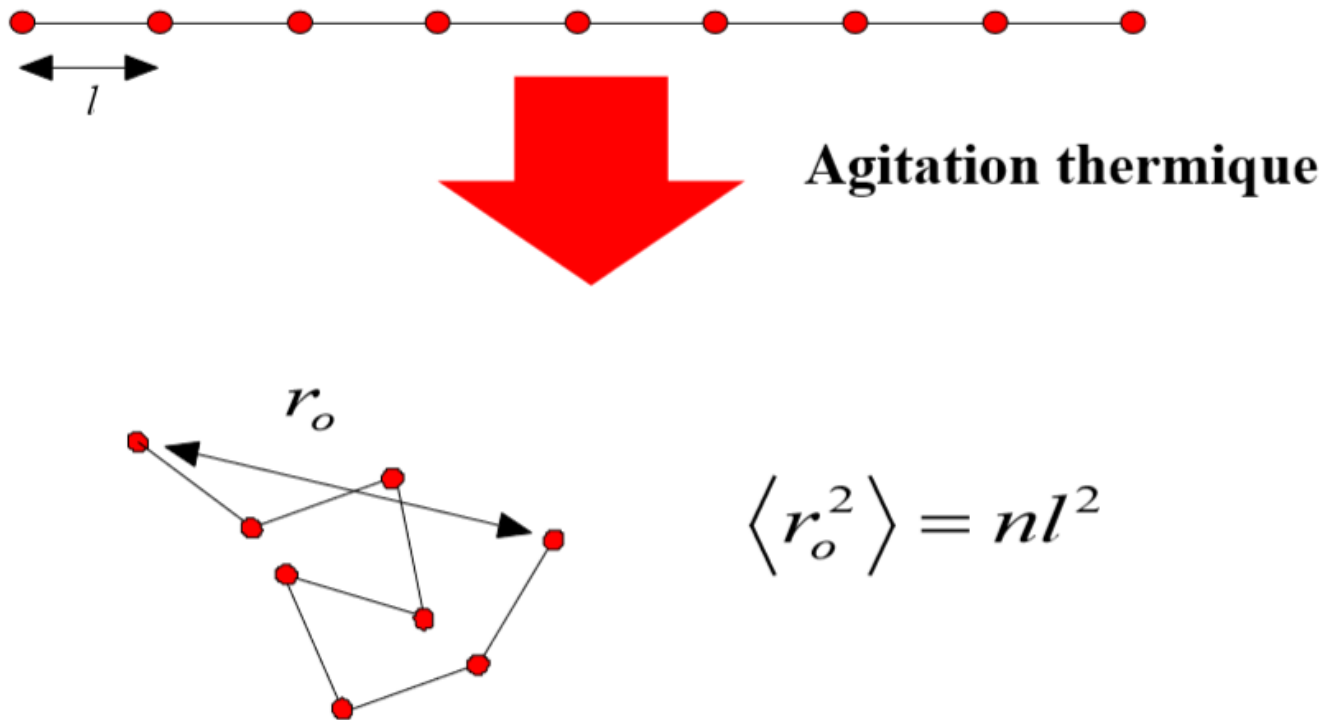
Une chaîne isolée va adopter une conformation en *pelote* statistique (qui change toutes les 10^{-12} secondes). Tel que montré sur la figure 2.3, on trouve n le nombre de liaisons. $\langle r_0^2 \rangle$ est proportionnel à M . La taille d'une chaîne est proportionnelle à sa masse molaire. Pour les chaînes réelles, il faut respecter les angles de valence, l'encombrement stérique etc, donc en pratique on trouve $\langle r_0^2 \rangle \gg nl^2$, avec l la longueur moyenne des liaisons caténares. Pour généraliser ceci, on rajoute une constante qui permet de définir sur le polymère est souple ou rigide.

$$\langle r_0^2 \rangle = C_\infty nl^2 \quad (2.1)$$

Pour $C_\infty = 1$, peu d'encombrement stérique, donc polymère souple. A l'inverse, pour $C_\infty \gg 1$, on trouve des chaînes hautement conjuguées, donc on aura un polymère rigide.

2.2.2 Conformations à l'état fondu

A l'état fondu, si la mobilité est suffisante, les chaînes devraient adopter les conformations en *pelote* d'une chaîne idéale isolée ($\langle r_0^2 \rangle = C_\infty nl^2$).

FIGURE 2.3 – Cas d'une chaîne à *articulation libres* isolée

2.2.3 La température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse T_g est nommée ainsi d'après le ramollissement du verre. La température de transition vitreuse est définie comme la température à partir de laquelle les propriétés mécaniques d'un matériau polymère changent radicalement à cause du mouvement interne des chaînes polymères qui composent ce matériau. D'un point de vue moléculaire, cette transition implique le début de mouvements coordonnés de longue distance. C'est le début de la **reptation**. On atteint rarement l'état vitreux pour de petites molécules car la cristallisation est trop rapide. Dans les polymères, la cristallisation est lente/partielle, voire impossible dans les polymères comme le aPP, aPS, aPMMA !

2.2.4 Caractéristiques de la phase amorphe

Phase vitreuse

Dans cette phase, le polymère se comporte comme un solide dur et cassant. Les chaînes sont rigides et il n'y a pas de rotation moléculaire, seulement des vibrations.

Phase caoutchouc

Dans cet état, le polymère se comporte comme un solide mou et facilement déformable. Les rotations moléculaires sont désormais possible.

Phase fluide

Dans cette phase, le polymère agit comme un liquide. Si la masse moléculaire du polymère est trop basse, il ne peut pas adopter les phases solides décrites ci-dessus. La transition de la phase caoutchouc à fluide est progressive et dépend de la distribution de la masse moléculaire du polymère.

2.2.5 Facteurs qui influencent la transition vitreuse

- **Masse molaire**, mais seulement lorsque M est relativement faible. Le monomère d'un polymère vitreux peut être liquide (colles cyanoacrylate, résines époxydes etc...)
- **Rigidité des chaînes**, les liaisons caténares linéaires, les groupes rigides dans la chaîne principale (noyaux benzéniques), groupes encombrants, interactions spécifiques intr chaîne. Plus C_∞ est élevé, plus la T_g augmente.
- **Interactions spécifiques** inter chaîne, des ponts hydrogènes dans les polyamides. (plus elles sont fortes, plus la T_g augmente)
- **Plastifiants** qui baissent la T_g . Il existe deux types, les internes (groupe latéraux souples) et les externes (adjuvants, souvent avec le PVC)

On trouve différents polymères amorphes vitreux. Dans tous les cas, $T_g > temp_{ambiante}$, ces polymères ne se cristallisent pas pendant la mise en oeuvre.

- Polystyrène atactique (aPS)
- Poly chlorure de vinyle atactique (aPVC)
- Poly méthacrylate de méthyle atactique (aPMMA)
- Polycarbonate (PC)
- Divers thermodurcis (époxydes par exemple)

Les valeurs typiques de T_g varient généralement entre $190K$ et $350K$

2.2.6 Application des polymères amorphes vitreux

Les polymères amorphes vitreux sont des solides durs, assez rigides ($2 - 3GPa$ typiquement) bien que beaucoup moins que les aciers ou les verres silicate. Ils sont plastique et cassant (par exemple le PS) et sont transparents (car amorphes), en effet, ils n'ont pas la structure pour diffuser la lumière et ils n'ont pas d'absorption. Néanmoins on peut les rendre opaques par charges minérales et/ou pigments.

2.3 Polymères semi-cristallins

On peut voir un exemple de polymère semi-cristallin à la figure 2.1. Un polymère possède un degré de cristallinité, noté X_c . On peut représenter un diagramme schématisé pour un polymère semi-cristallin (fig. 2.4).

Les polymères amorphes possèdent uniquement la partie supérieure de ce diagramme de phase.

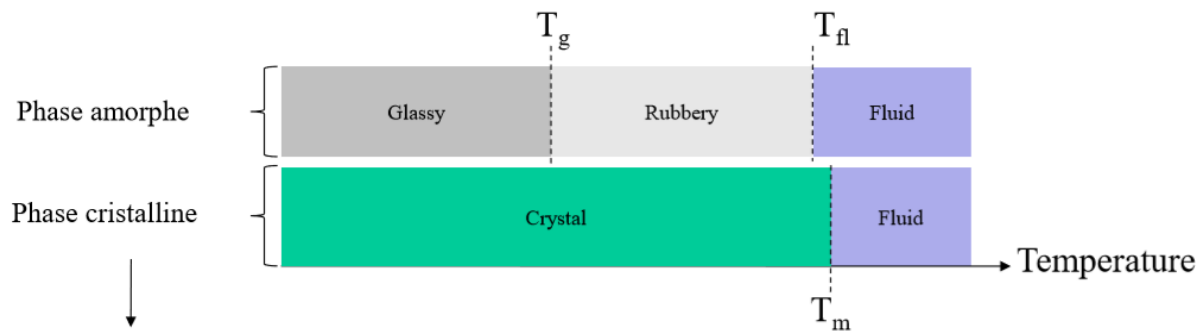


FIGURE 2.4 – La quantité relative de phase amorphe et de phase cristalline est appelée le degré de cristallinité X_c

2.3.1 Quels polymères cristallisent ?

Les polymères thermoplastiques qui ont des propriétés mécaniques comparables à celles des polymères amorphes vitreux cristallisent en général. Malgré que la T_g des polymères (semi)cristallins est souvent inférieure à la température ambiante. Ils sont en général opaques. (PET 30% cristallin). Une liste non exhaustive des polymères qui cristallisent :

- iPP
- PET
- PPS
- PTFE
- PE (HDPE ou LDPE)
- POM
- PA6,6
- PEEK

Pour qu'un cristal (et donc une structure périodique) se crée, il faut une configuration périodique (donc une chaîne périodique). En contre exemple, les **Colopolymères statistiques**, les **polymères hautement ramifiés** et les **polymères hautement réticulés** sont difficile voire impossible à cristalliser. La tacticité joue un grand rôle dans la cristallisation. Les polymères **isotactiques** et **syndiotactiques** peuvent cristalliser en adoptant une conformation régulière alors que les polymères **atactiques** ne peuvent pas cristalliser (par exemple aPS, aPP, polymères amorphes) (fig.2.5).

Attention ! Le poly alcool de vinyle atactique peut cristalliser car le groupe latéral n'est pas assez grand pour perturber la conformation des chaînes.

2.3.2 Facteur du point de fusion

Pour un cristal parfait, la température de fusion thermodynamique T_{fo} est donnée par : $\Delta G = \Delta H - \Delta S T_{fo} = 0$. ΔH est donnée par les forces de cohésion et ΔS est donné par l'entropie de conformation. Une cohésion importante et un changement d'entropie faible conduisent à une T_f élevée, cf. T_g . Le PC peut cristalliser, mais seulement très lentement et il est considéré comme un polymère amorphe car il ne cristallise pas dans les conditions de mise en oeuvre usuelles.

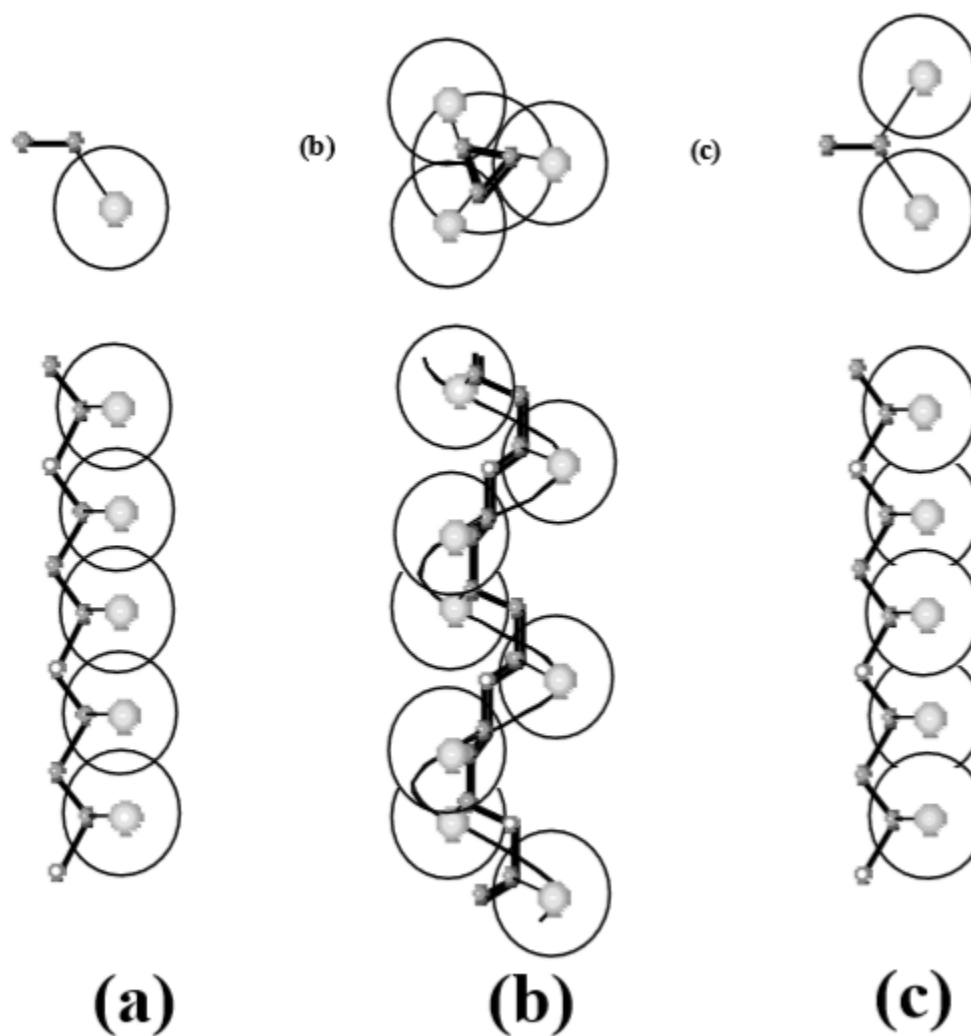


FIGURE 2.5 – De gauche à droite : Polymère isotactique, syndiotactique, isotactique. Ils peuvent facilement cristalliser.

2.3.3 Polymère semicristallin

C'est un polymère cristallisé à partir de l'état fondu ou de solutions concentrées. Le taux de cristallinité est d'environ 50%, selon le polymère et les conditions de solidification. Le reste du polymère est à l'état amorphe (vitreux ou caoutchouc) selon la T_g . A la température ambiante, les régions amorphes du PE et du iPP sont caoutchoutique, donc plutôt molles. Dans le PET, le PA ou le PEEK, elles sont vitreuses. La rigidité de polymères à basse T_g comme le PE et le iPP est fortement influencée par leur taux de cristallinité, tandis que le PET, le PA ou le PEEK qui ont une T_g élevée sont rigides même pour un taux de cristallinité proche de 0.

2.3.4 Sphérolites

La microstructure d'un polymère semi-cristallin est typiquement *sphérolitique*. Cela se représente comme un amas plus ou moins sphérique de matière amorphe et de matière cristalline. La T_f est très sensible aux conditions de solidification. Définition de mesures de *biréfringence*, Axes des chaînes de la phase cristalline orientés tangentiellement.

2.3.5 Polymères cristallins orientés

Si un polymère cristallin est orienté au lieu d'être isotrope, le ΔS devient faible, et donc la cristallisation est favorisée pour le polymère orienté. On trouvera aussi peu ou pas de sphérolites, donc il sera relativement transparents (bouteilles en PET, sac en PE).

2.3.6 Application des polymères semicristallins

Se sont des solides plus ou moins rigides, ils sont résistants à la rupture, et aux solvants. En général opaques, surtout si de la sphérolitique est présente.

2.3.7 Polyéthylène ultraorienté

L'UHMWPE est un polyéthylène à masse molaire ultra-élevée, environ $3'000'000g/mol$, il est formé à partir d'un procédé spécial dans un gel très dilué. Il possède des propriétés mécaniques comparables à celles des fibres inorganiques (*modulus* = $200GPa$) tout en restant très léger. Le UHMWPE est aussi intéressant sous forme non-orienté car très résistant à l'abrasion. On le commercialise sous le nom de Spectra et Dyneema, son utilisation principale est pour les câbles pour voiliers, les gilets pare-balles, les snowboards, les fils pour cerf-volant.

2.4 LCPs et mélanges

LCP ou *liquid crystalline polymers* sont des polymères capables de s'orienter spontanément. Soit à l'état fondu, soit en solution. Par exemple on trouve le Kevlar ou le Vectra

2.4.1 Architectures des LCPs

Les LCPs sont des macromolécules globalement rigides qui contiennent des unités rigides (mésogéniques). On peut la comparer aux troncs d'arbre sur un fleuve canadien (fig. 2.6), ces molécules sous forme de bâtonnet rigide vont s'aligner les unes avec les autres. Ils possèdent de

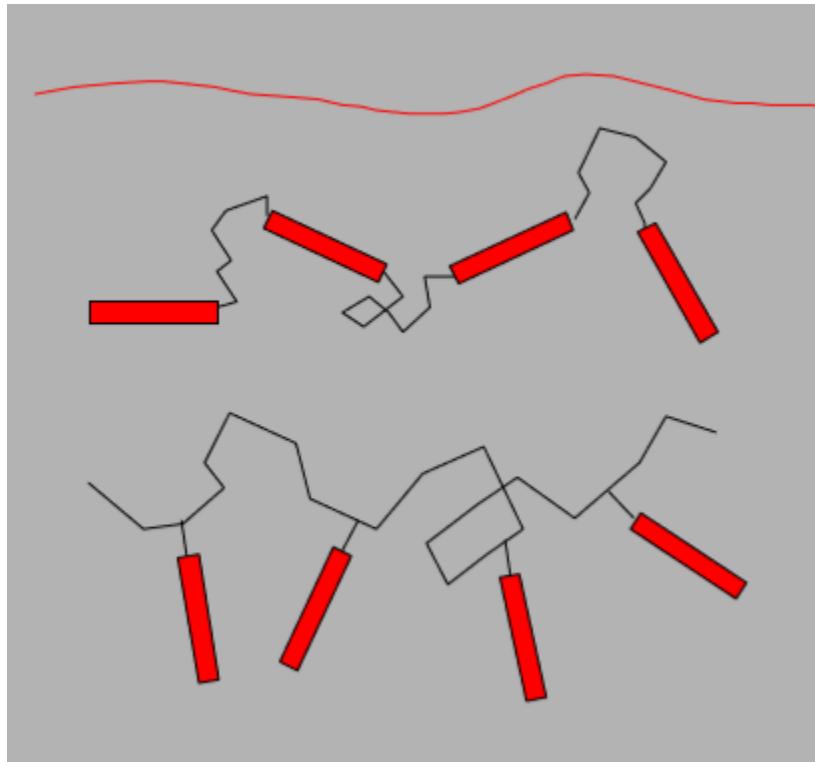


FIGURE 2.6 – Architecture en troncs d'arbre canadien sur le fleuve pour les LCPs

très bonne propriétés mécaniques dans le sens de l'orientation. Se sont des polymères *auto renforçants*.

2.4.2 Utilisation et application

Ce sont des thermoplastiques auto renforçants mais leur nature leur donne aussi une faible viscosité à l'état fondu, donc permet un moulage de précision, et confère une très bonne résistance à la chaleur et aux produits chimiques. En contrepartie, ils sont très chers et ont une anisotropie parfois difficile à contrôler

Kevlar

Le Kevlar est seulement exploitable sous forme de fibre ! Il a un module et une ténacité comparable à ceux du UHMWPE. Il possède une bonne résistance à la chaleur. Il est cher et peu résistant en flexion.

2.4.3 Miscibilité

La majorité des polymères ne se mélanges pas, tout comme l'huile et l'eau. Différents mélanges peuvent néanmoins améliorer les résistances à la rupture (fig. 2.7).

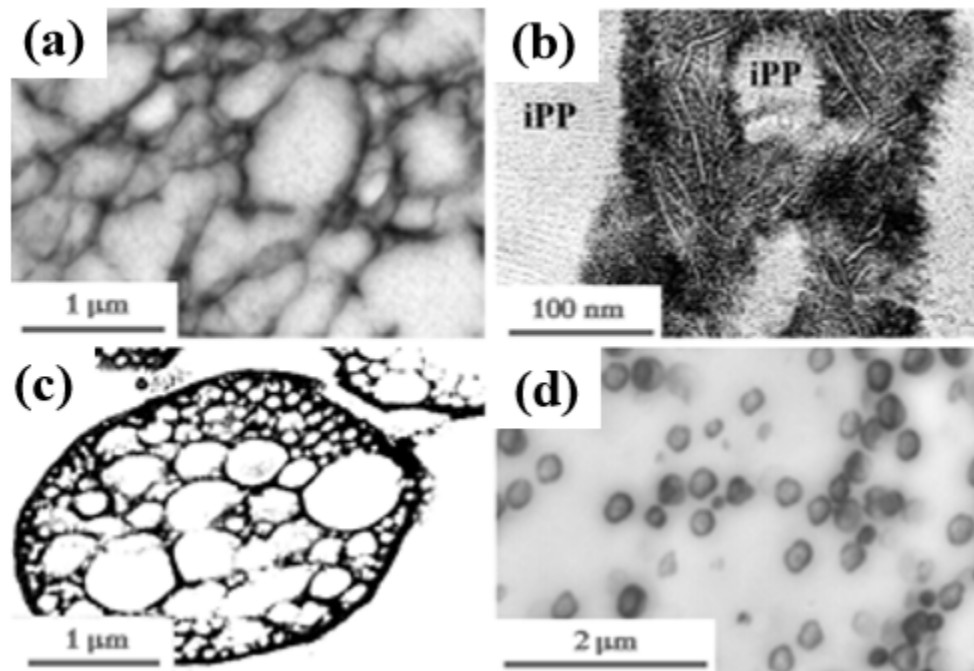


FIGURE 2.7 – Différents mélanges de polymère. (a) Réseau interpénétré (IPN), structure hautement réticulée à base de polyuréthane, (b) Reactor blend iPP + PP-co-PE, (c) Polymérisation en émulsion (HIPS), (d) Ajout de particules préformées et réticulées (PMMA)

2.4.4 Copolymères

On trouve deux grandes classes de polymères. Les **Copolymères aléatoires** T_g = moyenne des composants, T_f faible ou inexistante. On trouve dans cette catégorie par exemple le polyéthylène-co-propylène et le polystyrène-co-acrylonitrile (PSAN). La deuxième catégorie se compose des **Copolymères blocs** (avec séparation de phases). Ils permettent de combiner les propriétés très différentes, par exemple élastomère et polymère vitreux dans des domaines de taille réduite.

Question :

Le polystyrène et le PVC isotactiques existent, mais ce sont le PS et le PVC atactiques qui dominent le marché. Pourquoi ?

Température T_g est de environ 100°C . Puisqu'on doit pouvoir mettre du café dedans, il est à environ 80°C donc ça suffit. On a donc pas besoin d'augmenter la T_g car cela coûterait plus cher.

L'ABS

L'ABS (acrylonitrile butadiène styrène) est un constitué d'un copolymère aléatoire d'acrylonitrile et de styrène (amorphe, vitreux, plus résistant que le PS) contenant des blocs d'un caoutchouc, le polybutadiène qui améliore sa résistance aux chocs.

2.5 Résumé

Amorphous glassy polymers

Importance de la structure chimique, rigidité, interactions spécifiques. Pour la température de transition vitreuse ; ce sont des exemples de polymères amorphes.

Semicrystalline polymers

Importance de la structure chimique, rigidité, interactions spécifiques, possibilité de conformations périodiques. Pour la cristallisation et la température de fusion des polymères ; ce sont des exemples de polymères qui cristallisent ; ils ont la morphologie des polymères semi-cristallins (lamelle, sphérulites et autres morphologies).

LCPs

Copolymères

Miscibilité des polymères, liaison non miscible. Des block et aléatoires copolymères.

Chapitre 3

Propriétés mécaniques

3.1 Introduction

Chapitre 4

Composites

4.1 Composites

Les fibres de verre et de carbonnes sont des exemples de composites, les fibres de carbonnes font environ 10μ de large. Ils sont maintenant utilisés sur des fuselages d'avions. Les fibres sont la plupart du temps mélangées avec des polymères. Ils sont anisotropes, c'est à dire que leurs propriétés changent par rapport à l'orientation des fibres.

4.2 Propriété

Les composites ont une rigidité proche des métaux, malgré ceci, ils peuvent flotter sur l'eau avec des densités plus faibles 4.1. On peut travailler différemment les composites, soit en unidirectionnels, qui sont très adaptés dans les situations qui requièrent des efforts directionnels, alors qu'on peut les tisser pour par exemple avec des gilets kevlar.

4.2.1 Polymères et composites organiques

On utilise en particulier, les phénoliques car ils résistent au feu. C'est utilisé en électronique en majorité.

4.3 Composition

On a différents types de combinaison. Un matériau est constitué d'une matrice continue contenant un renfort sous forme de fibres ou de particules.

4.3.1 Matrice avec particules

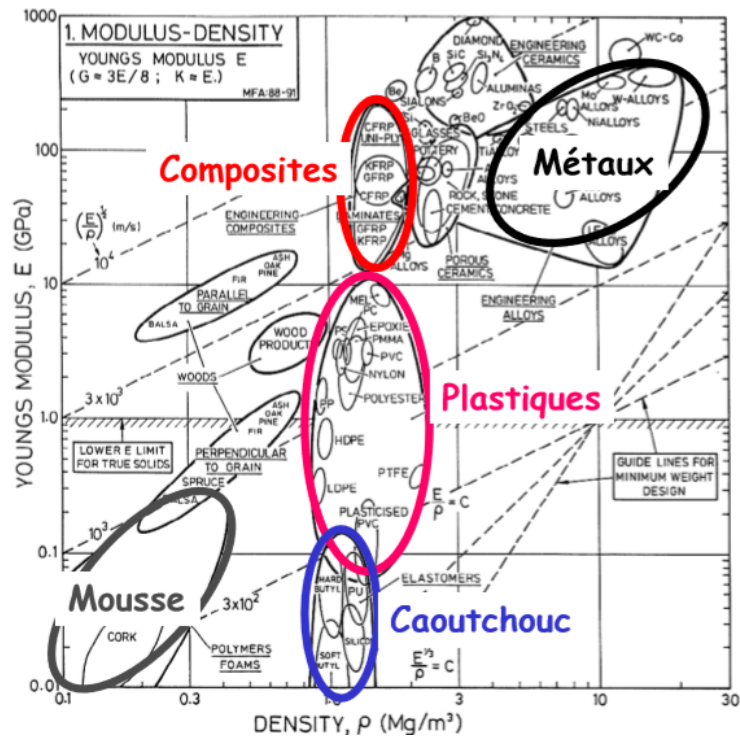


FIGURE 4.1 – Les composites ont une rigidité proches des métaux tout en gardant une densité proche de 1

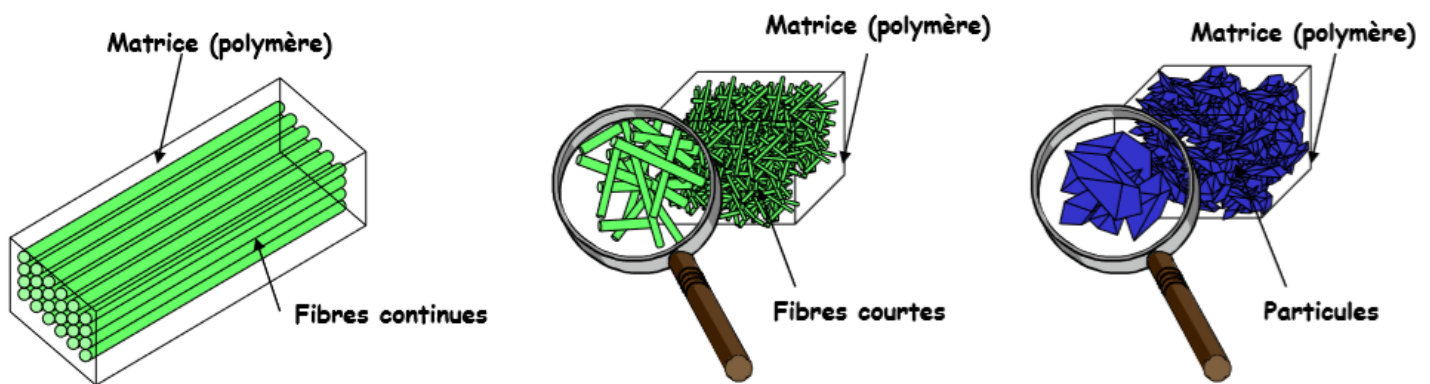


FIGURE 4.2 – De gauche a droite, matrice + fibres continues, matrice + fibre courte, matrice + particules