

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
République Algérienne Démocratique Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

Ecole Normale Supérieure d'Enseignement
Technologique de Skikda
Département de technologie



المدرسة العليا لأساتذة
لتعليم التكنولوجيا – سكيكدة-
قسم التكنولوجيا

Polycopie

Spécialité : Génie des procédés

Niveau : 5^{ème} année PEST

Intitulé :

Titre: Génie des polymères
« Cours et travaux pratiques »

Elaboré par:

Dr: Ouided DEHAS

Grade : Maître de conférences Classe'' B''

Table des matières

Introduction générale	22
Chapitre I : Introduction aux polymères	
I. Introduction aux polymères.....	24
I.1. Historique.....	24
I.1.1. Le développement historique des polymères.....	24
I.2. L'intérêt des polymères dans notre vie.....	24
I.3. Applications des polymères.....	25
II. Définitions.....	25
II.1.Polymère	25
II.2.Monomère	25
II.3.Classification des polymères	25
II.3.1. Selon leur nature chimique.....	25
II.3.2. Selon l'origine.....	26
II.3.3. Selon leur domaine d'applications	26
II.3.4. Selon leur structure des chaînes (dimensionnalité).....	27
II.3.5. Selon leur comportement thermique.....	28
1 .Les thermoplastiques.....	28
2. Les thermodurcissables.....	28
3 .Les élastomères	29
4. les élastomères thermoplastiques	29
II.3.6. Selon l'importance économique.....	30
III. La polymérisation.....	30
IV. Degré de polymérisation.....	30

V. Représentation schématique de la polymérisation	31
--	----

V.1. Polymérisation radicalaire	32
---------------------------------------	----

VI. Degré de polymérisation et masse moléculaire.....	33
---	----

Chapitre II : Types de polymères

I. Les types de polymères.....	36
--------------------------------	----

I.1. Les homopolymères.....	36
-----------------------------	----

I.2. Les copolymères.....	36
---------------------------	----

II. Masse molaire.....	37
------------------------	----

III. Structure moléculaire.....	38
---------------------------------	----

III.1. Polymères linéaires.....	38
---------------------------------	----

III.2. Polymères ramifiés.....	39
--------------------------------	----

III.3. Polymères à liaison transversale.....	40
--	----

III.4. Polymères réticulés.....	40
---------------------------------	----

IV. Cristallinité des polymères.....	41
--------------------------------------	----

V. Classes de polymères.....	42
------------------------------	----

V.1. Les élastomères.....	43
---------------------------	----

V.2. Les thermodurcissables.....	43
----------------------------------	----

V.3. Les thermoplastiques.....	43
--------------------------------	----

VI. Développement des polymères.....	43
--------------------------------------	----

VII. Conclusion	46
-----------------------	----

Chapitre III : Les grandes familles de polymères

I. Les polyoléfines.....	48
--------------------------	----

I.1. Introduction.....	48
------------------------	----

I.2. Polyéthylène (PE)	48
------------------------------	----

I.2.1 .Définition.....	48
------------------------	----

I.2.2 .Structure.....	48
-----------------------	----

Génie des polymères

I.2.3. Les différents types de polyéthylène.....	49
I.3. Le polyéthylène haute densité (PEHD)	49
I.3.1. Présentation	49
I.3.2. Propriétés des polyéthylènes hauts densité	49
1. Le taux de cristallinité	49
2. La masse moléculaire	50
3. La distribution de la masse moléculaire	50
4. Propriétés rhéologiques	50
5. Propriétés mécaniques	50
6. Propriétés thermiques	51
7. Propriétés chimiques	51
8. Propriétés électriques	51
I.3.3. Avantages et Inconvénients du PEHD	51
I.3.3.1. Avantages	51
I.3.3.2. Inconvénients	51
II. Le polypropylène	52
II.1. Historique	52
II.2. Définition.....	52
II.3. Propriétés	52
II.4. Structures de polypropylènes	52
II.4.1. Polypropylène isotactique (iPP)	52
II.4.2. Polypropylène syndiotactique (sPP)	53
II.4.3. Polypropylène atactique (aPP)	53
II.5. Applications	54
II.6. Avantages et Inconvénients	54
II.6.1. Avantages.....	54
II.6.2. Inconvénients	54

III. Les polyurethanes	55
III.1. Les facteurs influençant la polymérisation du polyuréthane.....	55
1. Effet de l'hydrogène actif sur la stabilité du monomère isocyanate.....	55
2. Effet du catalyseur.....	56
2.1. Catalyse acide de la réaction alcool-isocyanate.....	56
2.2. Catalyse basique de la réaction alcool isocyanate.....	56
3. Effet de la température.....	57
4. Effet du solvant.....	57
III.2. Classification des polyuréthanes	57
III.2.1. Les polyuréthanes linéaires	58
III.2.2. Les polyuréthanes thermodurcissables.....	59
III.2.3. Les polyuréthanes élastomères.....	59
III.3. Propriétés des polyuréthanes.....	59
III.4. Mise en œuvre.....	60
III.5. Domaine d'application.....	60
IV. Le polystyrène (PS).....	60
IV.1. Définition.....	60
IV.2. Propriétés de polystyrène	62
IV.2.1. Propriétés physiques	62
IV.2.2. Propriétés mécaniques.....	62
IV.2.3. Propriétés rhéologiques.....	62
IV.2.4. Propriétés chimiques.....	62
IV.2.5. Propriétés thermiques.....	62
V. Les polyamides aliphatiques.....	63
V.1. Historique.....	63

V.2. Synthèse.....	64
V.2.1. Polycondensation à l'état fondu.....	64
V.2.2. Polymérisation par ouverture de cycle.....	64
V.2.3. Polycondensation à basse température.....	65
V.2.3.1. Cas de la polycondensation interfaciale.....	65
V.2.3.2. Cas de la polycondensation en solution.....	65
V.3. Propriétés.....	66
V.4. Méthodes de transformation et secteurs d'utilisation.....	67
VI. Présentation du PMMA.....	67
VI.1. Introduction.....	67
VI.2. Notions sur le PMMA.....	68
VI.3. Synthèse du PMMA.....	68
VI.4. Caractéristique du PMMA	69
VI.4.1. Propriétés électriques	69
VI.4.2. Propriétés physiques	70
VI.4.3. Propriétés chimiques.....	70
VI.4.4. Propriétés thermiques.....	70
VI.4.5. Propriétés optiques.....	70
VI.4.6. Propriétés mécaniques.....	71
VI.5. Combustion du PMMA.....	71
VI.6. Dégradation du PMMA.....	71
VI.7. Utilisation du PMMA.....	72
VII. Le polychlorure de vinyle (PVC).....	73
VII.1. Définition.....	73
VII.2. Les propriétés du PVC	73

VII.2.1. Propriétés mécaniques.....	73
VII.2.2. Propriétés physiques.....	74
VII.2.3. Propriétés chimiques.....	74
VII.3. La production de chlorure de vinyle.....	74
VII.4. Le PVC et l'environnement	75
VIII. Les caoutchoucs et élastomères	75
VIII.1. Les caoutchoucs	75
VIII.1.1. Définition	75
VIII.1.2. Types des caoutchoucs	76
VIII.1.2.1. Caoutchouc naturel.....	76
VIII.1.2.2. Le Caoutchouc synthétique.....	76
VIII.1.3. <u>Formulation</u> et vulcanisation	77
VIII.1.4. Utilisation	77
VIII.2. Les Élastomère	78
VIII.2.1. Définition	78
VIII.2.2. Différence élastomère et plastomère	78
VIII.2.4. Formulation.....	79
VIII.2.5. Typologie	79
VIII.2.6. Élastomères généraux.....	79
VIII.2.7.Élastomères NR et IR	80
VIII.2.8. Élastomères spéciaux	80
IX. Les silicones	81
IX.1. Définition	81

IX.2. Utilisations	82
IX.3. Classification.....	82
IX.3.1. Nomenclature chimique.....	82
IX.3.2. Typologie	82
IX.3. Les propriétés	82
X. Les polymères techniques	83
X.1. Polyphénylène oxyde modifié (mPPO).....	83
X.1.1. Généralités	83
X.1.2. Propriétés	83
X.1.3. Applications	83
X.2. Polycarbonates.....	84
X.2.1. Généralités	84
X.2.2. Propriétés.....	84
X.2.3. Application	85
X.2. Polymères techniques haute température	86
X.2.1. Polysulfones	86
X.2.1.1. Généralités	86
X.2.1.2. Propriétés	86
X.2.1.3. Application	87
X.2.2. Poly(sulfure de phénylène) (PPS)	88
X.2.2.1. Généralités	88
X.2.2.2. Propriétés	88
X.2.2.3. Applications	88

Chapitre IV : Conformation et configuration des polymères

I. Introduction.....	91
II. Configuration et conformation.....	91
II.1. Configuration.....	91
II.2. Conformation.....	93
III. Exemple sur la configuration et la conformation des polymères	94
III.1. Structure configurationnelle du PMMA (le poly méthacrylate de méthyle).....	94
III.2. Isomères de conformation du PMMA	95
III.3. Structure conformationnelle des PMMA stéréoréguliers	97
III.3.1. PMMA isotactique	97
III.3.2. PMMA syndiotactique	97
III.3.4. PMMA stéréoréguliers.....	97
IV. Conclusion	98

Chapitre V : Transitions de phases majeures dans les polymère

I. généralités sur le comportement des polymères.....	100
I.1 Comportement thermique.....	100
I.2 Comportement et transition vitreuse.....	101
I.3. Domaine d'état.....	102
I.3.1. Transition vitreuse.....	103
II. Propriétés mécaniques.....	103
II.1. La viscoélasticité.....	104
II.2. La limite élastique.....	104
II.3. Plasticité des polymères.....	105

II.4. L'écroissage.....	106
-------------------------	-----

Chapitre VI : Réactions de polymérisation

I. Introduction.....	108
II. Polymérisation radicalaire.....	108
II.1. Amorçage.....	109
II.1.2.Efficacité d'un amorceur	110
II.2. Propagation.....	110
II.3. Terminaison.....	110
III. Polymérisation par condensation (Polycondensation).....	111
III.1.Introduction.....	111
III.2.La polycondensation	112
III.2.1. Définition	112
III.2.2.Réaction de polyesterification	112
III.2.4.Polymérisation de molécules de fonctionnalité supérieure à deux	113
III.2.5.Réactions de synthèse du polycarbonate (PC).....	113
IV. Polymérisation ionique.....	114
IV.1. Polymérisation anionique.....	114
IV.2. Polymérisation cationique.....	115

Chapitre VII : Relation structure propriétés des polymères

I. Forces intermoléculaires dans les polymères.....	118
II. Classification.....	118
II.1. Forces primaires - liaisons chimiques (> 50 kcal/mol)	118
II.2. Forces secondaires - interactions intermoléculaires (< 40 kcal/mol).....	119
II.2.1. Force dipolaire	119
II.2.2. Force inductive (Debye force).....	119
II.2.3. Force dispersive (London dispersion force)	119

II.2.4. Pont hydrogène.....	120
III. Architecture moléculaire et propriétés des polymères	120
III.1. Propriétés mécaniques.....	120
III.2. Propriétés physiques.....	120
IV. Effet de la température sur l'état structural.....	121
IV.1. Introduction.....	121
IV.2. Effet de la température sur la température de transition vitreuse d'un matériau Tg...	122
Chapitre VIII : Fabrication et transformation des polymères	
Introduction	126
I. Moulage par extrusion	126
I.1. Extrusion	126
I.1.1. Dégazage.....	127
I.1.2. Vis.....	127
I.1.3. Chauffage	129
I.1.4. Tête et filières.....	129
I.1.5. Extrudeuse multivis.....	130
I.2.3. Les avantages de l'extrusion bisis	131
I.2.4. Les inconvénients de l'extrusion	131
I.2.5. Matériaux.....	131
II. Extrusion de profilés	133
II.1. Généralités	133
II.2. Matériels	133

II.3. Extrudeuse	133
II.4. Filière	134
II.4.1. Tuyaux et tubes	134
II.4.2. Profilés	134
II.5. Refroidissement	134
II.5.1. Calibrage des tubes	135
II.5.2. Calibrage des profilés.....	135
II.6. Tirage.....	135
II.7. Réception de profilé	135
II.8. Matériaux	135
III. Extrusion de plaques, feuilles et films	136
III.1. Généralités.....	136
III.2. Matériel	137
III.3. Extrudeuse	137
III.4. Tête et filière	137
III.5. Réception	137
III.6. Tirage, découpe et enroulement	138
III.6.1. Plaques	138
III.6.2. Feuilles	138
III.6.3. Films	138
III.6.4. Matériaux.....	138
IV. Extrusion soufflage de gaines	139

Génie des polymères

IV.1. Généralités	139
IV.2. Matériaux	140
IV.3. Refroidissement	141
IV.4. Tirage	141
IV.5. Enroulement	141
IV.6. Traitement de surface	141
IV.7. L'impression (décoration des gaines)	141
IV.8. Gaine en PEBD	142
IV.8.1. Caractéristiques de la matière.....	142
IV.8.2. Équipement	142
IV.8.3. Soudure et découpe	142
IV.9. Gaines en PEHD	143
IV.9.1. Caractéristiques	143
IV.9.2. Comparaison avec le PEBD	143
IV.9.3. Equipement	143
IV.9.10. Autres matériaux	143
V. Extrusion de fils, fibres et mono filaments	144
V.1. Généralités	144
V.2. Procédé en solvant (ancien)	144
VI. Extrusion soufflage des corps creux	146
VI.1. Matériel	146
VI.2. Application.....	147

VI.2.1. Corps creux pour emballage	147
VI.2.2. Corps creux industriels	148
VI.3. Matériaux	148
VI.4. Avantages et inconvénients	149

Chapitre IX : Les différentes techniques de caractérisations des polymères

I. Introduction	151
II. Le comportement mécanique des solides.....	151
II.1. Les sollicitations mécaniques des solides.....	151
II.1.1. La déformation élastique.....	151
II.1.2. La déformation plastique.....	151
II.1.3. La rupture.....	152
II. La mesure des propriétés mécaniques des polymères à court terme.....	152
III.1. Essais de traction et la courbe de traction	152
III.2. Comportement en traction.....	155

Génie des polymères

III.3. Essai de résilience Charpy-Résistance au choc.....	157
III.4.Effet de la forme de l'éprouvette sur l'énergie de rupture.....	159
III.5. Essai de dureté.....	160
III.6. Essai de dureté Brinell (HB).....	161
III.7. Essai de dureté Rockwell (HR).....	162
III.8.Essai au cône de diamant.....	162
III.9. Essai de dureté Vickers (HV).....	163
III.10. Essais spécifiques pour polymères et métaux mous.....	163
IV. Essai de fluage.....	163
IV.1.Comportement en flexion trois points.....	164
V. Essais de fatigue.....	165
V.1.Comparaison entre les thermoplastiques et les thermodurcissables.....	167
V.2. Comportement mécanique des polymères.....	167
V.3. Les conditions d'utilisation	168
V.4. Effet de la température.....	169
V.5. Etat vitreux.....	170
V.6. Zone caoutchoutique	170
V.7. Zone fluide	170
VI. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	171
VI.1. Introduction	171
VI.2. Appareillage.....	171
VI.3. Conditions de travail.....	172
VI.4. Types de déformation.....	172
VI.5. La température de transition vitreuse T_g	173
VI.6. Caractérisation d'un matériau à l'aide de la DMA.....	174
VI.7. Conclusion.....	174
VII. Détermination de l'indice de fluidité à chaud des matières thermoplastiques.....	175

Génie des polymères

VII.1. But de TP.....	175
VII.2. Appareillage.....	175
VII.3. Mode opératoire.....	176
VII.4. Expression des résultats.....	176
VIII. Viscosimètre à tube capillaire	178
VIII.1. Objectifs.....	178
VIII.2. Introduction.....	178
VIII.3. Appareillage.....	179
VIII.4. Matériels et solvants utilisés.....	179
VIII.5. Mode opératoire.....	179
VIII.6. Théories.....	180
IX. Conclusion.....	181
Conclusion générale.....	182
Références bibliographiques.....	183

Liste des figures

Chapitre I : Introduction aux polymères

Figure I.1. Modèle schématique de la synthèse d'un polymère.....	30
Figure I.2. Représentation schématique d'un monomère (éthylène en blanc, acide acrylique en orange, maléique en jaune)	32
Figure I.3.Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique (billes oranges) et méthacrylique (billes jaunes).....	33
Figure I.4. Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé	34

Chapitre II : Types de polymères

Figure II.1.Exemple de copolymère le copolyéthylènestyrène	37
Figure II.2. Polymère linéaire	39
Figure II.3.Polymère ramifié	39
Figure II.4. Polymères à liaison transversale	40
Figure II.5.Polymère réticulé	41
Figure II.6. Polymères semi-cristallins	42
Figure II.7. Polymères amorphes	42

Chapitre III : Les grandes familles de polymères

Figure III.1. Formule générale de monomères hydrocarbonés	48
Figure III.2. Schéma représentatif du polyéthylène.....	48
Figure III.3. Schéma représentatif du polypropylène isotactique	53
Figure III.4.Schéma représentatif du polypropylène syndiotactique	53
Figure III.5. Schéma représentatif du polypropylène atactique	53
Figure III.6. Mécanisme simplifié de la réaction-isocyanate catalysée par une base de Lewis.....	57
Figure III.7. Schéma d'un polyuréthane thermoplastique	58
Figure III.8. Schéma d'un polyuréthane thermodurcissable	58
Figure III.9. Forme syndiotactique, atactique et isotactique des chaînes polymères	61

Figure III.10. Liaisons hydrogène entre chaînes de polyamide	66
Figure III.11. Synthèse du PMMA	68
Figure. III.12. Le dipôle du PMMA	69
Figure III.13. Dépolymérisation du PMMA en monomères	72
Figure III.14. la formule chimique de PVC (BOUDET, 2003)	73
Figure III.15. Polymérisation de PVC (CAAMPS ,2004)	73
Figure III.16. Récolte du latex naturel	75
Figure III.17. Formule générale des chaînes de silicone	81
Figure III.18. Formule chimique du polymère de base (PPE).....	83
Figure III.19. Principe de la synthèse des polycarbonates	84
Figure III.20. Formules chimiques des polysulfones.....	86
Figure III.21. Formule chimique du PPS	88

Chapitre IV : Conformation et configuration des polymères

Figure IV.1.Tacticité, configurations stéréochimiques.....	92
Figure IV.2. Enchaînement des unités constitutives dans un polypropylène homopolymère : a) tête à queue ; b) tête à tête ; c) queue à queue	92
Figure IV.3 .Conformations anti et gauche : a) énergie potentielle associée à la rotation autour d'une liaison C-C en fonction de l'angle de rotation . b) représentation décalée(perspective) des conformations anti et gauche.....	94
Figure IV.4.Représentation schématique des stéréoisomères du PMMA : a) PMMA syndiotactique, b) PMMA atactique et c) PMMA isotactique	95
Figure IV.5. Représentation schématique des rotations d'angle θ et ϕ pour le PMMA	96
Figure IV.6.Projection de Newman des conformations trans-trans et trans-gauche de la chaîne principale	96
Figure IV.7. Conformations cis (a) et trans (b) du groupement ester par rapport au groupement -méthyle.....	96

Chapitre V : Transitions de phases majeures dans les polymères

Figure V.1. Variation du module d'Young d'un polymère, en fonction de la température	.101
Figure V.2. Les différentes zones de transition102
Figure V.3. Comportement viscoélastique104
Figure V.4. Comportements typiques des polymères105

Chapitre VII : Relation structure propriétés des polymères

Figure VII.1. Plastification des polymères124
--	----------

Chapitre VIII : Fabrication et transformation des polymères

Figure VIII.1. Une extrudeuse à une vis127
Figure VIII.2. Une vis d'une extrudeuse128
Figure VIII.3. La forme de la vis128
Figure VIII.4. Types de têtes130
Figure VIII.5. Double vis131
Figure VIII.6. Installation d'extrudeuse de profilés133
Figure VIII.7. Filière pour tubes134
Figure VIII.8. Géométrie simplifiée d'une filière plate137
Figure VIII.9. Réception sur calandre138
Figure VIII.10. Extrudeuse soufflage de gaines140
Figure V.III.11. Tête de soufflage140
Figure VIII.12. Procédé par voie fondue145
Figure VIII.13. Extrudeuse soufflage des corps creux146

Chapitre IX : Les différentes techniques de caractérisations des polymères

Figure IX.1.Machine de traction	153
Figure IX.2 Courbe contrainte-déformation pour une traction uniaxiale d'un matériau ductile.....	154
Figure IX.3. Partie linéaire de la courbe traction uniaxiale d'un matériau ductile	154
Figure IX.4 .Géométrie des éprouvettes selon la norme NF EN ISO 527 Résultats-typiques	155
Figure IX.5.Résultats typiques	156
Figure IX.6. Mouton-pendule de Charpy.....	158
Figure IX.7.Eprouvettes Charpy standardisées.....	159
Figure IX.8. Machine d'essai de dureté.....	161
Figure IX.9. Dureté Brinell.....	161
Figure IX.10. Dureté Rockwell B	162
Figure IX.11. Dureté Rockwell C.....	162
Figure IX.12. Dureté Vickers.....	163
Figure IX.13. Schéma d'un diagramme de fluage type	164
Figure IX.14. Montage d'essai de flexion trois points.....	164
Figure IX.15.Principe de l'essai de fatigue par flexion rotative ou charge axiale.....	165
Figure IX.16. Schéma d'un diagramme de WÖHLER type.	165
Figure IX.17.Evolution schématique du module d'élasticité d'un polymère amorphe avec la température.....	169
Figure IX. 18 . Machine de DMA.....	171
Figure IX.19. Les Types de déformation géométries.....	173
Figure IX.20. La température de transition vitreuse	173
Figure IX.21. Appareil pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud.....	178
Figure IX.22. Appareil pour la détermination de l'indice à chaud.....	178
Figure IX.23. Viscosimètre à tube capillaire.....	179

Liste des tableaux

Chapitre II : Types de polymères

Tableau II.1.Types d'homopolymères36

Tableau II.2.Modes de copolymères37

Chapitre VII : Relation structure propriétés des polymères

Tableau VII.1. Intensité relative des forces intermoléculaires118

Chapitre VIII : Fabrication et transformation des polymères

Tableau VIII.1. Comparaison avec le PEBD143

Chapitre IX : Les différentes techniques de caractérisations des polymères

Tableau IX.1 .Différentes méthode pour mesurer la dureté.....160

Génie des polymères

Listes des symboles et abréviation

Symboles et/ou abréviation	Désignation
PVC souple	Poly chlorure de vinyle plastifié
PVC rigide	Poly chlorure de vinyle non plastifié
PVC-C	Poly chlorure de vinyle surchloré (rigide)
Cop CV/CV²	Copolymère chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène à 80% de CV ²
Cop CV/AV	Copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle à 5% d'AV
PS	Polystyrène
SB	Copolymère styrène/butadiène
SAN	Copolymère styrène/acrylonitrile
ABS	Copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène
ASA	Copolymère SAN-ester acrylique
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle
PEBD	Poly éthylène à basse densité
PEHD	Poly éthylène à haute densité
PP	Poly propylene
PB	Poly butène
CA	Acétate de cellulose
CAB	Acéto-butyrates de cellulose
CP	Propionate de cellulose
PA	Polyamides
PTFCE	Polytrifluorochloroéthylène
FEP	Copolymère tétrafluoréthylène /perfluoropropène
PVDF	Polyfluorure <i>de</i> vinylidène
ETFCE	Copolymère éthylène/trifluorochloroéthylène
PETP	Polytéréphtalate d'éthylène
PBTP	Polytéréphtalate de butylène
PC	Polycarbonates
PPO	Polyphénylène-oxyde

Introduction

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.).

Elle se focalise sur l'étude des principales caractéristiques des matériaux, ainsi que leurs propriétés mécaniques, chimiques, électriques, thermiques, optiques et magnétiques. La science des matériaux est au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques. Particulièrement depuis un siècle¹ : électronique (ordinateurs, lecteurs de CD et DVD...), automobile (moteurs, carrosserie, phares, etc.), aéronautique, énergies renouvelables (panneaux solaires...), nanosciences, nanotechnologies, etc. La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques (diffusion, arrangement des atomes, recristallisation, apparition de phases, etc.) confèrent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances voulues.

Dans cette première partie de polycopie, on s'est efforcé de procéder méthodiquement pour exposer avec toute la clarté les détails minutieux et indispensables aux jeunes licenciés amenés à faire le suivi de la réalisation d'un ouvrage de génie des polymères. On a recherché la simplicité d'exposer tous les détails nécessaires dans le but de rendre compréhensible à tous les notions de bases de polymères.

Ces notions de bases sont exposées dans notre polycopie en cinq principaux chapitres. Dans le premier chapitre, il a été question de chercher à présenter les généralités sur les polymères (définitions et types de polymères). Dans le deuxième chapitre, les grandes familles des polymères ont été bien présentées, le troisième chapitre a pour objet de présenter la conformation et la configuration des polymères, les transitions de phases majeures dans les polymères et la relation structure propriétés des polymères, le quatrième chapitre s'articule sur les réactions de polymérisations et enfin le cinquième chapitre traite la fabrication et la transformation des polymères.

Bien sûr, l'efficacité de ces notions de bases ne se comprend que par la pratique. Il est indispensable, en lisant ce cours, de mettre en application les éléments présentés. Pour cela, les exemples accompagnant le cours sont un bon point de départ. Ils sont en général comportent parfois des compléments de cours, qui ne seront pas toujours repris dans ce polycopie. En effet, les techniques présentées dans ce cours ne sont que des outils, dont le but est de servir le document, et qu'il faut savoir utiliser à bon escient. Cette polycopie est adressée principalement aux étudiants inscrits en cinquième année PEST.

Chapitre I

Introduction aux polymères

I. Introduction aux polymères

En 1922, le chimiste allemand Hermann Staudinger introduisit la notion de macromolécule, molécule comportant plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers d'atomes. Cette notion permet de poser les bases de l'étude des polymères, composants essentiels des matières plastiques et des élastomères. En se substituant aux matériaux traditionnels tels que les métaux, le verre ou le textile, la production de plastiques est sans cesse croissante depuis pratiquement un siècle [1].

I.1. Historique

Depuis longtemps, là où l'homme utilise les métaux, la nature emploie les polymères.

Presque tous les systèmes biologiques sont constitués de polymères qui assurent :

*Des fonctions mécanique, comme le bois, le cuir, les os, le cartilage...

*La régulation de la fonction chimique, dans les feuilles, les veines, l'ADN, les cellules vivantes...

Le développement industriel des polymères appelés couramment matières plastiques, s'appuiera l'heure actuelle sur des bases de physique et de chimie format la «science des polymères»[2].

I.1.1. Le développement historique des polymères

Tenter de retracer un rapide historique de la chimie macromoléculaire revient à considérer trois dates essentielles :

* 1866 M. Berthelot découvre que «le styrolène, chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux»

* 1910 : L. Baekeland met au point le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique ; les polymères forma-phénoliques. sont produits sous le nom de «bakélite»

* 1919 : H. Staudinger (Prix Nobel 1953) introduit la notion de macromolécule puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthyléniques. Il peut être considéré comme le père de la science macromoléculaire [3].

I.2. L'intérêt des polymères dans notre vie

Les polymères jouent un rôle très intéressant à cause de

- Leurs propriétés, thermiques, optiques, électriques et chimiques.
- Propriétés mécaniques et élastiques intéressantes.
- Abondance et disponibilité à coût réduit.

- Possibilité d'avoir des matériaux de toutes les formes, de toutes les épaisseurs.
- Taux de vieillissement faible en fonction du temps.
- Flexibilité et légèreté.

I.3. Applications des polymères

Les polymères sont fortement utilisés dans :

- l'emballage des produits alimentaires, emballage de transport,
- les secteurs du bâtiment,
- les secteurs de l'automobile, l'aéronautique et les bateaux,
- l'industrie de l'électroménager, du textile, de l'électricité et de l'agriculture.

II. Définitions

II.1. Polymère

Une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes [4].

Réaction qui enchaîne des molécules de faible masse moléculaire (monomères) pour en faire des composés de masse moléculaire élevée (macromolécules) [5].

II.2. Monomère

Un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le monomère est constitué de molécules simples, et capable de se combiner à d'autres

molécules semblables ou différentes pour former un polymère [6]. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

II.3. Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères qui peuvent être classés selon divers critères :

II.3.1. Selon leur nature chimique : on distingue :

❖ Polymères minéraux

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre... ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile) [7].

❖ Polymères organiques

C'est la classe la plus riche comme : les poly diènes, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyles [11].

❖ Polymères mixtes

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (300°C_350°C) comme les silicones [7].

II.3.2. Selon l'origine

On distingue les polymères naturels, les polymères Artificiels et les polymères synthétiques :

Les polymères naturels :

Issus des règnes végétal, animal ou minéral leur économie et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur a assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années.

Exemples

Les polysaccharides (cellulose, amidon...).

Les protéines (la laine, le soi...).

Le caoutchouc naturel...

Les polymères artificiels :(dérivent des polymères naturels)

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

Exemples

Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...etc.)

Ébonite (caoutchouc fortement réticule par le soufre) [8].

Les polymères synthétiques

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature.

Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [8].

II.3.3. Selon leur domaine d'applications

On regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

Les polymères de grande diffusion

Encore appels polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par million de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable [9].

Les polymères techniques

Ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses applications ; les polyamides, les poly acétates...font partie de cette famille [10].

Les polymères spéciaux

Ou polymères de fonction présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particule photo actifs, thermostable, adhésifs, etc [10].

II.3.4. Selon leur structure des chaines (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classes en trois catégories

Polymères linéaires ou monodimensionnels

Pour lequel, chaque chaine macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères bivalents et une macromoléculaire linéaire peut être très schématiquement représenté par un trait continu divisé en intervalles représentant chacun une unité monomère. la chaine polymère est constituée de longueur variable, propriété désignée par le terme polymolécularité [11].

Polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produit par la nature (carbone graphite, kératine ...) ; dans le domaine des polymères synthétique ce sont encore des curiosités de curiosités. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simple [11].

Polymères tridimensionnels Qui résultante la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnelle), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires) [6].

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constituées d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

II.3.5. Selon leur comportement thermique

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles

- Les thermoplastiques
- Les thermodurcissables
- Les élastomères
- Les élastomères thermoplastiques

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation) .ils se différencient par l'architecture de leur macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur

Mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité [12].

1) Les thermoplastiques

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser thermoplastique amorphes ou thermoplastique semi-cristallins comme le polyéthylène(PE), le poly (chlorure vinyle) (PVC) ou polystyrène sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le roto moulage.

Dans la majorité des cas, les polymères ayant la forme désirée récupèrent son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement [12].

2) Les thermodurcissables

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transforme irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermo durci.

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et produit final et insoluble.

Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de

polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résine polyesters insaturés,...)

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et/ou de catalyseurs. Ces polymères amorphe ont une température de testions vitreuse élevées (80 °C à + de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchouteuse ni d'état liquide.

La mise en œuvre du thermodurcissable est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques

3) Les élastomères

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété élasticité caoutchouteuse, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécanique.

Ils peuvent atteindre de très grandes allongements (jusqu'à 500%) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de déformation [12].

4) les élastomères thermoplastiques :

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés élasticité caoutchouteuse d'un élastomère et de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont les souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges homopolymères et/ ou copolymère) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles :

Une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre -90 °C et -40 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C).

C'est donc un matériau multi phase ou la phase rigide est dispersée dans la phase souple [14].

II.3.6. Selon l'importance économique

Pour les polymères comme tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix. Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux [17].

Les polymères de grande diffusion

Dont le volume des ventes et de productions est élevé et dont le prix est faible

Exemple: le Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP), Polystyrène (PS), Polychlorure de vinyle (PVC).

Les polymères à haute performance

Dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

Les polymères techniques

Dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes

Exemple: polyamide

III. La polymérisation

La réaction qui, à partir des monomères, forme en les liant, des composés de masse moléculaire plus élevée : les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés)[15].

La polymérisation, qui désigne la réaction chimique de fabrication des macromolécules.

Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère [10].

IV. Degré de polymérisation

C'est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

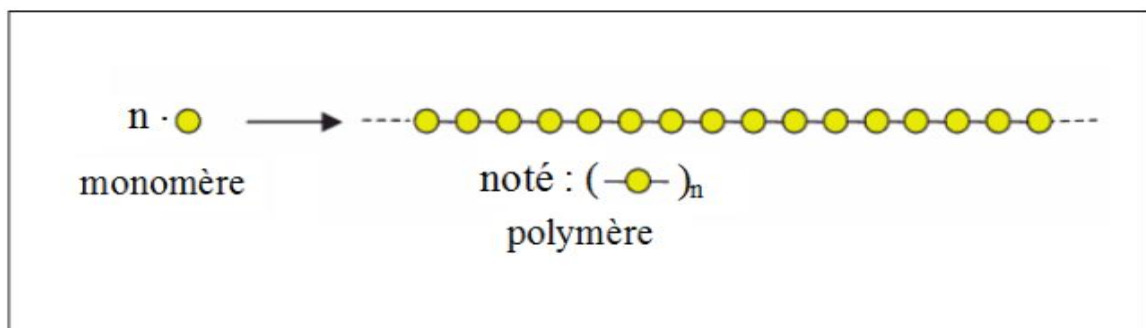


Figure I.1. Modèle schématique de la synthèse d'un polymère [11].

La lettre n est appelée « degré de polymérisation » ou « indice de polymérisation ».

V. Représentation schématique de la polymérisation

La chimie macromoléculaire peut se représenter de façon stylisée et schématique sous la forme d'un jeu de construction en deux ou trois dimensions où les macromolécules en présence sont représentées sous la forme de billes reliées les unes aux autres.

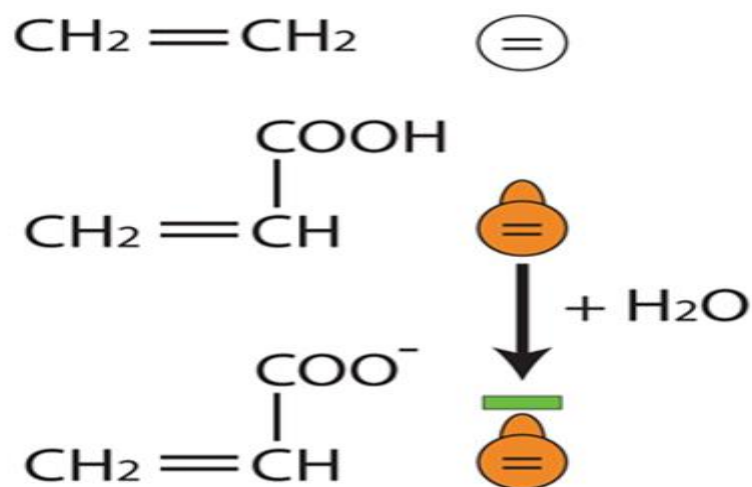
Chacune des billes peut être liée à deux ou quatre autres, suivant sa constitution. Celles-ci possèdent des propriétés physico-chimiques intrinsèques pouvant également être schématisées. La bille peut être simple ou plus complexe en fonction de ses propriétés propres. Des groupements chimiques fonctionnels peuvent être représentés par de petits bras attachés sur la bille monomère et leur fonction spécifique peut être, elle aussi, représentée.

Par exemple, un groupement fonctionnel acide sera représenté par un bras portant un signe négatif (-) à son extrémité.

La liaison covalente fonctionnelle du monomère est elle aussi schématisée dans la bille du monomère. Sur la figure 1 où est représenté l'acide acrylique, la bille représente le squelette carboné, le bras représente le groupement fonctionnel acide carboxylique (-COOH) capable d'être ionisé en présence d'eau. La double liaison réactive est représentée par le symbole = dans la bille.

D'autres monomères plus complexes peuvent être représentés de la même façon.

La chimie macromoléculaire des polymères en odontologie cosmétique fait appel à la polymérisation en chaîne et plus particulièrement à la polymérisation radicalaire où la croissance du polymère a lieu par addition des molécules de monomère en fin de chaîne.



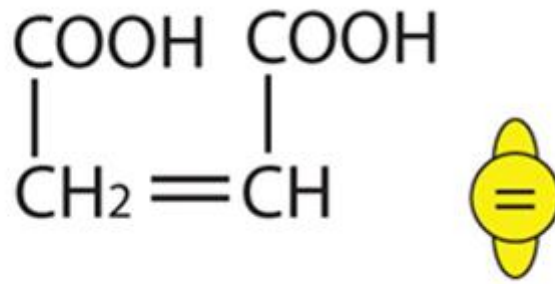


Figure I.2. Représentation schématique d'un monomère (éthylène en blanc, acide acrylique en orange, maléique en jaune) [17].

V.1. Polymérisation radicalaire

Un amorceur de la réaction chimique peut être excité par la chaleur ou par la lumière. En odontologie, la photopolymérisation est fréquemment utilisée pour les matériaux composites dont la matrice est un polymère.

Un photo-amorceur excité se transforme en un radical libre très instable qui va interagir avec la monomère le plus proche. Celui-ci est une molécule porteuse d'une double liaison réactive. Le radical libre va capter un électron d'un des doublets électroniques de la double liaison pour former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère. Cette réaction a consommé un électron du radical libre et un électron de la double liaison du monomère. L'autre électron de cette double liaison va chercher très rapidement lui aussi à se lier et va ouvrir la double liaison d'un autre monomère...

La molécule formée de l'amorceur et du monomère devient un radical libre qui va réagir avec un autre monomère proche, porteur d'une double liaison. C'est la propagation de la réaction de polymérisation radicalaire.

Cette propagation se fait très rapidement dans le milieu réactionnel jusqu'à la terminaison pour aboutir à la formation de macromolécules d'un haut poids moléculaire. La polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique et méthacrylique est représentée sur la figure 2.

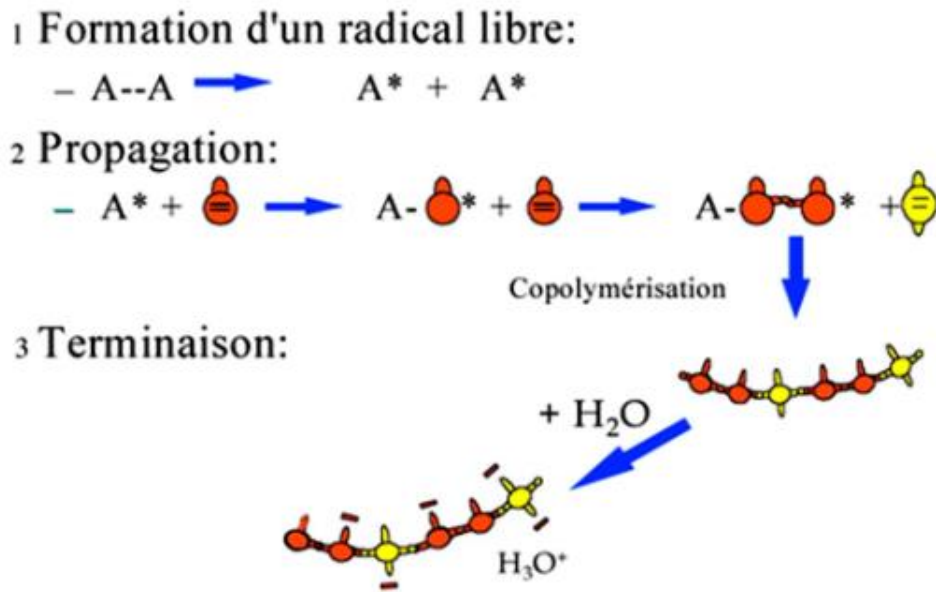


Figure I.3. Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique (billes oranges) et méthacrylique (billes jaunes)[17].

Chaque monomère excité se lie, grâce à l'ouverture de sa double liaison, à un monomère adjacent qui peut être de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, aboutissant à la formation d'un copolymère.

VI. Degré de polymérisation et masse moléculaire

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

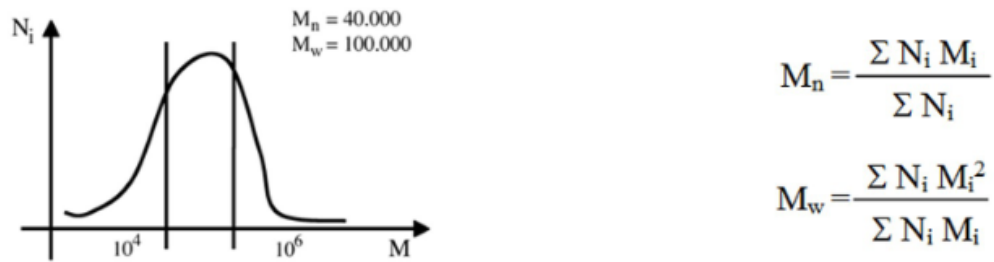
Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère.

Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturelle, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents.

La masse moléculaire M d'un matériau polymère est calculée de deux façons :

M_w : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,

M_n : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange.



(N_i est le nombre de chaînes et M la masse moléculaire)

Figure I.4. Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé[16].

Lorsque M_n est égal à M_w , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation.

Un copolymère résulte de l'union, régulière ou non de plusieurs motifs monomères différents.

Chapitre II
Types de polymères

I. Les types de polymères

Il existe deux types de polymères :

- les homopolymères ;
- les copolymers.

I.1. Les homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Nous citons comme exemple, le polyéthylène. [18]

Il existe, au sein des homopolymères, différents types.

➤ Types d'homopolymères

Les différents types d'homopolymères sont représentés dans le Tableau II.1. Notons que A représente l'unité de l'homopolymère.

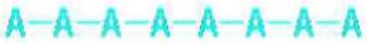
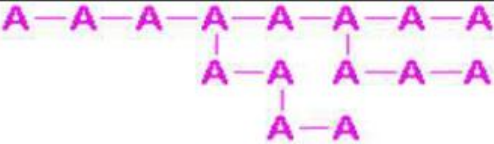
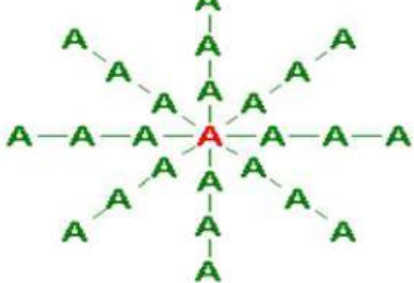
Types	Formes
les homopolymères linéaires.	
les homopolymères branchés.	
Les homopolymères étoilés	

Tableau II.1. Types d'homopolymères [18].

I.2. Les copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.

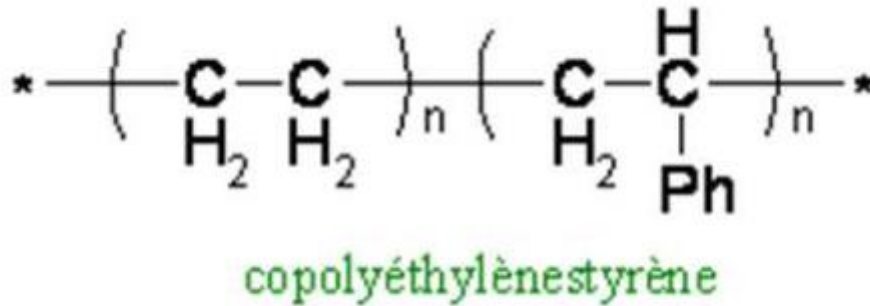


Figure II.1.Exemple de copolymère le copolyéthylènestyrène [18].

➤ Types de copolymers

A et B seront deux unités différentes du copolymère. Les modes sont résumés en le Tableau II.2 :

Mode	Forme
le mode statistique.	A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A
le mode alterné.	A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A
le mode séquencé.	A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B
le mode greffé	

Tableau II.2.Modes de copolymères [19].

II. Masse molaire

Les polymères à très longues chaînes ont une masse molaire extrêmement élevée (de l'ordre de 10⁵ à 10⁷g/mole). Durant la polymérisation, les macromolécules synthétisées à partir de molécules plus petites forment des chaînes dont la longueur et la masse molaire sont variables. C'est pourquoi on donne généralement la masse molaire moyenne, que l'on détermine en mesurant diverses propriétés physiques telles que la viscosité.

On définit la masse molaire moyenne de plusieurs façons.

Pour obtenir la masse molaire moyenne en nombre M_n , on répartit les chaînes en une série de plages de masse molaire, puis on détermine la proportion numérique des chaînes faisant partie de chaque plage.

L'expression mathématique de la masse molaire moyenne en nombre est donnée par la formule suivante :

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i \quad (\text{II.1})$$

Avec :

\bar{M}_n : Masse molaire en nombre.

M_i : Masse molaire moyenne de la plage de masse molaire.

x_i : Proportion des chaînes faisant partie de cette plage.

La masse molaire moyenne en masse M_m repose sur la proportion massique des molécules faisant partie de diverses plages de masse molaire. On calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$\bar{M}_m = \sum f_i M_i \quad (\text{II.2})$$

M_i : Masse molaire moyenne d'une plage de masse molaire.

f_i : Représente la proportion massique des molécules faisant partie de cette plage.

III. Structure moléculaire

Selon leurs structures, on distingue quatre types de polymères :

III.1. Polymères linéaires

Dans les polymères linéaires (Figure II.2), les monomères sont joints bout à bout en chaînes simples, ce sont de longues chaînes flexibles qui font penser à une masse de spaghetti.

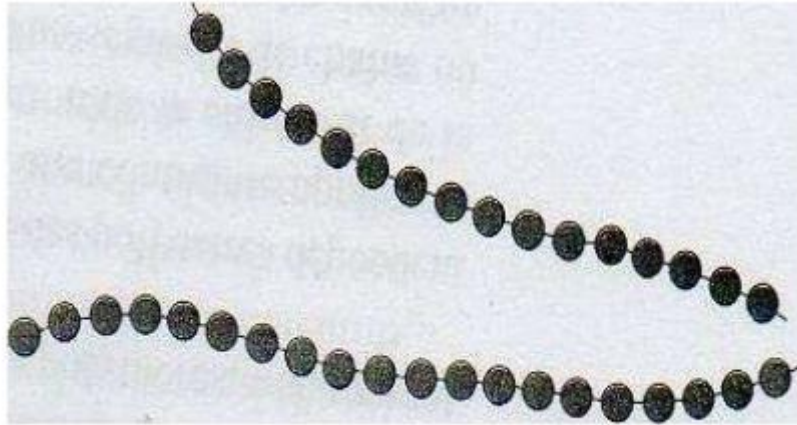


Figure II.2. Polymère linéaire [19].

Chaque cercle représente un monomère. Dans le cas des polymères linéaires, les liaisons de Van Waals (interaction électrique de faible intensité entre atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal) entre les chaînes peuvent être prononcées.

Parmi les polymères courants qui adoptent une structure linéaire, figurent le polyéthylène, le polychlorure de vinyle, le polystyrène, le poly méthacrylate de méthyle, le nylon et les fluorocarbones.

III.2. Polymères ramifiés

Les polymères ramifiés (Figure II.3) se caractérisent par la présence de chaînes latérales (ramifications) qui sont raccordées aux chaînes principales.

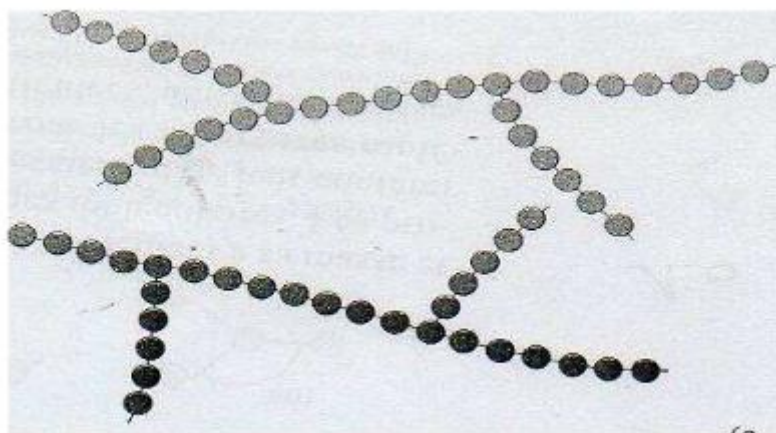


Figure II.3. Polymère ramifié [20].

Les ramifications résultent des réactions latérales qui surviennent lors de la synthèse du polymère. Les ramifications latérales amoindrissent le potentiel de compaction d'une chaîne et par conséquent, la masse volumique du polymère. Les polymères qui adoptent une structure linéaire peuvent aussi être ramifiés.

III.3. Polymères à liaison transversale

Dans les polymères à liaison transversale (Figure II.4). Des liaisons covalentes joignent en divers points des chaînes linéaires adjacentes.



Figure II.4. Polymères à liaison transversale [21].

Ces liaisons transversales apparaissent lors de la synthèse d'un polymère ou à la suite d'une réaction chimique irréversible, habituellement effectuée à haute température, et résultent souvent de l'ajout d'atomes ou de molécules à la chaîne. De nombreux matériaux élastiques en caoutchouc comportent des liaisons transversales, qui apparaissent lors de la vulcanisation (curage) est le procédé chimique consistant à incorporer un agent vulcanisant (soufre, le plus souvent) à un élastomère brut pour former après cuisson des ponts entre les macromolécules. Cette opération rend le matériau moins plastique mais plus élastique).

III.4. Polymères réticulés

Les monomères trifonctionnels, à trois liaisons covalentes actives, forment des réseaux tridimensionnels appelés polymères réticulés.

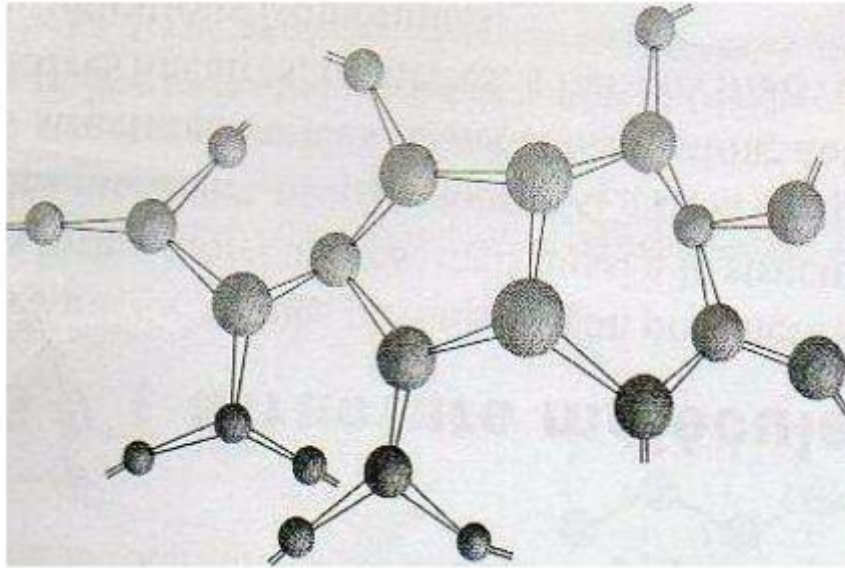


Figure II.5. Polymère réticulé [21].

Par ailleurs, les polymères comportant de très nombreuses liaisons transversales (Figure II.5) sont aussi des polymères réticulés. De tels matériaux possèdent des propriétés mécaniques et thermiques distinctives ; les époxydes et les phénol- formaldéhydes appartiennent à ce groupe.

Soulignons qu'un polymère présente généralement plus d'un type de structure .Ainsi, un polymère essentiellement linéaire peut également avoir un certain nombre de ramifications et de liaisons transversales.

La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler.

IV. Cristallinité des polymères

La cristallinité des polymères désigne l'arrangement des chaînes moléculaires en un réseau atomique ordonné. On peut décrire les structures cristallines à l'aide de leurs mailles élémentaires, qui sont souvent très complexes. En général, les substances constituées de petites molécules (comme l'eau) sont soit entièrement cristallines (état solide), soit entièrement amorphes (état liquide).

En raison de leur taille et souvent de leur complexité, il arrive fréquemment que les molécules des polymères ne soient que partiellement cristallines (ou semi- cristallines) (Figure II.6) et qu'elles comportent des régions cristallines dispersées au sein du matériau amorphe (Figure II.7).



Figure II.6. Polymères semi-cristallins [22].

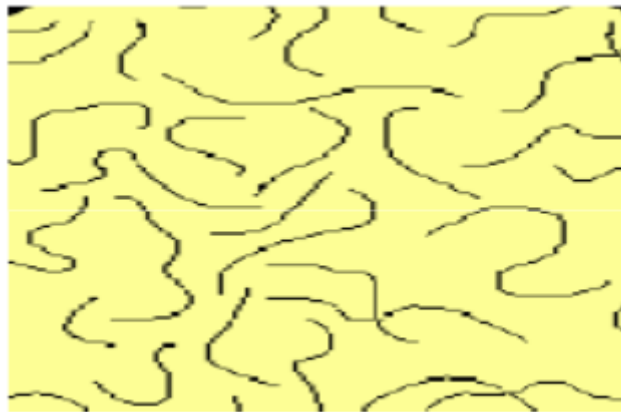


Figure II.7. Polymères amorphes [22].

Remarques

- Le degré de cristallinité varie d'un état entièrement amorphe à un état presque entièrement cristallin (jusqu'à environ 95%) ;
- la masse volumique d'un polymère cristallin est supérieure à celle d'un polymère amorphe fait du même matériau et ayant la même masse molaire, car ses chaînes sont d'avantage entassées.

V. Classes de polymères

En fonction de leurs propriétés, les polymères sont divisés en trois classes :

- les élastomères ;
- les thermodurcissables ;

- les thermoplastiques (qui peuvent être partiellement cristallisés).

V.1. Les élastomères

Un élastomère est un polymère constitué de chaînes longues et flexibles qui possède l'impressionnante faculté de pouvoir supporter de très grandes déformations. Il se caractérise aussi par le quasi recouvrement de ses propriétés initiales quand la sollicitation cesse. La recouvrance est rendue possible par la vulcanisation qui est un processus de création de liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires, celles-ci formant alors un réseau tridimensionnel stable [23].

V.2. Les thermodurcissables

Les résines thermodurcissables sont des matières plastiques qui, au cours de leur mise en œuvre, subissent une transformation irréversible : d'un état généralement liquide ou pâteux, elles passent, par un traitement approprié (action de chaleur, ou d'un agent chimique durcisseur) à un état solide permanent. Ce traitement s'appelle polymérisation ou réticulation (durcissement) [23].

Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, galalithe..

V.3. Les thermoplastiques

Dérivés des polymères linéaire ou légèrement ramifiés se ramollissent lorsqu'on les chauffe au-dessus d'une certaine température, mais qui redeviennent solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermo plasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP, PC, PMMA.... [24-25].

VI. Développement des polymères

Le développement des polymères non-uniforme dans le temps, mais il a connu une expansion très importante durant le siècle passé (1900), (accélération durant la 2^{ème} moitié du siècle).

Les premiers travaux sur les polymères portaient sur des produits naturels :

1820 : Natural rubber (NR) : caoutchouc naturel: il s'obtient des arbres (Heve Brasiliensis)

1820 : Découverte de la mastication du NR par Thomas Hancock (G.B)

-Difficile à manipuler,

-Mastication a pour but de réduire le nerf du NR.

1839 : La découverte de la vulcanisation par Good Year (USA)

-Addition du soufre au NR

-Le NR après mastication, il a la propriété de l'auto-adhésion « tack » → sa manipulation est difficile, par le soufre la propriété est éliminée,

-Le chauffage du NR avec le soufre donne un matériau de propriétés mécaniques très intéressantes.

1843 : Découverte de la vulcanisation par Hancock (GB)

1851 : Découverte de l'ébonite par Good Year

Ebonite : est un matériau obtenu par vulcanisation du NR avec 30% ~~de soufre~~ obtention d'un NR vulcanisé avec une densité de pontage élevée (matériau dur et cassant)

1862 : Alexander Parkes a fabriqué la parkesine (celluloïde) elle est produite à partir de cellulose traitée par de l'acide nitrique (nitrocellulose) et un solvant (huile animale, naphte végétale (extraite de bois) ou minérale). Ses propriétés changeaient selon le type d'huile utilisée. Le celluloid est considéré comme la première matière plastique artificielle et son origine remonte à 1856.

1910 : Production de la bakelite (classe des phénoplastes), c'est une résine thermodurcissable, la découverte est faite par le chimiste belge Leo Baekeland. La Bakélite est formée lors de la réaction chimique (polycondensation) entre le phénol et le formaldéhyde (méthanal) sous pression et température élevées (en général avec un agent de remplissage comme de la poudre de bois).

1917 : Développement du premier caoutchouc synthétique par les allemands à partir du diméthyle butadiène, pour remplacer le caoutchouc naturel.

1930 : Introduction du terme « Macromoléculaire » pour la première fois.

1932 : Découverte du polyéthylène

1934 : Découverte du nylon par Carothers de la compagnie Du Pont de Nemours (USA).

Fin des années 30 : Découverte du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), du polystyrène (PS), du polychlorure de vinyle (PVC), production industrielle.

1945 : La production du caoutchouc (SBR) : styrène-butadiène-rubber.

1955 : Développement des catalyseurs Ziegler-Natta et développement de la polymérisation du polypropylène.

Les catalyseurs sont : $(\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{R})_3)$, $(\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{R})_3)$.

1961 : Commercialisation de l'Estane (BF Goodrich), un polyuréthane thermoplastique (TPU en anglais). Autre exemple d'élastomère thermoplastique (TPE ou TPR en anglais) : le copolymère séquencé (copolymère *bloc*) SBS ou poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-styrène).

1965 : découverte par les chercheurs Stephanie Kwolek et Herbert Blades de la firme Du Pont de Nemours d'un « super-nylon », le Kevlar, une fibre aramide légère et particulièrement résistante⁸

Génie des polymères

- à la déchirure et aux chocs : gilets et vitres pare-balles, couches anti-perçage ;
- au feu : casques et vestes des sapeurs-pompiers, gants de cuisine, etc. Son grand succès dans ce domaine est aussi dû à l'interdiction de l'amiante ;
- à la corrosion (voiles, amarres de pétrolier) ;

Dans les années **1990**, le terpolymère ABS tend peu à peu à remplacer les résines « mélamine-formol ». C'est une matière plus noble que le polystyrène, très utilisée en habillage d'équipements électroménagers (corps d'aspirateur), pour jouets rigides, enjoliveurs, parfois en emballage (couvercles), en accessoires de salles de bains et dans l'industrie ;

- l'ABS existe aussi en version translucide (M-ABS dit ABS transparent) ;
- il est métallisable par galvanoplastie pour imiter l'aluminium ; utilisation : contenants en cosmétique... ;
- il peut être mélangé avec du polycarbonate pour former un mélange de polymères PC/ABS (noms commerciaux Anjablend A, Bayblend, Pulse) (pièces pour automobiles)

2000 : Pour le développement des polymères conducteurs intrinsèques, les chercheurs Alan Heeger, Alan Mac Diarmid et Hideki Shirakawa sont récompensés par le prix Nobel de chimie.

Depuis une trentaine d'années, les automobiles, les trains et les articles électroménagers (machines à laver...) n'ont cessé de s'alléger en métal et de gagner en performance grâce à l'apport des matériaux plastiques.

Les plastiques armés (matériaux composites) [typiquement les résines polyesters et époxyde renforcées fibres de verre (verre : $d \sim 2,5$)], plus légers à résistance égale que l'acier ou l'aluminium, et insensibles à la corrosion, sont des matériaux non traditionnels. Certains types sont de plus en plus utilisés dans le secteur aéronautique.

De nouveaux plastiques toujours plus respectueux de l'environnement (recyclage et biodégradabilité améliorés), moins dépendants du pétrole (réduction de coût), thermostables, plus transparents, incassables, ininflammables ou originaux sont en voie de développement[25].

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique associée aux généralités sur les polymères (plusieurs façons de classification : selon l'architecture, les propriétés et le nombre de monomères ..) et on a terminé ce chapitre par le développement des polymères.

Chapitre III

**Les grandes familles de
polymères**

I. Les polyoléfines

I.1. Introduction

Les polyoléfines sont des matériaux résultant de la polymérisation d'oléfines c'est-à-dire de monomères hydrocarbonés dont la formule générale est :

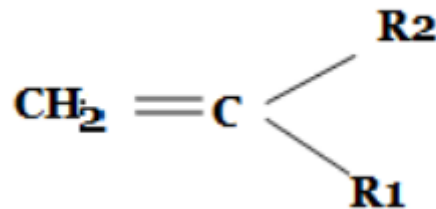


Figure III.1. Formule générale de monomères hydrocarbonés [26].

Où R1 et R2 sont des groupements tels que : H ; CH₂; -CH₂-CH-(CH₃)₂...

Les principales polyoléfines industrielles sont :

Les polyéthylènes (PE) ; les polypropylènes (PP) et les polyisobutylènes (P-IB) [26].

I.2. Polyéthylène (PE)

I.2.1 .Définition

- Le polyéthylène, ou polythène (sigle générique PE), est un des polymères les plus simples et les moins chers .
- C'est un matériau semi cristallin obtenu par la polymérisation de l'éthylène.
- C'est le plus important polymère de synthèse, devant le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyl (PVC) et le polystyrène (PS). Sa production mondiale était d'une quarantaine de millions de tonnes en 2010[26].

I.2.2 .Structure

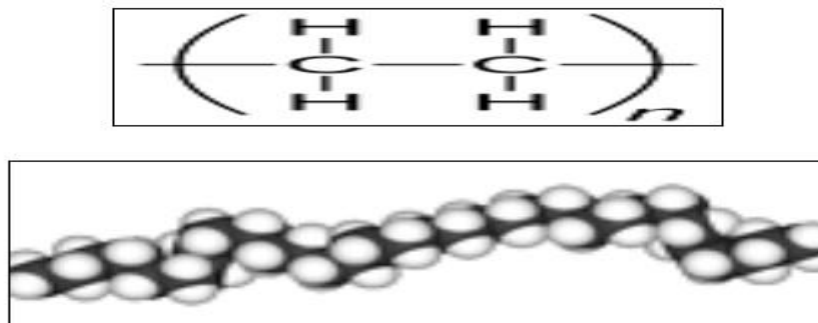


Figure III.2. Schéma représentatif du polyéthylène [27].

I.2.3. Les différents types de polyéthylène

Les polyéthylènes sont classés en fonction de leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires.

- PE-BD, polyéthylène basse densité (en anglais LDPE, low-density polyethylene)
- PE-BDL, polyéthylène à basse densité linéaire (en anglais LLDPE, linear lowdensity polyethylene)
- PE-HD, polyéthylène haute densité (en anglais HDPE, high-density polyethylene)
- PE-UHPM, polyéthylène à masse molaire élevée (en anglais UHMWPE, ultrahigh molecular-weight polyethylene)
- PE-R, polyéthylène réticulé (en anglais PEX, cross-linked polyethylene)
- PE-RHD, polyéthylène réticulé à haute densité (en anglais HDXLPE, high density cross-linked polyethylene)
- PE-MD, polyéthylène à moyenne densité (en anglais MDPE, medium density polyethylene)
- PE-TBD, polyéthylène à très basse densité (en anglais VLDPE, very low density polyethylene) [28].

I.3. Le polyéthylène haute densité (PEHD)

I.3.1. Présentation

Le polyéthylène haute densité (PEHD) a été synthétisé en 1953 par le chimiste allemand Karl Ziegler .

I.3.2. Propriétés des polyéthylènes hauts densité

Les propriétés des polyéthylènes dépendent essentiellement de trois paramètres structuraux à savoir : la cristallinité, la masse moléculaire et la distribution des masses moléculaires.

1. Le taux de cristallinité

- Le taux de cristallinité est étroitement dépendant de la structure moléculaire. Il est faible dans le cas du polyéthylène basse densité radicalaire (PEBDR), du à sa structure branchée qui empêche pratiquement les molécules de se serrer les une contre .
- Les autres, et est élevé dans le cas du PEHD homopolymère, du à la structure linéaire de ses chaînes qui se replient facilement pour former des cristallites.
- L'incorporation des branches courtes dans les chaînes linéaires, favorisant l'encombrement stérique, abaisse la cristallinité.

- La diminution du taux de cristallinité amène à la diminution de la densité, et par conséquent à l'augmentation de certaines propriétés mécaniques comme la résistance au choc [29].

2. La masse moléculaire

D'une manière générale, plus les chaînes polymériques sont longues (masse moléculaire grande) plus la viscosité à l'état fondu est élevée, la mise en œuvre est plus difficile et les propriétés mécaniques sont meilleures. Dans la pratique, la détermination de l'indice de fluidité à chaud (IF) du PE, qui est inversement proportionnel à la viscosité, donne une estimation sur sa masse moléculaire [29].

3. La distribution de la masse moléculaire

En plus de la densité et de la masse moléculaire, la répartition des masses moléculaires est un facteur qui peut aussi affecter les propriétés du PE. Un polymère avec une distribution étroite se cristallise plus rapidement avec une grande uniformité permettant d'avoir une grande rigidité et un minimum de torsion. Une large distribution assure la facilité de mise en œuvre ainsi qu'une bonne résistance au choc et à la fissuration sous contrainte [30].

4. Propriétés rhéologiques

Le PEHD à l'état fondu présente un comportement viscoélastique non linéaire, cela signifie que sa viscosité diminue avec l'augmentation du cisaillement. Lors de l'extrusion, le polyéthylène est soumis à un gradient de vitesse de cisaillement, du cylindre de l'extrudeuse à la filière. Il est donc important de connaître la courbe de viscosité-vitesse de cisaillement sur l'étendue de la plage de cisaillement. La mesure de l'indice de fluidité à chaud (IF) permet d'estimer la viscosité à une vitesse de cisaillement donnée [30].

5. Propriétés mécaniques

La rigidité et la dureté du PEHD augmentent avec la densité, et donc avec la cristallinité. La rigidité est mesurée au moyen du module d'élasticité qui varie d'environ 1600 MPa (dans le cas du PEHD) alors que la dureté (Shore D) varie d'environ 60.

Le PE est un thermoplastique résistant au choc et à l'impact, même à des basses températures ($T < 0^{\circ}\text{C}$), due à sa faible température de transition vitreuse $\langle T_g \rangle$ (jusqu'à -110°C). Cette résistance est d'autant meilleure que :

- La masse molaire est plus élevée.
- La cristallinité est plus faible.
- La distribution des masses moléculaires est plus large.

Le touché paraffinique du PE lui assure un faible coefficient de friction. Sa résistance à l'abrasion augmente avec la masse moléculaire et la cristallinité. Elle est remarquable pour les PEHD de masse moléculaire très élevée [31].

6. Propriétés thermiques

Le point de fusion du PEHD se situe entre 120 et 136°C. La conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique linéaire sont fonction du taux de cristallinité, ils sont plus élevés pour les homopolymères que les copolymères [31].

7. Propriétés chimiques

Propriétés chimiques du PE vis-à-vis des agents chimiques sont déterminées par leur structure paraffinique apolaire, par son caractère cristallin et sa très haute masse moléculaire. Il résiste bien aux acides forts (les acides inorganiques) et les bases fortes (les solutions salines), mais il est attaqué par les acides oxydants (les acides nitriques concentrés).

Il se gonfle dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et dans leurs dérivés halogénés, dans lesquels il se dissout à température élevée, ce qui explique sa grande perméabilité aux vapeurs de ces produits. Il est également peu perméable à la vapeur d'eau, à cause de son caractère hydrophobe (l'absorption d'eau est d'environ 0.01% et 0.5 % pour le PE contenant du noir de carbone)[31].

8. Propriétés électriques

Le PE présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique quelles que soient sa masse moléculaire et sa cristallinité. Sa faible permittivité relative et son faible facteur de dissipation diélectrique font de lui un matériau de choix en isolation électrique [31].

I.3.3. Avantages et Inconvénients du PEHD

I.3.3.1. Avantages

- Mise en œuvre aisée.
- Excellentes propriétés d'isolation électrique.
- Résistance aux chocs.
- Grande inertie chimique.
- Qualité alimentaire
- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures [32].

I.3.3.2. Inconvénients

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important [32].

II. Le polypropylène

II.1. Historique

- Le polypropylène PP à structure cristalline régulière. Natta emploie le terme «isotactique» pour décrire ce polymère. Les chaînes d'un polymère isotactique peuvent se rapprocher les unes des autres pour former un solide ordonné. Plus tard, il mettra au point des catalyseurs stéréospécifiques permettant l'obtention systématique de tels polymères.
- Le polypropène atactique (**aPP**), matériau amorphe affichant une faible résistance mécanique, présente peu d'intérêt industriel.
- Le polypropylène commercial le plus courant est l' **iPP**.
- Le polypropène syndiotactique (**sPP**), industrialisé à partir de 1992, tend à se développer. Cette matière, différente de l'**iPP**, peut être obtenue en utilisant des systèmes à base de métallocènes [32].

II.2. Définition

Le polypropylène (ou polypropène) PP est de formule chimique : $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$, est un polymère thermoplastique semi-cristallin de grande consommation. Le polypropylène est une polyoléfine résultant de la polymérisation des monomères propylènes $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3)]$ en présence de catalyseurs suivant principalement le procédé Ziegler-Natta [33].

II.3. Propriétés

- Le polypropylène est translucide à opaque, hydrophobe, dur, semi rigide et très résistant à l'abrasion.
- Le polypropylène expansé, de sigle EPP en anglais, est une mousse blanche ressemblant au polystyrène expansé, mais avec une mémoire de forme lui permettant de se déformer sans casser et de conserver sa structure
- Le polypropylène de grade « injection » est très facilement recyclable;
- Le PP de grade « film » est au contraire beaucoup plus délicat à recycler, surtout s'il est imprimé;
- Le PP film imprimé est sûrement l'un des plastiques usuels les plus difficiles à recycler [33].

II.4. Structures de polypropylènes

Les polypropylènes existent sous les trois formes suivantes qui dépendent de la disposition des groupes méthyle par rapport au plan contenant la chaîne carbonée principale [34].

II.4.1. Polypropylène isotactique (iPP)

Les groupes méthyles sont répartis du même côté du plan; une macromolécule d'iPP est essentiellement constituée de diades méso.

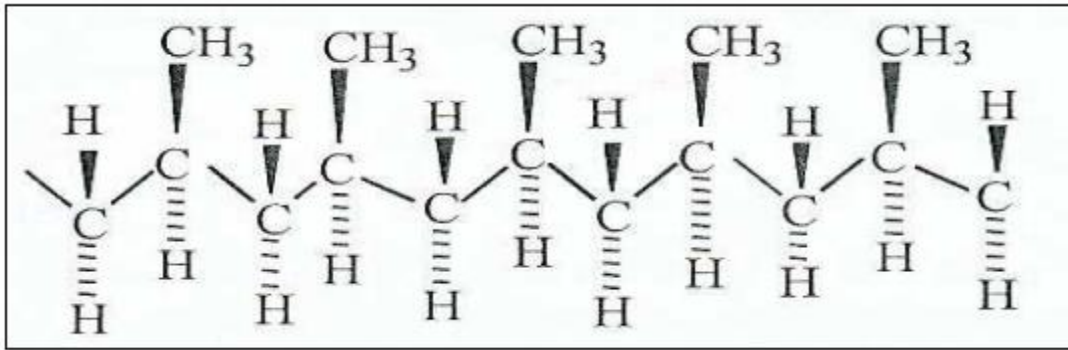


Figure III.3. Schéma représentatif du polypropylène isotactique [35].

II.4.2. Polypropylène syndiotactique (sPP)

Les groupes méthyle sont disposés alternativement de part et d'autre du plan; une macromolécule de sPP est essentiellement constitué de diades racemo.

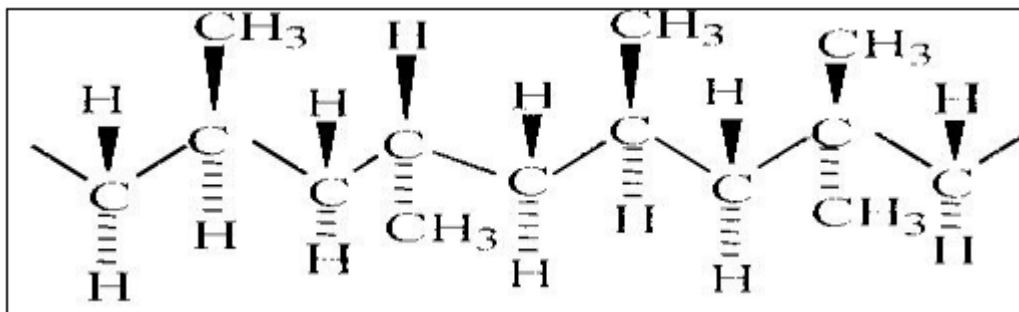


Figure III.4. Schéma représentatif du polypropylène syndiotactique [35].

II.4.3. Polypropylène atactique (aPP)

Dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire.

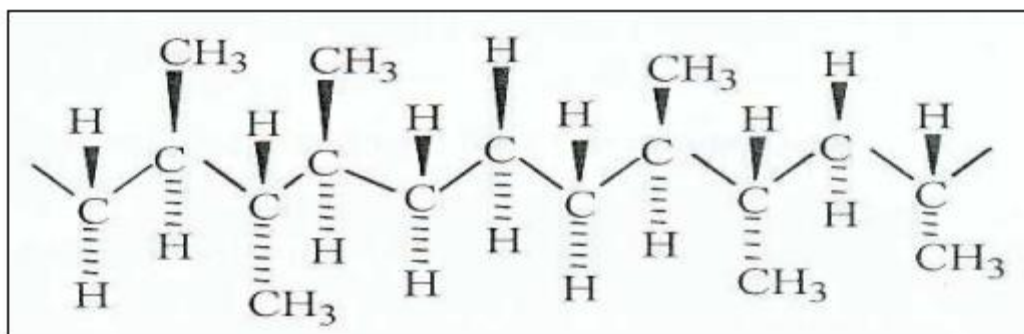


Figure III.5. Schéma représentatif du polypropylène atactique [35].

II.5. Applications

On trouve beaucoup de pièces moulées en polypropylène pour la construction automobile :

- Les pare-chocs;
- Les tableaux de bord;
- L'habillage de l'habitacle;
- Les réservoirs d'essence et de liquide de frein.

Le polypropylène est aussi beaucoup utilisé pour les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse et son aspect brillant:

- Emballages de beurre;
- Les pailles à boire.

Il est également utilisé pour la fabrication de:

- Tissus d'ameublement (mais pas de tissus d'habillement);
- Sacs tissés à haute résistance;
- Géotextiles et de géomembranes [36].

II.6. Avantages et Inconvénients

II.6.1. Avantages

- Il est bon marché ;
- Alimentaire (inodore et non toxique) ;
- Indéchirable ;
- Très résistant à la fatigue et à la flexion (fabrication de charnières) ;
- Très peu dense par rapport au PE;
- Chimiquement inerte ;
- Stérilisable et recyclable;
- Un excellent isolant électrique [37].

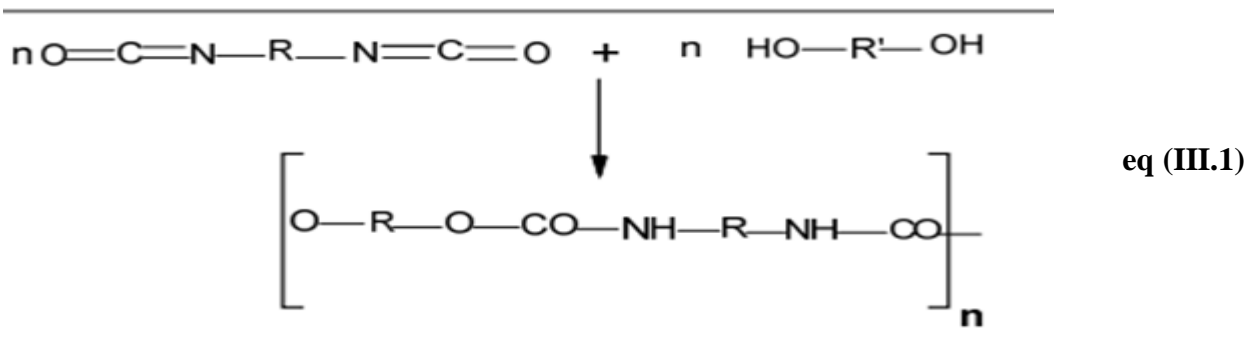
II.6.2. Inconvénients

- Fragile (cassant) à basse température (car sa T_g est proche de la température ambiante).
- Sensible aux UV.

- Moins résistant à l'oxydation que le polyéthylène.
- Difficile à coller [37].

III. Les polyurethanes

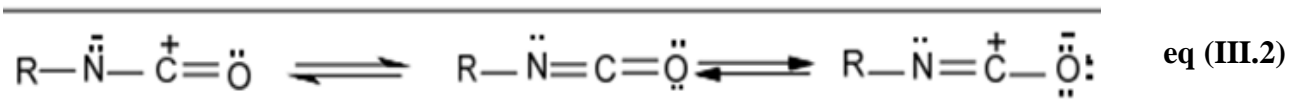
La famille des polyuréthanes, nom usuel esters d'acides carbamique est immense. Cesont des matériaux dont les caractéristiques sont très variées avec une grande diversité de textures et de duretés. Les polyuréthanes sont synthétisés par réaction de polycondensation entre des monomères dont les groupements fonctionnels respectifs possèdent ensemble une réactivité chimique spécifique. Plus précisément, un monomère diol réagit avec un monomère diisocyanate pour former une fonction uréthane (NH-C-OO) [19]. Cette réaction se fait selon le mécanisme



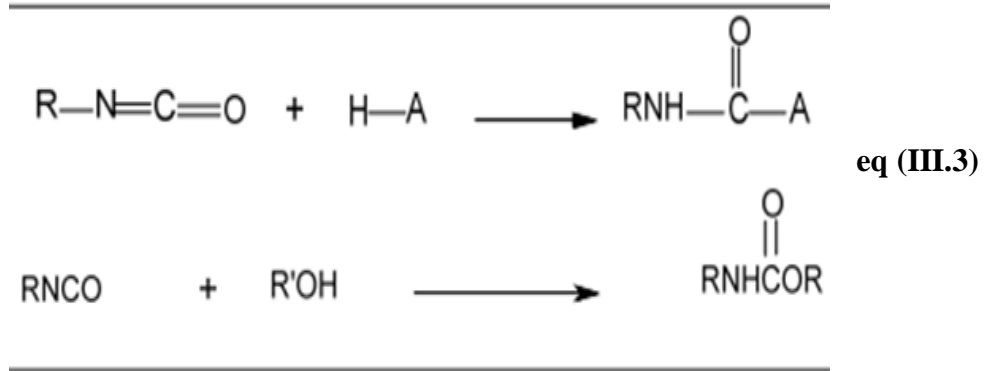
III.1. Les facteurs influençant la polymérisation du polyuréthane

1. Effet de l'hydrogène actif sur la stabilité du monomère isocyanate

Un bref regard sur la structure électronique du groupe isocyanate permet d'expliquer ses comportements. Les structures de résonance sont:



La réaction habituelle implique en dernier une double liaison carbone-azote. Lors de cette réaction, l'hydrogène actif électrophile (polarisé positivement) s'attache à l'azote, riche en électrons, de l'isocyanate. Le reste nucléophile de la molécule, source d'hydrogène s'attache de lui-même à l'atome de carbone du groupe isocyanate. La caractéristique chimique la plus importante de l'isocyanate est donnée par les équations suivantes:



Le groupe (-NCO) est particulièrement susceptible de réagir avec des composés ayant un hydrogène actif dans leur structure. Dans le cas des polyuréthanes, les composés ayant unhydrogène actif sont des produits ayant un ou des groupes hydroxyles, tels que les alcools (ou polyols) et l'eau, ainsi que quelques amines [40].

2. Effet du catalyseur

Deux types de catalyseurs de la réaction alcool-isocyanate les plus utilisés sont les bases organiques (base de Lewis) de type amine tertiaire et les composés organométalliques (acides de Lewis) essentiellement à base d'étain [41].

2.1. Catalyse acide de la réaction alcool-isocyanate : Les acides de Lewis qui catalysent la réaction alcool-isocyanate sont très souvent des composés organométalliques à base d'étain. L'effet catalytique des sels métalliques est plus complexe que celui des amines qui se complexent soit avec l'hydroxyle soit avec l'isocyanate. Les catalyseurs d'étain et d'autres métaux activent à la fois le polyol et l'isocyanate, d'abord par la formation d'un complexe binaire entre le catalyseur et le polyol et ensuite par le rattachement de l'isocyanate pour former un complexe ternaire, ou pont, de catalyseur étain, de polyol et d'isocyanate [41].

2.2. Catalyse basique de la réaction alcool isocyanate : L'action catalytique basique d'amines tertiaires sur la réaction alcool-isocyanate implique également la formation d'un complexe de coordination entre le catalyseur, l'alcool et l'isocyanate. Dans un premier temps, l'amine active la fonction alcool en rendant le proton plus labile (fig.III.6), puis la réaction avec l'isocyanate a lieu [42].

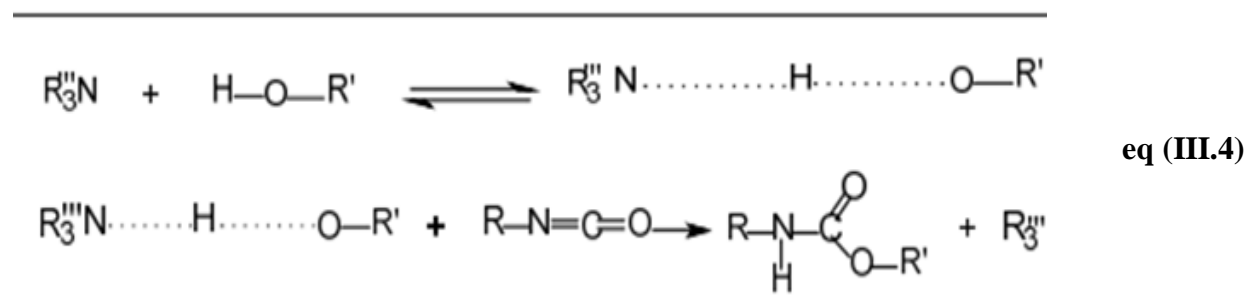


Figure III.6. Mécanisme simplifié de la réaction-isocyanate catalysée par une base de Lewis [42].

L'activité catalytique de l'amine, due à un doublet électronique libre présent sur l'atome azote, dépend de la possibilité de ce doublet d'électrons pour la réaction de complexation. Deux facteurs affectent cette disponibilité:

- L'empêchement stérique : plus l'azote de l'amine est encombré par des ramifications ou des substituants volumineux, plus il est difficile pour les électrons de participer à la réaction.
- Les effets électroniques des substituants : quelques groupes tendent à pousser les électrons vers l'azote accroissant l'accessibilité au doublet libre. D'autres groupes tendent à éliminer les électrons, diminuant l'accessibilité et réduisant ainsi l'activité catalytique [42].

3. Effet de la température

Un excès d'isocyanate réagit à chaud (température comprise entre 100 à 140°C) avec les uréthanes pour donner des allophanates : ceux-ci peuvent se former lors de la fabrication de prépolymères à terminaisons isocyanates. Ils entraînent une réticulation; c'est-à-dire un pontage entre les chaînes macromoléculaires. Ils sont recherchés dans certains cas pour faciliter la mise en œuvre ou améliorer certaines propriétés, mais ils sont sensibles à l'humidité en cours de vieillissement [42].

4. Effet du solvant

Alors que les applications commerciales utilisent des systèmes réactifs en masse, la plupart des études cinétiques ont été faites dans un solvant. Un changement de solvant peut impliquer des vitesses de réaction différentes, aussi la cinétique calculée lors d'une étude en solution diluée sera différente pour une réaction en masse. Il semble que la vitesse de réaction dépende de la capacité du solvant à former des liaisons hydrogène. L'effet du solvant est essentiellement dû à:

- la polarité du milieu (liée à la constante diélectrique du solvant et à la dissymétrie moléculaire). Un solvant à forte polarité a un fort pouvoir dissociant des liaisons d'hydrogène (solvant / solvant ou solvant / réactif) .
- Le choix du solvant pour la réaction de polymérisation peut être extrêmement important ce qui est montré par les valeurs de la viscosité et du rendement

III.2. Classification des polyuréthanes

Les polyuréthanes sont des matériaux dont les performances sont très variées selon les associations chimiques que l'on réalise. On trouvera aussi bien des variétés "thermoplastiques" que des variétés "thermodurcissables" ou "élastomérique" [43].

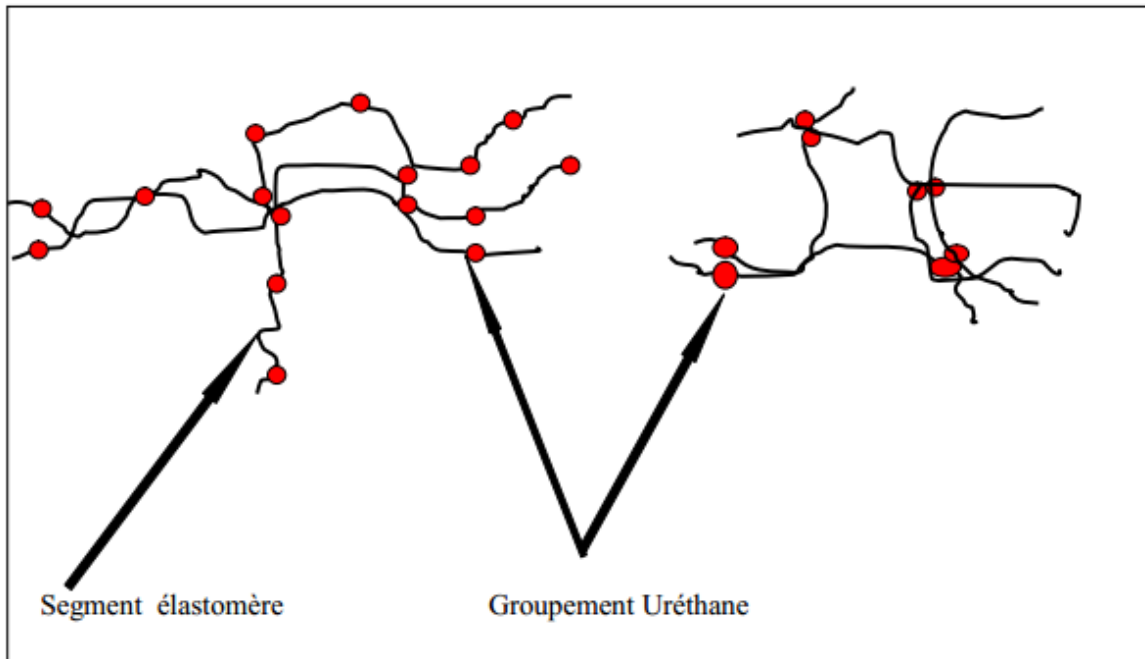


Figure III.7. Schéma d'un polyuréthane thermoplastique [43].

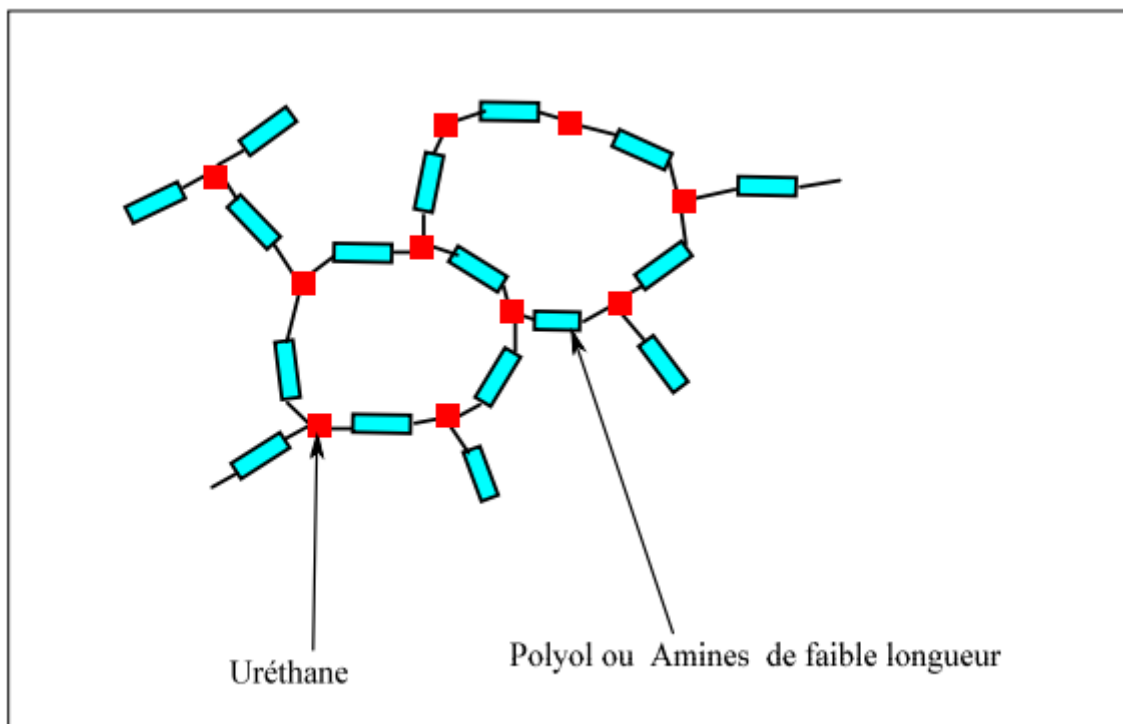


Figure III.8. Schéma d'un polyuréthane thermodurcissable [43].

III.2.1. Les polyuréthanes linéaires

Les polyuréthanes thermoplastiques sont des polymères linéaires avec des groupes uréthanes alternés avec des polyols. Les groupes uréthanes peuvent s'associer à d'autres groupes

uréthanes de chaînes voisines, formant ainsi des liaisons stables à basse température. Ils sont obtenus à partir de dialcool et de diisocyanate en réaction exothermique, le précipité est un polyuréthane avec un poids moléculaire de 8000 à 9000. Les facteurs suivants sont importants dans leur fabrication :

- Le mode de dosage : il est important que le diisocyanate soit bien dosé par le dialcool, parce qu'un excès de diisocyanate provoque une formation des réactions secondaires produisant la structure tridimensionnelle.
- Grande thermocité de la polyaddition : il est nécessaire d'évacuer la chaleur pour que la température ne dépasse pas le point de fusion du produit, il se décompose en ses composants de départ à une température de 493 °C.
- La vitesse de réaction : la fraction principale de la réaction se déroule dans un interval de temps de quelques minutes après mélangeage [44].

III.2.2. Les polyuréthanes thermodurcissables

Les polyuréthanes thermodurcissables sont obtenus par réaction diisocyanate, sur des polyols ou amines de faible masse molaire. Les ponts entre chaînes plus nombreux rigidifient le système. La réticulation peut se faire par les procédés suivants :

- Diisocyanate + trialcool, le degré libre de fonctionnalité permettant la réticulation de chaînes latérales.
- Action de l'eau sur les polymères linéaires, avec formation de CO₂ (réaction rapide) : Ces compositions conduisent à des vernis ou des revêtements séchant à l'air ou au four [44].

III.2.3. Les polyuréthanes élastomères

La fabrication des élastomères de polyuréthane se différencie par le type de procédé et aussi par les composants de départ. Ils présentent, à l'état final, des propriétés élastiques caractéristiques des caoutchoucs naturels ou synthétiques. On distingue les malaxables, les thermoplastiques et les coulables [44].

III.3. Propriétés des polyuréthanes

Ce sont des matériaux dont les caractéristiques sont très variées avec une grande diversité de texture et de dureté :

- D'après la structure des polyuréthanes on voit que la rigidité du réseau de chaînes dépend de la longueur des chaînes entre les ponts "uréthane", c'est-à-dire de la masse molaire du polyol qui servira à la réaction. Avec des chaînes courtes, les ponts (liaison entre chaînes) sont très rapprochés, très denses et rendront le système plus rigide, au contraire, de longues chaînes assoupliront le produit.
- La densité du produit sera gouvernée par le taux d'agent d'expansion et la catalyse de la réaction.

- Les polyuréthanes ont en commun une excellente résistance en traction, au déchirement, à l'abrasion chimique (huiles...).
- Les élastomères ont une bonne flexibilité à froid.
- La tenue chimique des mousses va de -40 C° à $+80\text{ C}^\circ$.

III.4. Mise en œuvre

Les polyuréthanes thermoplastiques permettent une mise en œuvre semblables à celles des thermoplastiques ils peuvent être transformés par injection, extrusion, soufflage, compression, calandrage, etc...à l'aide de machines classique .

Dans le cas des polyuréthanes (PU) thermodurcissables, les ponts entre chaînes plus nombreux rigidifient le système, la mise en œuvre impose des conditions de sécurité draconiennes car les produits utilisés sont très toxiques. La fabrication des mousses (souples, semi-rigides) et la transformation des élastomères de polyuréthane exigent des machines spéciales [45].

III.5. Domaine d'application

Actuellement, la consommation européenne des polyuréthanes progresse globalement de 7 à 8% par an . Les propriétés et les domaines d'application des polyuréthanes sont déterminés par la formule d'isocyanate et d'addition de polyol, d'agents de propagation de la

polymérisation, des additifs, de l'agent de gonflement et par leur méthode de préparation ; Au niveau mondial, les principales applications se partagent en mousses bloc 34%, mousses flexibles moulées 12%, mousse rigide pour l'isolation bâtiment 18%, mousses rigides pour l'isolation électroménager 8% et 28% pour les applications autres que mousses (adhésifs, couchage, élastomères, liants, étanchéité, semelle chaussure). Les principales industries utilisatrices sont diverses . Ils sont aussi employés dans un nombre d'applications médicales (draps chirurgicaux, sacs de plasma sanguin, composants artificiels de cœur et pansements) [45].

IV. Le polystyrène (PS)

IV.1. Définition

Avec une production de 6×10^6 tonnes, le polystyrène occupe la quatrième place après le PE, le PVC et le PP C'est un polymère dur, cassant, transparent et résistant aux agents chimiques. Il est obtenu par polymérisation du styrène fabriquer par alkylation du benzène par l'éthylène et déshydrogénation de l'éthylbenzène . Le styrène est l'un des rares monomères qui offre la particularité de pouvoir se polymériser par voie radicalaire ou ionique.

- La polymérisation ionique est effectuée en solution et à basse température (-80 à $+60\text{ C}^\circ$)
- La polymérisation radicalaire peut être effectuée en solution, en masse, en

émulsion ou en suspension .

Le polystyrène peut être amorphe et atactique c'est-à-dire que ses centres stériques sont répartis tout aux longs des chaines de polymères. La forme isotactiques existe à l'état cristallin ou amorphe et présente les mêmes propriétés cette forme est le plus répandue dans la commerce [46].

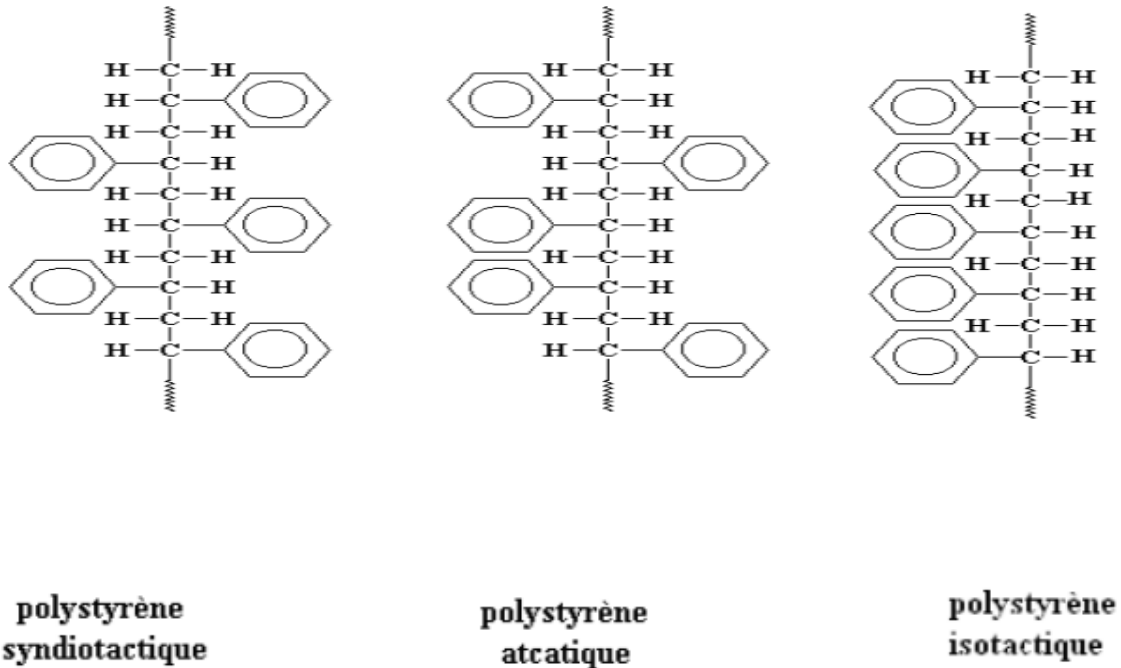


Figure III.9. Forme syndiotactique, atactique et isotactique des chaines polymères [46].

A l'échelle industrielle, il est produit par polymérisation en suspension : le styrène est dispersé en fines gouttelettes dans une phase aqueuse. Ce procédé discontinu est de moins en moins utilisé pour le PS standard mais reste d'actualité pour la production de billes ou de perles de PS expansibles PSE.

Polymérisation en masse : procédé continu et délicat utilisé pour la fabrication du PS cristal et du PS choc .

La diversification du PS est également due aux additifs que l'on lui ajoute. Par exemple nous retrouvons des lubrifiants améliorant la résistance mécanique du PS. Nous noterons que la plupart des additifs cités ci-dessous sont réactifs et se trouvent dans la matrice du polymère :

- Les lubrifiants permettent de modifier la rhéologie du polymère à l'état fondu.

Les lubrifiants typiques sont par exemple, les alcools gras C₁₂- C₂₂ou les acides gras C₁₄- C₁₈. Ils sont appliqués soit dans la masse soit en superficie de manière à réduire les frictions avec les appareillages de thermoformage, mais également de conférer au PS une flexibilité accrue.

- Les agents antistatiques ioniques sont utilisés afin de diminuer la chargeabilité du PS. Ils sont appliqués soit sur la surface du polymère soit ajouté lors de la polymérisation.
- Les agents de soufflage utilisés spécifiquement dans le PSE (polystyrène expansé). Ce sont des substances généralement des gaz inertes.
- Les stabilisants comme les antioxydants phénoliques qui sont des stabilisants thermiques et des photoantioxydants qui absorbent les UV.
- Les pigments comme le TiO_2 par exemple.
- Les agents de renforcement pour accroître la résistance aux chocs ou à la chaleur, par exemple, le talc [46].

IV.2. Propriétés de polystyrène

Le polystyrène a des propriétés exceptionnelles définies ci-après :

IV.2.1. Propriétés physiques : transparence sous forme « cristal », brillance, grande légèreté, possibilité de décoration et de collage.

IV.2.2. Propriétés mécaniques : le PS cristal a le comportement d'un polymère très rigide mais fragile, la résistance aux chocs est de l'ordre de 2Kj/m^2 (fragile). Cette résistance aux chocs croît avec la teneur en élastomère vers 12Kj/m^2 . Il faut noter la facilité de mise en œuvre et la possibilité d'obtenir des designs variés pour le PS.

IV.2.3. Propriétés rhéologiques : comme la majorité des thermoplastiques, les polymères styréniques à l'état fondu ont un comportement non newtonien et un caractère viscoélastique .

IV.2.4. Propriétés chimiques : le PS est soluble dans les solvants aromatiques et les halogénés mais également dans les éthers, cétones et esters. Il est résistant aux solutions salines, bases et acides dilués. En présence de lumière UV et d'oxygène le PS s'oxyde, jaunit et devient cassant. Ils présentent une faible absorption d'eau, une bonne stabilité dimensionnelle, de bonnes propriétés d'isolation et une assez bonne résistance aux agents chimiques, d'une densité réelle de 1.03 à 1.05, le polystyrène est solide à 20°C et pâteux à 120°C , la fusion s'opérant entre 150°C et 170°C .

IV.2.5. Propriétés thermiques : la littérature décrit les températures des diverses relaxations et transitions. La divergence entre les cas pratique et théorique existe en raison de la conformation du polymère, des additifs et de sa cristallinité. Nous retenons de la littérature : le polystyrène isotactique cristallin $T_g = 100^\circ\text{C}$, est plus monotone que le polystyrène amorphe $T_g = 80^\circ\text{C}$.

La dégradation thermique et la photo oxydation interviennent sous atmosphère d'air. Le polymère jaunit par suite d'une oxydation, il se dégrade vers 260°C . En atmosphère inerte le polystyrène se dégrade vers 350°C et l'auto inflammation vers 490°C . En présence d'oxygène les produits de la décomposition sont le benzaldéhyde, le formaldéhyde, des oxydes de carbone et de l'eau après que les monomères, dimères et trimères se soient produits .

Au point de vue de la production commerciale, les principaux plastiques commerciaux à base de PS se divisent en trois types : d'usage général ou standard est le moins coûteux et sert dans les applications qui exigent une bonne transparence et rigidité, comme par exemple, les jouets les emballages, les conteneurs et les assiettes à jeter après usage. Etant donné sa faible conductivité thermique, le PS sert d'isolation thermique sous forme de mousse de polystyrène, où le polymère constitue la matrice solide.

Les principaux inconvénients des plastiques à base de PS sont leur fragilité, leur basse température de fléchissement (de 82 à 88°C) et leur faible résistance aux solvants organiques y compris les produits de nettoyage à sec. En outre, de par leur nature, les résines PS offrent une faible résistance aux intempéries ; lorsqu'elles sont exposées à l'extérieur, elles jaunissent et se fendillent. Cependant, plusieurs des défauts mentionnés précédemment peuvent être surmontés par une formulation adéquate, par copolymérisation du styrène avec les copolymères les plus importants du styrène sont le caoutchouc synthétique à base de copolymères de styrène-butadiène et le copolymère de styrène-butadiène utilisé dans la peinture au latex. Le copolymère de styrène et d'acrylonitrile revêt aussi une grande importance. Les résines ABS sont des systèmes à deux phases : une phase formée par un caoutchouc à base de copolymère styrènebutadiène et en une matrice vitreuse continue de copolymère de styrène-acrylonitrile. Les plastiques à base d'ABS ont une plus grande stabilité aux températures élevées et une meilleure résistance aux solvants que les PS qualité choc et conviennent particulièrement bien à la fabrication des pièces robustes. Les ABS servent à fabriquer des tuyaux de drainage, d'évacuation et de ventilation, des portes coulissantes, des glissières de fenêtres, des coupes-bises, des coffrages du béton et des appareils ménagers.

Les composants en polystyrène solide comme les tasses de cafés peuvent être recyclés dans des applications comme les casiers de cassettes vidéo, le matériel de bureau, etc. Les déchets de polystyrène expansé et solide sont efficacement recyclés sous forme de poutres en plastique extrudé. Par contre les mousses de polystyrène expansé perdent leurs caractéristiques alvéolaires dans le cadre du processus de récupération, le matériel récupéré peut être retransformé en mousse par gazéification mais le produit est alors plus expansé que le matériel vierge. Il est utilisé sous une forme solide dans les applications de moulages classiques comme les vidéocassettes et les cintres [47].

V. Les polyamides aliphatiques

V.1. Historique

Bien que les premières études sur la polycondensation, et les polyamides en particulier, aient commencé en 1889, le polyamide 6-6 a été préparé pour la première fois en 1936 par W.H. Carothers et al. La première application en fût les bas féminins, dont les premiers furent tissés en 1937 à partir de PA 6-6 synthétisé en laboratoire. En 1938, le PA 6-6 était préparé en pilote et sa production industrielle démarra en 1939 sous le nom de Nylon[®] par la société Du Pont de Nemours.

Aujourd'hui, de par le volume annuel de production, le nombre de polymères différents et la variété des applications, la famille des polyamides est la plus importante des cinq grandes familles de polymères techniques (les quatre autres étant les polycarbonates, les polyacétals, les polyesters thermoplastiques et polyoxyphénylènes).

Une vingtaine de producteurs mondiaux commercialise plus d'un millier de qualités différentes réalisées à partir de la vingtaine de types de polyamides disponibles industriellement sur environ 65 types de PA actuellement connus. Plus de cinquante ans après leur apparition industrielle, les polyamides présentent encore une extraordinaire vitalité si l'on en juge par l'introduction continue de nouveaux types et grades (homopolymères ou copolymères, aliphatiques ou aromatiques, statistiques ou séquencés, cristallins ou amorphes, en mélange biphasique avec d'autres polymères ou avec des fibres et charges diverses, etc.), visant à offrir la gamme la plus étendue possible de propriétés au meilleur prix [48].

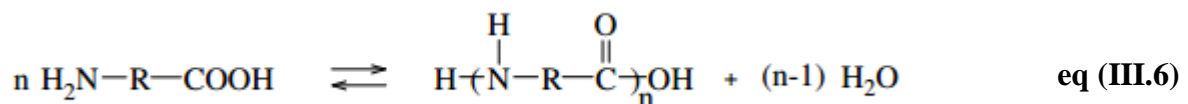
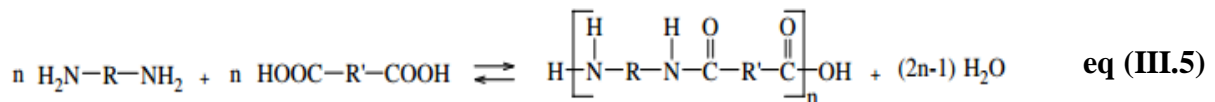
V.2. Synthèse

Bien que les (co)polyamides aient été préparés par de nombreux procédés, seules la polycondensation à l'état fondu, la polymérisation par ouverture de cycle ou en solution à basse température (souvent pour les polyamides aromatiques) ont pris de l'importance sur le plan industriel et commercial. Dans cette partie, nous nous limiterons à la présentation de trois procédés de synthèse de polyamides aliphatiques.

Les procédés peuvent, par ailleurs, être de type discontinu ou continu, en une seule ou en plusieurs étapes. Le polymère obtenu en fin de réaction, éventuellement en présence d'un limiteur de chaîne, contient donc toujours une certaine quantité d'eau, de monomère(s) résiduel(s) et d'oligomère(s) [48].

V.2.1. Polycondensation à l'état fondu

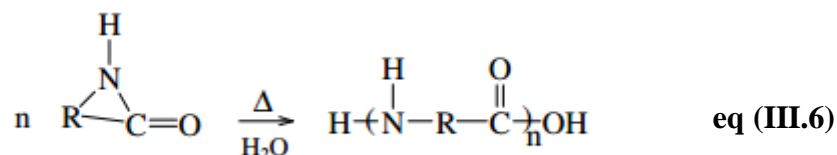
C'est la méthode qui a été la plus étudiée. Il s'agit d'une amidation directe : une amine réagit avec un acide carboxylique avec élimination d'eau. Les groupements réactifs peuvent appartenir à une même molécule, un aminoacide :



ou à des molécules différentes, une diamine et un diacide carboxylique :

V.2.2. Polymérisation par ouverture de cycle

C'est un procédé efficace et important pour la synthèse de polymères de haute masse molaire à partir de lactames cycliques tels que l' ϵ -caprolactame. Lors de la polymérisation, aucun sous-produit n'est libéré. L'eau, un aminoacide, ou bien un carboxylate d'amine, est utilisé comme amorceur de polymérisation à une température supérieure au « point de fusion » du polymère :



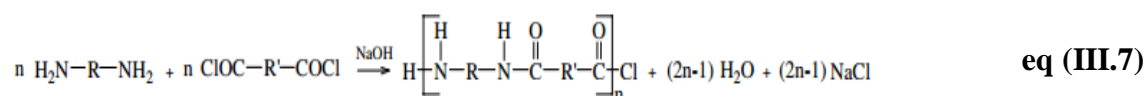
Il est possible aussi d'effectuer une polymérisation anionique du lactame directement lors de la mise en œuvre, ce qui permet la fabrication de pièces de très grandes dimensions. Par exemple, en faisant réagir dans un moule un mélange de lactame et de polyétherdiol, Guérin et al ont obtenu des pièces très résistantes au choc [48].

V.2.3. Polycondensation à basse température

La polycondensation en phase(s) solvant(s) à basse température de diamines avec des chlorures de diacide est un procédé très répandu pour la synthèse des polyamides à haute température de fusion, tels que les aramides, qui se décomposeraient ou réticuleraient s'ils étaient synthétisés en masse [48].

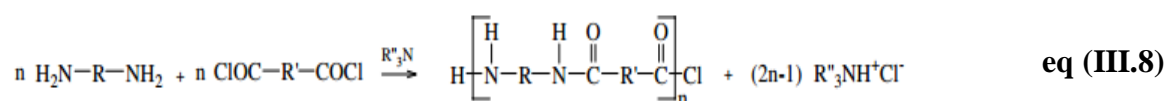
V.2.3.1. Cas de la polycondensation interfaciale

Ce procédé est essentiellement utilisé dans les laboratoires de recherche. Le chlorure de diacide, dissous dans un solvant non miscible avec l'eau, est ajouté à une solution aqueuse de diamine, de base inorganique et d'agent tensioactif. La polymérisation se déroule à l'interface entre les deux phases aqueuse et organique [48].



V.2.3.2. Cas de la polycondensation en solution

Le chlorure de diacide, la diamine et l'accepteur d'acide (base organique) constituent une seule phase [48].



V.3. Propriétés

Les propriétés des polyamides découlent de leur énergie cohésive élevée résultant de l'existence de liaisons hydrogène entre chaînes (figure III.10).

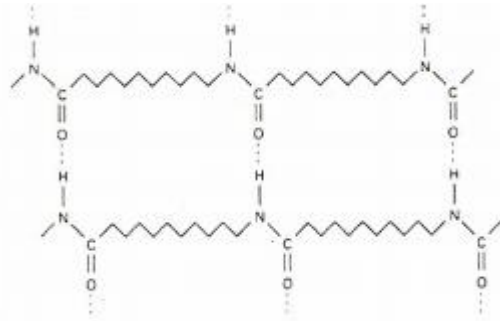


Figure III.10. Liaisons hydrogène entre chaînes de polyamide [47].

Ces liaisons hydrogène sont très énergétiques car elles font intervenir des moments dipolaires importants, à de très faibles distances interpolaires liées à la petite taille des atomes mis en jeu (H et O).

L'existence de ces liaisons hydrogène favorise l'organisation des chaînes de polyamides entre elles à l'état solide. Il en résulte que les polyamides sont des polymères semi-cristallins dont le taux de cristallinité varie selon leur composition.

Un taux de cristallinité élevé de l'ordre de 40 à 50% est atteint, par exemple, pour les PA 6-6, PA 6-10 et PA 6 dont la structure régulière permet un bon alignement des chaînes et un taux élevé de liaisons hydrogène dans le plan des chaînes. Les PA 11 et PA 12 présentent généralement un taux de cristallinité de l'ordre de 20 à 30%.

Les propriétés exceptionnelles des polyamides sont :

- sur le plan mécanique : résistance élevée à la rupture en traction et en sollicitation à grande vitesse, tenue en fatigue, résistance au fluage et à l'abrasion.
- sur le plan chimique : résistance aux solvants et aux bases, aux huiles et aux graisses. Ces excellentes propriétés sont conservées dans un large domaine de température s'étendant de -50 à +170°C selon les types de polyamides.

Cependant, les polyamides possèdent également des faiblesses, à savoir :

- sur le plan mécanique : une mauvaise flexibilité et une faible résistance aux chocs
- sur le plan chimique : une prise d'humidité importante, une sensibilité à l'oxydation à haute température et une mauvaise résistance au feu.

Enfin, les polyamides sont insolubles dans les solvants classiques. Ils sont toutefois solubles généralement dans les phénols, l'acide formique, l'acide trifluoroacétique et les acides minéraux à température ambiante. Ils sont aussi solubles, à haute température, dans les mélanges d'alcools et d'hydrocarbures halogénés, dans les alcools insaturés et dans

les mélanges de méthanol et de chlorure de calcium. Le PA 6-6 est également soluble dans le méthanol sous pression [49].

V.4. Méthodes de transformation et secteurs d'utilisation

Les polyamides sont commercialisés soit sous forme de produits semi-finis (fibres, fils, filaments), soit sous forme de granulés et de poudres qui sont ultérieurement transformés après fusion.

Si toutes les méthodes de mise en œuvre peuvent être utilisées pour transformer les polyamides, tous les polyamides ne peuvent pas être transformés selon toutes ces méthodes [49].

Les facteurs limitants sont la température de transformation et la sensibilité à l'oxydation, eux-mêmes liées à la température de fusion ou de ramollissement du polyamide.

Les polyamides en granulés peuvent être mis en œuvre par pratiquement tous les procédés existants: injection, injection-soufflage, moulage par rotation, extrusion de tubes, de profilés, de feuilles, de films, extrusion-soufflage de gaines et de pièces diverses, usinage, thermoformage.

Sous forme de poudre, les polyamides sont mis en œuvre par projection électrostatique et en lit fluidisé pour revêtir des pièces métalliques.

On retrouve enfin les polyamides dans la majorité des biens de consommation qui facilitent et agrémentent notre vie au quotidien. On peut notamment citer les applications dans l'électroménager (revêtement de l'intérieur des machines à laver, des paniers de lave-vaisselle,...), l'automobile (profilés et pièces de glissement ...), les chaussures de sport (ski de fond, football, athlétisme), les engrenages pour matériels audio et vidéo, les colliers de serrage, les revêtements de tuyau dans l'industrie pétrolière, les emballages alimentaires étanches (bouteilles, barquettes, films...), les rouleaux d'imprimerie, les tubes et raccords de tubes pour traitement et transport d'eau potable, les arbres cannelés de transmission pour camion, les arbres cannelés pour trains d'atterrissage d'avion, les murs antibruit,...[49].

VI. Présentation du PMMA

VI.1. Introduction

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) appelé plexiglas par la compagnie chimique est un polymère thermoplastique dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MAM).

Le PMMA est un matériau exceptionnel utilisé par un grand nombre d'industries (bâtiment, automobile, énergie photovoltaïque...etc.). Sa stabilité environnementale est supérieure à la plupart de celle d'autres matières plastiques courantes.

Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) est le principal polyméthacrylate utilisé dans des applications rigides car il a une excellente transparence, Il est doté d'une bonne résistance aux chocs thermiques et aux UV (mieux que la plupart des autres plastiques)[50].

VI.2. Notions sur le PMMA

Historiquement Redtembacher a isolé en 1843 l'acroléine qui, en fixant de l'oxygène, donne l'acide acrylique. La première fabrication d'un méthacrylate, le méthacrylate de méthyle (ou MAM), remonte à 1865. Elle a été réalisée par Francland par déshydratation de l'hydroxyisobutyrate d'éthyle. Sept ans après, a été mise au point la préparation de plusieurs acrylates (Caspary et Tollens, 1873), en particulier l'acrylate d'allyle qui a une aptitude à la polymérisation. Quelques années plus tard, Kahlbaum (1880) a reporté la polymérisation de l'acrylate de méthyle. A la même période, Fittig (1879 et 1880) a préparé l'acide méthacrylique et à noter que certains de ses dérivés ont tendance à se polymériser. En 1901, O.Röhm a étudié le méthacrylate de méthyle et son polymère. En 1927, Röhm et Hass ont commencé une production limitée de poly (méthacrylate de méthyle)[50].

VI.3. Synthèse du PMMA

Le polyméthacrylate de méthyle est un polymère thermoplastique rigide, cassant et à structure amorphe dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MAM). Le PMMA est essentiellement produit par le méthyle, grâce aux réactions de polymérisation. Il se polymérise à l'aide de radicaux libres qui amorcent une polymérisation radicalaire en chaîne. La cohésion est assurée par des enchevêtrements de chaînes ainsi que des liaisons faibles de type Van der Waals. Le PMMA est une matière plastique légère et transparente, il est parfois utilisé pour remplacer le verre. Le polyméthacrylate de méthyle PMMA, à l'instar des autres polymères, présente, par rapport aux isolants classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures, une mouillabilité plus faible, d'être plus légers et mis en œuvre plus facilement [50].

La figure suivante nous montre le phénomène de polymérisation du PMMA.

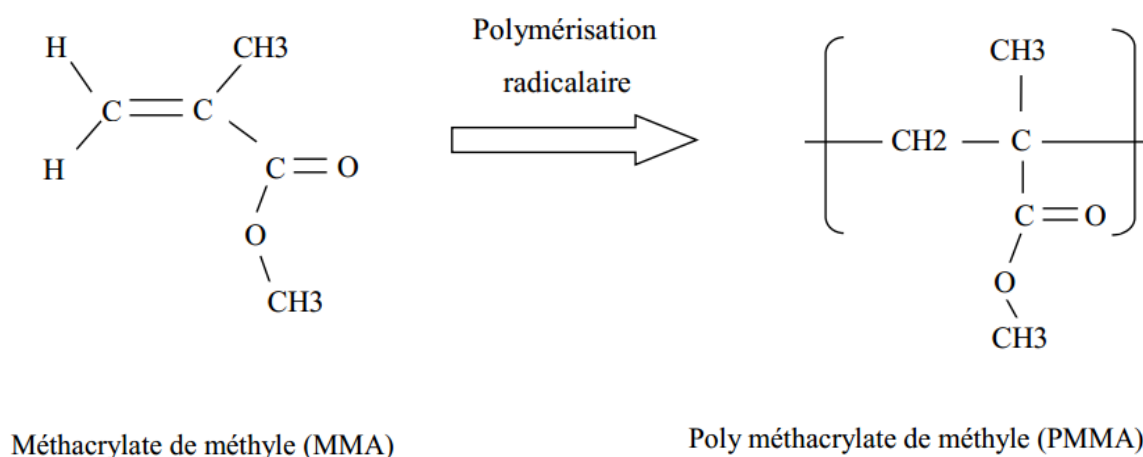


Figure III.11. Synthèse du PMMA [50].

Le PMMA comprend un groupe ester (COOCH₃) et un groupe méthyle (CH₃). La présence du groupement ester rend le polymère très polaire et son dipôle est la chaîne latérale flexible.

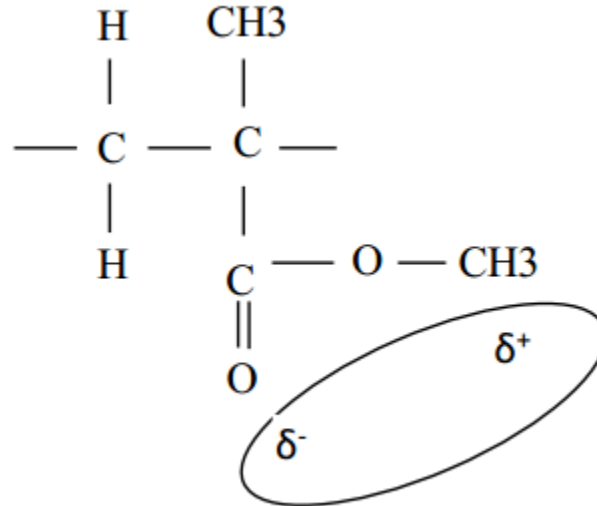


Figure. III.12. Le dipôle du PMMA [50].

VI.4. Caractéristique du PMMA

VI.4.1. Propriétés électriques

La température de transition vitreuse (T_g) du PMMA pur est de 85.5 °C, mais peut atteindre 129.2 °C avec un ajout de dopant.

Les caractéristiques électriques du PMMA sont données par le tableau III.6 [50].

Tableau III.1. Caractéristiques électriques du PMMA [50].

Permittivité relative ϵ_r	50 ou 60 Hz	3.0 à 4.0
	1 kHz	3.0 à 3.5
	1 MHz	2.7 à 3.2
Angle de pertes $tg\delta$	50 ou 60 Hz	$4 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$
	1 kHz	$3 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$
	1 MHz	$2 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-2}$
Rigidité diélectrique		15 à 20 kV/mm
Résistivité superficielle		10^{15} à $10^{16} \Omega$
Résistivité transversal		10^{15} à $10^{16} \Omega.cm$

VI.4.2. Propriétés physiques

Le PMMA possède les propriétés physiques suivantes :

- Masse volumique : 1,19 g.cm⁻³(beaucoup plus léger que le verre).
- Coefficient de dilatation thermique : $70-77 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.
- Indice de réfraction : 1,49.
- Conductivité thermique à 23 °C : 0,17-0,19 W.m⁻¹.K⁻¹.
- Température de transition vitreuse (T_v) : comprise entre 46 °C pour un PMMA isotactique et 159°C pour un PMMA syndiotactique.
- Très grande transparence, très limpide avec un aspect.
- Propriété optique exceptionnelle (transmission lumineuse supérieure à celle du verre juste dans le proche UV, transparence, limpidité, brillance).
- Excellente résistance aux agents atmosphériques [50].

VI.4.3. Propriétés chimiques

- Le PMMA est insipide et sans odeur et reconnu pour ses qualités alimentaires.
- Jusqu'à 60 °C, le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants comme : l'acétone, l'alcool, le pétrole, le phénol, le carburant d'avion...etc.
- Le PMMA peut être exposé à l'extérieur sans problème.
- La résistance aux intempéries est très bonne [50].

VI.4.4. Propriétés thermiques

Le PMMA est combustible et brûle lentement sans fumée excessive.

- La température maximale d'utilisation est faible, inférieure à 80 °C.
- La température de fusion est de 110 à 240 °C.
- La température de transition vitreuse est 110 à 135 °C.
- La température de résistance continue est de 85 °C.
- La conductivité thermique : 0,19 W/m.K.
- Le coefficient de dilatation thermique : $0,7 - 0,8 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ [50].

VI.4.5. Propriétés optiques

- L'angle de réflexion totale sur une surface intérieure est de 41 à 42 °C, ce qui permet la réalisation de « conducteurs » de lumière, fibres optiques.
- Son indice de réfraction (pour $\lambda = 587,7 \text{ nm}$) est de 1,491 ce qui en fait un matériau adapté à la fabrication optique.
- La transparence : 92% de lumière transmise pour une épaisseur de 3 mm [50].
-

VI.4.6. Propriétés mécaniques

Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est de 110 - 135 °C, c'est à dire qu'à température ambiante, il est dur, rigide, cassant avec un faible allongement.

Le thermoformage n'est possible que si le module est suffisamment faible pour permettre une déformation aisée sous efforts modérés. Au-dessus de la température de transition vitreuse, le module d'un polymère amorphe chute considérablement et demeure pratiquement constant. Son module d'élasticité en traction est de 7,7 à 13 GPa.

- Dureté : le PMMA se raye et les entretiens répétés peuvent altérer la qualité de surface mais inversement il se polit très facilement.
- Il présente une excellente tenue aux ultra-violets d'où une bonne résistance au vieillissement.
- Fluage : son fluage est assez limité. Au-delà des contraintes critiques, le PMMA est sujet au fendillement [50].

VI.5. Combustion du PMMA

La combustion du PMMA se traite en général comme celle de n'importe quel autre thermoplastique. Il ne libérera son monomère sous forme gazeux que lorsqu'il sera soumis à un flux de chaleur qui provoquera sa dépolymérisation totale (en méthacrylate de méthyle) et sa dégradation thermique. L'étude de la combustion du PMMA se ramènera à celle des conditions de la dégradation thermique (pyrolyse) du polymère et à celle de la décomposition du mélange gazeux combustible produit. La combustion du PMMA est une sorte de cycle fermé, dans lequel une flamme cause la dépolymérisation du polymère au niveau de la phase condensée, ce qui produit des gaz combustibles qui vont réagir avec l'oxygène au niveau de la phase vapeur. La combustion est alors réalisée par la production de chaleur et l'entretien de la flamme [50].

VI.6. Dégradation du PMMA

Le PMMA présente, par rapport aux isolants classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures et une mouillabilité plus faible. Néanmoins, il présente l'inconvénient d'être plus vulnérable à l'action des décharges de surface qui provoquent sa dégradation.

Le PMMA est sujet à une dépolymérisation, produisant ainsi près de 100% du monomère MAM dans un intervalle de températures de 423 à 773°C.

Il a été montré que des facteurs tels que la tacticité, les groupements de bout de chaîne, la concentration en Co-monomères, le rapport du mélange, le poids moléculaire initial et la microstructure des chaînes, influencent la vitesse et le taux de dépolymérisation.

La rupture d'une liaison C-C est la première étape de la dépolymérisation, suivie par un réarrangement du monomère insaturé et de la nouvelle chaîne de faible masse moléculaire (figure II.12) [50].

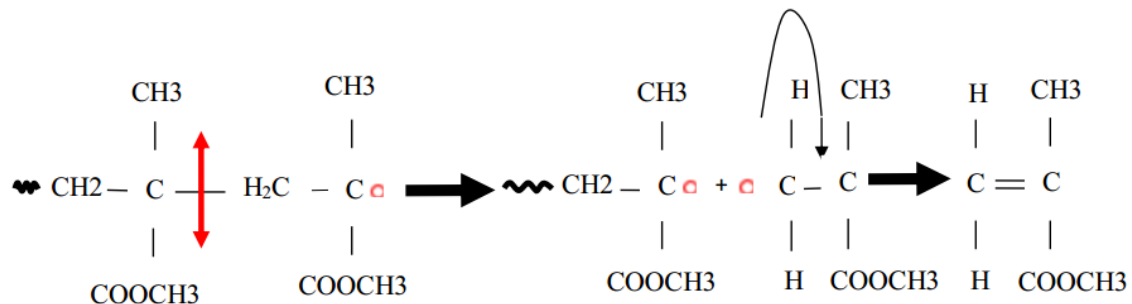


Figure III.13. Dépolymérisation du PMMA en monomères [50].

VI.7. Utilisation du PMMA

Le PMMA est utilisé dans de multiples domaines allant des loisirs au bâtiment et à l'aéronautique. Ses principales utilisations sont les suivantes:

- **Les applications industrielles** : Cadrons, hublots et capots de machines à laver, chaînes Hi-fi, portes de fours à micro-ondes, les écrans de contrôle industriel, les synoptiques de contrôle du trafic routier et ferroviaire
- **L'ameublement et décoration** : Salons, tables, ébénisterie, escaliers, mobiliers hospitaliers, couveuses.
- **Le sanitaire** : Baignoires, bacs à douche, lavabos (pièces thermoformées et colorées).
- **Le bâtiment concernant tout particulièrement** : Les parties transparentes des immeubles modernes (garde-corps de balcon, parasoleil, brise vent).
- L'éclairage : dômes, couples, voûtes, survitrage.
- La réalisation de toitures, vérandas, parois de locaux industriels, pour lesquels on utilise le PMMA extrudé.
- **Les loisirs** : Articles de publicité : enseignes, présentoirs, affiches . . .
- **L'optique et l'électronique** : Les fibres optiques (l'automobile, aviation, l'informatique, les connections industrielles). En optique, le PMMA est utilisé pour les lentilles, les épiscopopes...etc.
- **L'électrotechnique** : Pour des applications telles que les condensateurs, enrobage de composants, supports divers.
- **La médecine** : Le PMMA à une bonne compatibilité avec le tissu humain :
 - Chirurgies cosmétiques pour réduire de manières permanentes des rides.
 - Objectifs intraoculaires de rechange dans l'œil : verre de contact, lentilles.
- **L'aéronautique** : Il est utilisé dans les verrières, les hublots ainsi que les capots d'avions [50].

VII. Le polychlorure de vinyle (PVC)

VII.1. Définition

Le poly (chlorure de vinyle), ou PVC, compte parmi les polymères synthétiques les plus connus et il est devenu l'une des principales matières plastiques.

Le PVC est la deuxième plus grande résine fabriqué en volume dans le monde entier (YOUSSIF et al., 2012).

AUSSEUR(2002), a définis PVC comme matière thermoplastique de synthèse composé de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %). La formule chimique du PVC est représentée sur la Figure II.13 [51].

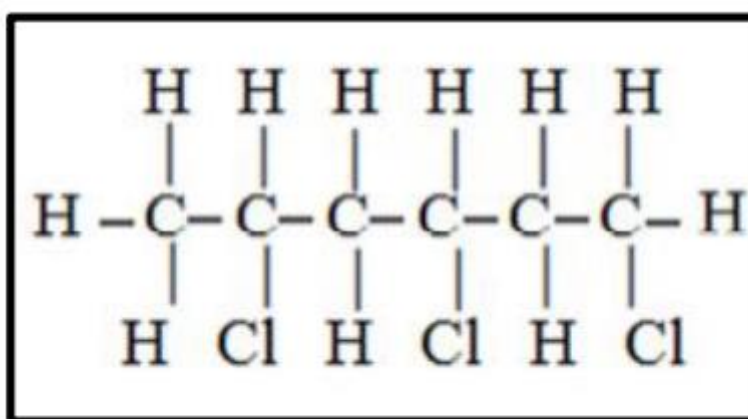


Figure III.14. la formule chimique de PVC (BOUDET, 2003) [51].

Le PVC est obtenu par polymérisation de chlorure de vinyle monomère(CVM) (figureII.14), il se présente sous forme d'une poudre blanche (CARREGA et COLL, 2007).

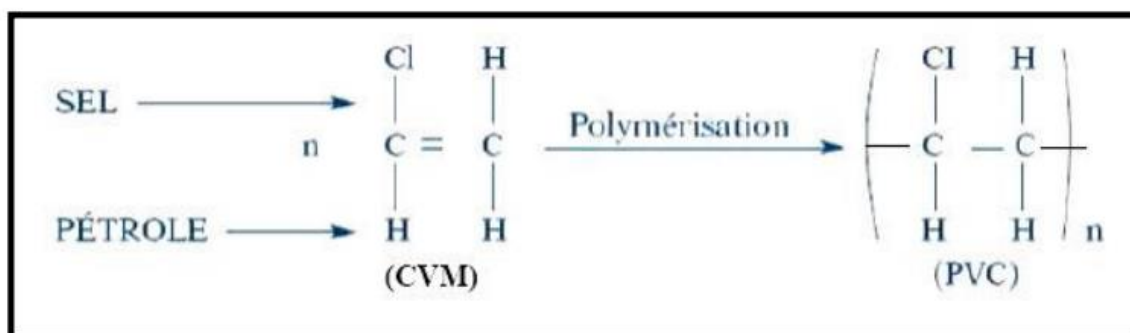


Figure III.15. Polymérisation de PVC (CAAMPS, 2004) [51].

VII.2. Les propriétés du PVC

VII.2.1. Propriétés mécaniques

Le PVC présente une bonne rigidité à température ambiante, ainsi qu'une excellente résistance à l'abrasion, il présente par contre une certaine fragilité au froid, notamment une fragilité au choc à température inférieure à -10 °C (CARREGA et COLL, 2007) [51].

VII.2.2. Propriétés physiques

Le PVC est un polymère amorphe qui présente une très faible cristallinité (de l'ordre de 7%) dont la masse volumique est de :

- 1,4 g/cm³ pour les mélanges non plastifiés ;
- 1,2 à 1,3 g/cm³ pour les mélanges plastifiés (CARREGA et COLL, 2007) [51].

VII.2.3. Propriétés chimiques

Le PVC rigide possède une bonne résistance aux produits chimiques : acides, bases, huiles, alcools. Le PVC souple (plastifié) est beaucoup plus sensible aux agents chimiques (CARREGA et COLL, 2007) [51].

VII.3. La production de chlorure de vinyle

Le PVC est l'un des matériaux thermoplastiques les plus utilisés. On estime que la consommation mondiale de PVC est à 39,3 millions de tonnes en 2013, et la demande devrait augmenter d'environ 3,2 % par an jusqu'en 2021 (NIKOO et al., 2016).

Le monomère employé lors de la réaction de polymérisation est le chlorure de vinyle, gaz incolore à -14°C, le chlorure de sodium de source marine ou minérale est utilisé comme matière première principale dans la fabrication de ce monomère.

La production du PVC s'opère dans un autoclave dans lequel on mélange le monomère CVM à des catalyseurs ou des dispersants en milieux aqueux ou sec (DARGNAT, 2004).

La polymérisation du PVC est aujourd'hui faite selon les trois types de procédés :

- 1) Procédé en masse

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en absence totale d'eau et d'agent dispersant, sa granulométrie est d'ordre de 130 µm. Ensuite ils sont mélangés avec des additifs et transformés sur des machines fournissant de la chaleur [52].

- 2) Procédé en émulsion

Le monomère est mis dans un milieu aqueux comportant un agent tensioactif. La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble. Après évaporation d'eau, la résine obtenue possède une granulométrie d'ordre de 10 µm, ces résines se mettent en œuvre par des techniques très différentes comme l'enduction [52].

- 3) Procédé en suspension

La réaction aura lieu dans des gouttelettes en suspension dans un milieu dispersant. Ce type de polymérisation permet d'obtenir des résines de granulométrie de l'ordre de 130 µm auxquelles on ajoute des additifs et elles sont transformées sur des machines fournissant de la chaleur (CARREGA et COLL, 2007) [52].

VII.4. Le PVC et l'environnement

La consommation au cours des dernières décennies a connu un fort développement. Le confort et le bien être qu'elle a apportés ont aussi eu pour conséquence une augmentation du volume de déchets après usage. La prise de conscience de cette situation, au début des années 90, a conduit les autorités publiques à prendre des mesures visant à favoriser la réutilisation des déchets et leurs valorisations. Comme pour toutes les autres matières, l'impact réel du PVC sur l'environnement dans une application et un contexte donnés, peut être évalué par une analyse du cycle de vie complet afin de développer les mesures nécessaires pour assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement (HRUSKA et al., 2007) [52].

VIII. Les caoutchoucs et élastomères

VIII.1. Les caoutchoucs

VIII.1.1. Définition

Le **caoutchouc** est un matériau qui peut être obtenu soit par la transformation du latex sécrété par certains végétaux (par exemple, l'hévéa), soit de façon synthétique à partir de monomères issus d'hydrocarbures fossiles. Il fait partie de la famille des élastomères.

Le caoutchouc naturel (sigle NR, *natural rubber*) est un polyisoprénoïde. Le schéma réactionnel correspondant à la formation du NR, qui utilise la photosynthèse, est très complexe [53].



Figure III.16. Récolte du latex naturel [53].

VIII.1.2. Types des caoutchoucs

VIII.1.2.1. Caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel provient de la coagulation du latex de plusieurs plantes, principalement de l'hévéa, *Hevea brasiliensis*, famille des Euphorbiacées, originaire d'Amazonie. La collecte se fait par incision de l'écorce des troncs de manière que le latex, issu des canaux laticifères, s'écoule dans des godets placés juste au-dessous. En Amazonie, c'est le travail des *seringueiros*. Le latex récolté est transféré dans des conteneurs, filtré et peut alors être stabilisé à l'ammoniaque (précipitation des flocons) puis pressé pour diminuer sa teneur en eau ou alors coagulé de façon plus ou moins contrôlée et séché par la fumée d'un feu (les goudrons empêchent la putréfaction) afin d'obtenir des balles de caoutchouc [53]. La culture de l'hévéa (appelée hévéaculture), bien qu'originaire d'Amérique du Sud, s'est développée dans le Sud-Est asiatique et, à une moindre échelle, en Afrique équatoriale (Nigeria, Côte d'Ivoire, Cameroun).

À noter que l'exploitation du caoutchouc naturel était, déjà lors de la Mission de l'Ouest africain sous la direction de Pierre Savorgnan de Brazza en 1879-1882, Léon Guiral (*Le Congo français du Gabon à Brazzaville*) constate que les peuples kota, le long de l'Ogooué collectent du caoutchouc sauvage⁴. Ce qui semble attester la présence d'un caoutchouc sauvage dans la partie de l'Afrique centrale qui allait devenir la république du Congo, vers 1880. Celui-ci aurait été, à cette époque, récolté par les villageois en suivant un procédé dangereux ; ils auraient étalé la sève sur leur dos, puis, après séchage l'auraient décollée avec le risque d'arracher aussi les poils et même une partie de l'épiderme [54].

VIII.1.2.2. Le Caoutchouc synthétique

À la fin du XIX^e siècle, les expériences en laboratoire sur la structure du caoutchouc naturel montrent qu'il est un polymère de l'isoprène. Un brevet explicitant le cheminement vers un caoutchouc synthétique est déposé par le chimiste allemand F. Hofmann⁵ en 1909 pour l'entreprise Bayer AG, acteur important de l'industrie chimique allemande. Formé à partir d'hydrocarbures par polymérisation, le caoutchouc synthétique est un élastomère décrit par un comportement viscoélastique à température ambiante.

L'accès difficile au caoutchouc naturel pendant la Première Guerre mondiale a pour effet une intensification des recherches afin de pallier le manque créé par cette ressource. Utilisé largement dans l'automobile, l'aéronautique et la marine, l'approvisionnement en caoutchouc devient un enjeu important dans la poursuite du conflit. En 1918, l'Allemagne produit de manière industrielle du caoutchouc de méthyle (dérivant du méthane, hydrocarbure le plus simple) destiné aux sous-marins et est concurrencée par la synthèse du caoutchouc sur base de pétrole et d'alcool éthylique en Russie. Le chloroprène polymérisé ou Néoprène, premier caoutchouc synthétisé aux États-Unis, est annoncé devant l'American Chemical Society en 1931.

Au sortir du second conflit mondial, les échanges internationaux permettent le retour du commerce du caoutchouc naturel toutefois supplanté en volume de production à partir de 1980 par le caoutchouc synthétique [54].

Plantes à latex permettant la production de caoutchouc :

- L'hévéa (*Hevea brasiliensis*).
- Le caoutchouc (*Ficus elastica*).
- Le guayule (*Parthenium argentatum*).
- Le *Castilla elastica*, en mélange avec le latex de l'Ipomée blanche (*Ipomoea alba*).
- Le pissenlit de Russie (*Taraxacum kok-saghyz*).
- Le « caoutchouc d'herbe » (*Landolphia humilis* en Oubangui-Chari, actuelle République centrafricaine).
- *Funtumia elastica*.

La guayule pousse essentiellement au Mexique et dans le Sud des États-Unis. Elle a été employée au début du XX^e siècle, avec un regain d'intérêt lors de la Seconde Guerre mondiale (embargo du caoutchouc asiatique). Elle n'est plus guère exploitée depuis 1950. Son utilisation demande la récolte de la plante, son broyage et l'extraction des particules de caoutchouc. Le rendement est d'un peu moins d'une tonne par hectare, ce qui est inférieur de près d'un tiers à celui de l'hévéa.

VIII.1.3. Formulation et vulcanisation

Le caoutchouc, qu'il soit naturel ou synthétique¹¹, s'utilise presque exclusivement mélangé à d'autres ingrédients :

- des charges renforçantes ou non, la principale étant le noir de carbone (d'où la couleur des produits en caoutchouc). Les charges renforçantes telles que les noirs de carbone améliorent les résistances mécanique et à l'abrasion. Si la couleur noire est à proscrire (des baskets noires seraient très résistantes, mais auraient certainement peu de succès), on utilise des charges blanches comme les silices précipitées, les argiles et les craies précipitées. La craie broyée est utilisée dans des mélanges à faible résistance et à faible coût, dans des articles tels que les butées de porte domestique ;
- des huiles, aussi appelées plastifiants ;
- des agents de protection : anti-UV, ignifugeants par exemple ;
- des produits servant à la vulcanisation : soufre ou peroxyde organique, oxyde de zinc, accélérateurs, etc. ;
- des produits divers tels que colorants ou pigments, agents gonflants [54].

VIII.1.4. Utilisation

- Industrie : le caoutchouc y a de nombreux usages, par exemple dans les courroies, flexibles, pneus et dans les gaines de câbles informatiques (au même titre que le polychlorure de vinyle (PVC) et le Téflon).
- Médecine : le latex, très utilisé dans les gants jetables, peut provoquer des « allergies au latex », du fait de la présence de plusieurs protéines issues de l'hévéa et/ou de composés ajoutés lors de la fabrication. Le caoutchouc issu de la guayule, plus pauvre en protéines, semble moins allergisant.
- Sports et jeux pour enfant : utilisation croissante pour certains sols de jeux ou de course, comme matériaux des gazons synthétiques (pour le football notamment), ou pour les revêtements de raquettes de tennis de table.

- Divers : il a aussi été testé et utilisé pour la conservation de la viande et comme joint des bords de pasteurisation/stérilisation. Plus récemment, des latex magnétisés fonctionnalisés (particules colloïdales magnétiques à cœur de maghémite) ont été conçus pour la pharmacochimie ou pour le traitement des eaux usées par adsorption (pour le cuivre et plomb notamment), afin de pouvoir se passer des moyens classiques de centrifugation, sédimentation et filtrations. Ces particules sont réutilisables durant plusieurs cycles (désorption / régénération) [54].

VIII.2. Les Élastomère

VIII.2.1. Définition

Un élastomère est un polymère présentant des propriétés « élastiques », obtenues après réticulation. Il supporte de très grandes déformations avant rupture. Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère.

Les matériaux élastomères tels que les pneumatiques sont souvent à base de caoutchouc naturel (sigle NR) et de caoutchouc synthétique (coupage).

Le caoutchouc naturel est resté longtemps le seul élastomère connu.

En 1860, le chimiste anglais Charles Hanson Greville Williams montre que ce matériau est un *polyisoprénoïde*.

Le premier brevet sur la fabrication du caoutchouc synthétique est déposé le 12 septembre 1909 par le chimiste allemand Fritz Hofmann.

En toute rigueur, les élastomères ne font pas partie des matières plastiques.

La plupart des élastomères sont des polymères organiques. Ils sont d'excellents combustibles. Les élastomères silicone se distinguent par leur nature minérale.

Un élastomère est une matière amorphe et présentant une température de transition vitreuse (T_v) faible (souvent inférieure à -40 °C) [55].

VIII.2.2. Différence élastomère et plastomère

L'élastomère subit seulement une déformation élastique, tandis que le plastomère, sous l'action d'une contrainte, peut subir une déformation élastique accompagnée d'une déformation plastique (permanente). Les plastomères sont une classe de polymères linéaires dérivés de l'éthylène, développée au début des années 1990 [55].

VIII.2.3. Propriétés élastiques des élastomères

Pour comprendre leurs remarquables propriétés élastiques, il est important de noter que les élastomères sont obtenus à partir de polymères linéaires qui, à température ambiante (bien supérieure à leur T_v , cf. ci-dessus), sont des liquides (très visqueux) ; les forces de cohésion entre les chaînes polymères sont très faibles, du même ordre de grandeur que celles existant dans les liquides moléculaires volatils et les gaz.

Les chaînes macromoléculaires sont normalement *repliées* ; cet état est la conséquence de la grande liberté de rotation des « maillons » de la chaîne (*chaînon*) les uns par rapport aux autres et des mouvements d'*agitation thermique désordonnés* (mouvements browniens) qui les affectent en permanence ; une chaîne peut ainsi prendre différentes *conformations* qui se succèdent d'une façon aléatoire ; l'état replié d'une chaîne ne peut être décrit que d'une manière statistique.

Pour limiter le glissement des chaînes du polymère liquide les uns par rapport aux autres, une légère réticulation crée des *nœuds d'ancrage* tout en conférant au matériau une structure tridimensionnelle. De la même manière que précédemment, les *segments de chaînes* entre deux nœuds sont normalement *repliés* (schéma **A** ci-contre). Si une traction est exercée sur la structure, les segments se déploient et la distance entre deux nœuds croît considérablement (schéma **B**) ; le matériau est *très déformable*.

Lorsque la contrainte en traction est supprimée, le matériau ne reste pas dans son état étiré, mais, sous l'action quasi-exclusive des mouvements browniens des chaînons, les segments de chaînes retournent à leur état *replié* de départ (qui représente statistiquement leur état le plus probable) (schéma **A**). Cette réversibilité de la déformation caractérise une déformation élastique [56].

VIII.2.4. Formulation

Les élastomères bruts ne sont pas des matériaux prêts à l'emploi, ils doivent être *formulés* afin notamment de répondre aux exigences d'une application définie. Ils contiennent environ 20 à 40 % de polymères, le reste est composé de charges, de plastifiant(s), d'un agent vulcanisant, tel le soufre ou un peroxyde organique, pour former les ponts, d'accélérateur(s) de vulcanisation, d'additifs divers (par exemple pour faciliter la mise en œuvre, pour la protection contre le dioxygène, l'ozone, la chaleur, la flamme, les UV) et souvent de noir de carbone ; ce nanoconstituant est multifonction : utilisé notamment comme pigment, charge de renforcement des propriétés mécaniques des élastomères, stabilisant et conducteur électrique. Les élastomères *saturés* ne sont pas vulcanisables au soufre. Pratiquement tous les élastomères peuvent être vulcanisés au peroxyde organique [56].

VIII.2.5. Typologie

VIII.2.6. Élastomères généraux

Les élastomères d'usage général, insaturés et apolaires (bonne résistivité), comprennent :

- le caoutchouc naturel ou *cis*-1,4-polyisoprène (NR) issu du latex collecté dans les plantations d'hévéas ;
- le « naturel synthétique » ou polyisoprène synthétique (IR), très voisin du NR ;
- le polybutadiène (BR) ;
- et le copolymère styrène-butadiène (SBR).

Leur température limite d'utilisation continue est inférieure à 80 °C. Ils montrent une faible résistance à l'huile et à l'ozone (ce gaz n'attaque que sous contrainte mécanique, et en surface).

La proportion en masse de NR plus SBR dans un pneumatique est d'environ 80 %.

Les NR, SBR, BR et IR représentent respectivement 40, 37, 10 et 3 % de la production totale d'élastomère.

La consommation mondiale de caoutchouc en 2010 était évaluée à 24,3 millions de tonnes [56].

VIII.2.7.Élastomères NR et IR

Le latex de caoutchouc naturel contient des protéines et des vitamines en faible proportion.

Parmi les différents grades de caoutchouc naturel disponibles, ceux de qualité supérieure, de couleur claire (faibles teneurs en impuretés), offrent les meilleures tenues aux vieillissements en température. Ils sont réservés aux petites pièces techniques car ce sont les plus chers (7 €/kg en 2007).

Les élastomères NR et IR possèdent des propriétés d'amortissement et une grande extensibilité (allongement à la rupture (A/R) maximal de 750 %). La résistance à la rupture (R/R) maximale est de 30 MPa. Leur « collant » et leur résistance au déchirement (R/d) sont excellents.

Ils peuvent être utilisés en continu de -50 à 65 °C. Ces élastomères sont ceux qui vieillissent le moins bien ; chauffés au-dessus de 65 °C, ils commencent à vieillir et deviennent poisseux [57].

VIII.2.8. Élastomères spéciaux

Leur température limite d'utilisation continue est inférieure à 150 °C.

- Polyisobutylène ou élastomère isobutylène-isoprène, encore appelé « caoutchouc butyle » (PIB ou IIR) : recherché pour sa grande imperméabilité aux gaz ; résistant au vieillissement et aux produits chimiques corrosifs.
- Chloroprène (CR) ou Néoprène : ininflammable et résistant au vieillissement ; sensible au stockage (tendance à la cristallisation). Découvert par Wallace Hume Carothers et son équipe en 1931.
- Copolymère butadiène-acrylonitrile ou « caoutchouc nitrile » (NBR), encore appelé Buna N : excellente résistance aux produits pétroliers et aux solvants ; sensible à la lumière et à l'ozone.
- Copolymère éthylène-propylène (EP ou EPM) et terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM) : comparés aux polydiènes, ils offrent une meilleure résistance à l'oxydation (O_2 et O_3) et aux intempéries ; utilisés en isolation électrique (excellente résistivité) et pour les joints de carrosserie automobile (excellente résistance aux agents atmosphériques) ; température de service continu de -40 à 150 °C.
- Polyéther bloc amide (PEBA) (TPE).
- Santoprene (nom commercial) : TPE du type EPDM-PP pour l'injection plastique.
- Polyuréthanes thermoplastiques (TPU).
- Oléfines thermoplastiques (TPO).

- Polysulfures : tenue aux solvants et au vieillissement.
- La protéine élastine [57].

IX. Les silicones

IX.1. Définition

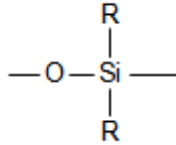


Figure III.17. Formule générale des chaînes de silicone [58].

Les groupes R sont de plusieurs types qui définissent les types de silicones :

- en désignant par M le groupement méthyle : MQ ;
- en désignant par V le groupement vinyle : VQ ;
- en désignant par P le groupement phényle : PQ ;
- en désignant par F le groupement trifluoropropyle

Les polymères existants sont normalisés MQ, PMQ, VMQ, PVMQ, FMQ ou FVMQ.

Ces élastomères contiennent comme charge des silices de pyrogénéation et des silices de précipitation.

Les silicones qui réticulent à chaud (110 à 160 °C) contiennent un peroxyde comme le 2,4-dichlorobenzoyl.

Les silicones réticulent à froid ont un groupement α OH qui réagit sur un agent trifonctionnel (méthyl triacétoxysilane) en présence d'humidité dans le cas des élastomères monocomposants (mastics), sur un agent tétrafonctionnel (silicate d'alcoyle) dans le cas des formulations à deux composants.

Il existe aussi des silicones bicomposants où on mélange au moment de l'emploi un MHQ contenant un catalyseur chloroplatinique et un VMQ, les quelques fonctions Si-H s'additionnant aux $\text{Si}\alpha\text{CH}\beta\text{CH}_2$ pour la réticulation

Les propriétés thermiques des silicones sont très larges, de -100 à 330 °C.

L'oxyde de fer (rouge) est une charge qui augmente la tenue à la température. Les silicones sont insensibles à l'ozone et ont de bonnes propriétés diélectriques. Ils résistent au feu et laissent une gaine de silice protectrice autour du câble dans un incendie.

La tenue aux huiles et aux solvants est médiocre, sauf pour les fluorés.

L'adhérence au verre et aux céramiques est forte quand la réticulation est effectuée au contact du substrat.

Les applications se déduisent des caractéristiques précédentes : joints résistant à la chaleur dans l'électroménager, isolation de câbles, mastics de collage et d'étanchéité, applications médicales et pharmaceutiques.

Les **silicones**, ou polysiloxanes, sont des composés inorganiques formés d'une chaîne silicium-oxygène (-Si-O-Si-O-Si-O-) dans laquelle des groupes se fixent sur les atomes de silicium. Certains groupes organiques peuvent être utilisés pour relier entre elles plusieurs de ces chaînes. Le type le plus courant est le polydiméthylsiloxane linéaire (PDMS). Le second groupe en importance de matériaux en silicone est celui des résines silicone, formées par des oligosiloxanes ramifiés ou en forme de cage.

Le mot *silicone* est épicène. Ainsi dit-on :

- le silicone lorsque l'on parle du polymère tel qu'il est détaillé ci-dessus ;
- et la silicone lorsque l'on se réfère aux composés de silicium de formule générale R_2SiO . Ces composés hypothétiques n'ont jamais été isolés [58].

IX.2. Utilisations

Si l'on fait varier les chaînes (-Si-O-), les groupes fixés et les liaisons entre chaînes, les silicones fournissent une grande variété de matériaux. Leur consistance varie du liquide (huiles, implant mammaire) au plastique dur, en passant par le gel et la gomme. Les silicones sont présents un peu partout dans le quotidien, sous forme de mastics, colles, joints, additifs antimoussants pour poudres lessiviels, cosmétiques, matériel médical, gaines isolantes de câbles électriques hautes températures (sans halogène, ce qui permet de résister à des conditions extrêmes), graisses haute performance, etc [58].

IX.3. Classification

IX.3.1. Nomenclature chimique

La nomenclature des polymères en général est complexe et d'un usage difficile. Celle des silicones a été simplifiée par l'utilisation des lettres pour représenter des unités monomères mono-, di-, tri- et tétrafonctionnelles [58]

IX.3.2. Typologie

- Huile ou gomme (différentes viscosités)
- Résines
- Élastomères (formés à partir des matériaux ci-dessus)
 - Vulcanisables à froid (EVF)
 - Vulcanisables à chaud (EVC)

IX.3. Les propriétés

Les silicones se distinguent par deux propriétés fondamentales :

1. liaisons Si-O *fortes*, l'énergie de ces liaisons est supérieure à celle des liaisons C-O ;
 - grande inertie chimique ;
 - bonne tenue aux UV (ultraviolet) ;
 - température de dégradation élevée ;
2. flexibilité de la chaîne polymère ;
 - faible viscosité ;
 - température de transition vitreuse basse ;
 - faible dépendance des propriétés mécaniques (viscosité...) avec la température [58].

X. Les polymères techniques

X.1. Polyphénylène oxyde modifié (mPPO)

X.1.1. Généralités

Le polyphénylène oxyde — poly(2,6-diméthylphényl-éther) — est un poly-éther aromatique obtenu par polymérisation oxydative du 2,6-diméthyl-phénol en présence d'un catalyseur au cuivre. Son invention est due à General Electric à la fin des années 1950. Le sigle PPO[®] est déposé, bien qu'utilisé souvent comme une abréviation standard. En fait c'est un éther de paraphénylène (PPE).

La température de transition vitreuse de ce thermoplastique est si élevée (209 °C) que sa mise en œuvre est très difficile. Mais il se trouve que ce polymère et le polystyrène forment l'un des rares mélanges de thermoplastiques

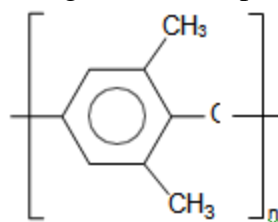


Figure III.18. Formule chimique du polymère de base (PPE)[39].

naturellement miscibles, ce qui a été une découverte majeure en 1960. La température de transition vitreuse du PS étant de l'ordre de 100 °C, on peut obtenir, par mélange, du polyphénylène oxyde modifié, souvent désigné par mPPO, qui est facile à mettre en œuvre.

La modification par le PS-choc donne les produits standards. Ces produits sont opaques mais peuvent être colorés dans la masse. Ils sont livrés en granulés [59].

X.1.2. Propriétés

La transition vitreuse du mélange PPE/PS dépend des proportions : pour un mélange 1/1 en poids elle est voisine de 150 °C.

Les propriétés mécaniques et thermiques dépendent de la teneur en polystyrène et en élastomère d'une part, de la teneur en charges et fibres de verre d'autre part. La formulation permet d'améliorer le comportement au feu (tests UL 94) depuis le classement HB jusqu'à V-0. Il y a une interaction entre les différents facteurs. Ces matériaux résistent bien à l'eau chaude et aux solutions aqueuses de détergents, de bases ou d'acides ; mais ils se ramollissent ou se dissolvent dans les solvants halogénés ou aromatiques et les cétones. Ils résistent assez bien aux graisses et à la fissuration sous tension.

La faible reprise d'humidité, le surmoulage de certains grades possible sur des élastomères, permettent les applications électriques, sauf celles qui nécessitent une très bonne résistance au cheminement de l'arc. L'indice limite d'oxygène est inférieur à 25, sauf pour les grades ignifugés [59].

X.1.3. Applications

Il existe des grades pour l'injection, mais aussi pour l'extrusion et l'extrusion soufflage, et pour la fabrication de mousses. Les grades pour l'extrusion sont plus visqueux.

On soude le poly(oxyde de phénylène) modifié aux ultrasons et il peut être collé avec des colles époxy. L'assemblage est aussi possible par vis auto-taraudeuse.

Les méthodes de finition sont la sérigraphie, le vernissage et l'impression. On métallise les pièces par chromage.

Les applications sont par exemple :

- électriques et électrotechniques : fiches, gaines, boîtiers et pièces de bureau-tique ;
- ingénierie : récipients au contact d'aliments et canalisations pour eau potable, corps et roues de pompes pour la distribution des liquides ;
- électroménager : nombreux coffrets de radios et de télévisions, calandres et carrosseries de climatiseurs ;
- automobile : récipients de liquides, boîtiers de bobines d'allumage, pièces mécaniques composites avec les caoutchoucs, pièces de tableaux de bord, éléments de ventilation et de climatisation, et calandres [59].

X.2. Polycarbonates

X.2.1. Généralités

Les polycarbonates sont des polyesters de l'acide carbonique fabriqués par polycondensation interfaciale du phosgène en solution organique et d'une solution aqueuse d'un bisphénol. Le polycarbonate le plus courant, désigné par le sigle PC, utilise le bisphénol A. Mais il existe des polycarbonates de propriétés thermiques supérieures dans la formule desquels entre un deuxième bisphénol, le triméthyl cyclohexyle (TMC). On trouve aussi des copolymères de tenue thermique plus basse mais qui sont plus fluides que les PC. Les proportions relatives des deux bisphénols déterminent le niveau des propriétés thermiques. Le principe de la synthèse est décrit à la figure II.19.

Les polycarbonates sont utilisés en alliage avec d'autres thermoplastiques [60].

X.2.2. Propriétés

Les polycarbonates sont des polymères amorphes. Le PC a une température de transition vitreuse de 148 °C (à 10 K.min⁻¹), il devient assez fluide pour être transformé au-delà de 220 °C.

La reprise d'humidité est faible.

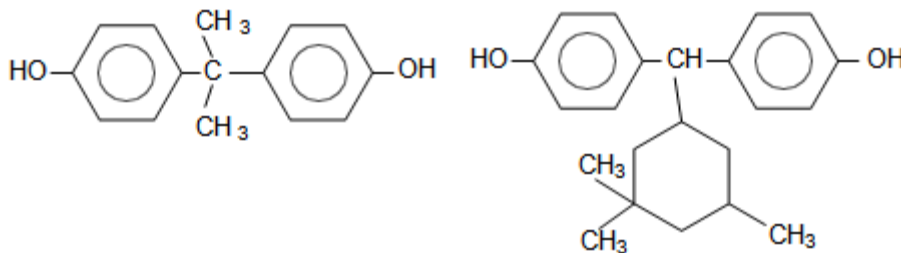
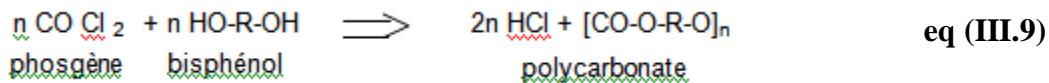


Figure III.19. Principe de la synthèse des polycarbonates [60].

La transparence dans le visible est de 86 à 90 % sous 1 mm d'épaisseur. Certains grades, clairs comme le verre, présentent une transmission de 90 % sous 4 mm d'épaisseur. L'absorption est importante dans l'ultraviolet, la coupure est à 400 nm, d'où une tendance à jaunir.

Les propriétés mécaniques dépendent de la masse molaire des résines, de la présence de fibres de verre et éventuellement de la formule d'ignifugation. Au choc Charpy non entaillé les éprouvettes non renforcées de fibres de verre ne cassent ni à 23 ni à -30 °C.

La nature chimique des polycarbonates les rend a priori sensibles à l'hydrolyse ; les acides sont de faibles catalyseurs, mais les alcalis sont beaucoup plus actifs. Les amines légères primaires et secondaires et l'ammoniac humide sont très nocifs. Les polycarbonates résistent à l'eau chaude jusqu'à 60 °C pour de longues durées. Ils sont stables vis-à-vis des réducteurs et des oxydants : ils résistent donc à l'eau oxygénée et à l'acide nitrique à 10 %.

Les hydrocarbures aliphatiques saturés, les graisses, sont sans action, mais les hydrocarbures aromatiques, les solvants halogénés ou polaires gonflent ou dissolvent les polycarbonates. Le PC résiste aux alcools froids sauf au méthanol, et au vernis à ongles. Les produits qui pénètrent dans les polycarbonates provoquent de la fissuration sous tension.

Il faut donc être attentif au contenu des matériaux au contact des polycarbonates : les catalyseurs aminés des caoutchoucs ou des mastics silicones peuvent être absorbés et produire des effets regrettables ; les plastifiants du PVC souple pénètrent par contact prolongé ; l'emballage de produits d'entretien, de produits cosmétiques ou pharmaceutiques, y compris des tisanes, à cause de la présence d'essences naturelles, peut être inadéquat. Il est donc recommandé de pratiquer des essais sur les objets dans les conditions de leur emploi.

L'action des ultraviolets absorbés par les polycarbonates est faible, cependant pour les objets soumis à un rayonnement intense dans des usages optiques il est judicieux de les protéger par une couche de vernis anti-UV.

Les propriétés électriques sont bonnes à l'exception de la résistance au cheminement, comme pour la plupart des produits dont la formule contient des noyaux aromatiques.

Les polycarbonates standard sont combustibles et classés HB au test UL 94. Par addition d'ignifugeants on peut atteindre le niveau V-0 [60].

X.2.3. Application

La transformation des polycarbonates se fait majoritairement par injection, mais l'extrusion de feuilles et plaques, ainsi que l'injection soufflage, l'extrusion soufflage et le rotomoulage de corps creux sont des applications techniquement très importantes à cause de la résistance à l'impact de ces polymères. Des mousses structurales chargées de verre peuvent être préparées à l'aide d'agents d'expansion.

Le thermoformage sous vide et le formage par la pression de feuilles est possible. Le surmoulage de feuilles de polycarbonate s'effectue en plaçant une feuille mince sur la face de fermeture d'un moule dans lequel sera injecté un thermoplastique tel que ABS, alliages ABS/PC et PC. Cette méthode permet d'améliorer ou de modifier l'aspect et le toucher des objets injectés.

Le recuit est une opération importante pour la production de plaques et de corps creux réutilisables, des bouteilles de lait par exemple. Il est nécessaire d'éliminer toutes les contraintes internes avant de nettoyer les conteneurs par les solutions alcalines industrielles. Le recuit à 130 °C est effectué à l'air chaud ou par exposition à un rayonnement infrarouge ; dans ce cas la longueur d'onde optimale est de 2,5 µm.

Toutes les méthodes classiques d'usinage sont employées : sciage, perçage, tournage, rabotage, filetage, taraudage, estampage. Les pâtes à polir doivent être exemptes de produits alcalins pour éviter une attaque chimique.

Pour l'assemblage, l'encliquetage est préférable au vissage car ce dernier peut provoquer des tensions locales qui fragilisent le montage en présence de substances agressives (fissuration sous tension). Les vis auto-taraudeuses, à angle de filet faible, doivent être bien dégraissées ; le nickel est plus facile à nettoyer que le laiton.

On peut souder les polycarbonates aux ultrasons, mais aussi par vibration, par friction,

aux gaz chauds et avec des soles chauffantes.

On pratique le collage par adhésifs et l'autocollage par dissolution superficielle avec du dichloréthane ou du chlorure de méthylène.

Les applications des polycarbonates sont la conséquence de ses propriétés particulières :

- résistance mécanique et résilience élevées ;
- résistance à la déformation à chaud ;
- faible reprise d'humidité et maintien des dimensions ;
- faible retrait homogène au moulage et bonne résistance au fluage ;
- excellentes propriétés électriques et diélectriques, à l'exception du cheminement de l'arc, mais la perte diélectrique dépend beaucoup de la fréquence ;
- transparence et dureté compatibles avec les usages de l'optique ;
- tenue aux produits chimiques contrastée, qui demande une bonne compréhension des substances présentes ;

Le polycarbonate est la matière plastique support des disques compacts audio et vidéo, mais aussi celle des disques optiques supports de données gravables une seule fois ou effaçables [60].

X.2. Polymères techniques haute température

X.2.1. Polysulfones

X.2.1.1. Généralités

Ce sont des polycondensats dont on distingue trois types de produits (figure 7.1) :

- les polysulfones (PSU) ;
- les poly(éthersulfones) (PES) ;
- les polyphénylsulfones (PPSU).

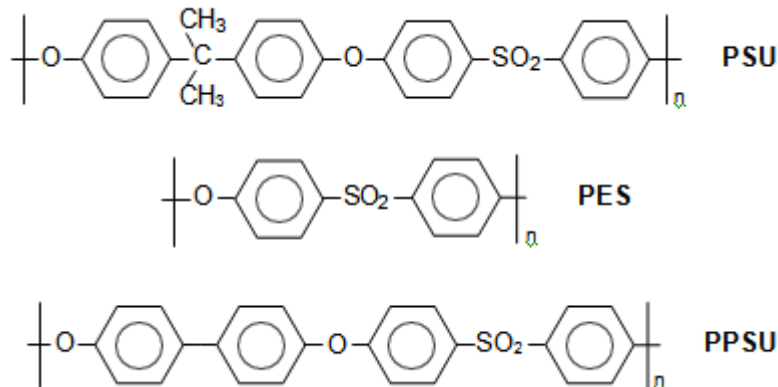


Figure III.20. Formules chimiques des polysulfones.

Ils sont livrés en granulés vierges ou colorés ; les masses moléculaires (viscosités fondues) les plus élevées sont adaptées à l'extrusion ; les grades renforcés contiennent 10 à 30 % de fibres de verre.

Le PES a de meilleures performances thermiques que le PSU et un meilleur comportement à la flamme et aux produits chimiques. Le PPSU a une résilience exceptionnelle et une tenue chimique supérieure grâce au chaînon biphenol [61].

X.2.1.2. Propriétés

Ce sont des produits amorphes ; non chargés ils sont transparents, de couleur ambrée dans l'épaisseur.

La reprise d'eau est faible.

Les polysulfones sont résilientes, rigides et ductiles dans un large domaine de températures (de -50 °C jusqu'au voisinage de la transition vitreuse). Elles sont sensibles à l'entaille, et il faut en tenir compte dans le dessin des pièces où on évitera les angles vifs. Les produits non renforcés ne cassent pas sans entaille.

Le fluage mesuré à 1 000 h en traction (45 MPa) sur des produits à 20 % de fibres de verre (norme DIN 53444) est inférieur à 3 % (140 °C) pour le PSU et à 2 % (180 °C) pour le PES.

En ce qui concerne le vieillissement à l'air (tests UL 746), la température à laquelle la résistance à la traction est divisée par 2 après 100 000 h est de 160 °C pour le PSU, et de 180 °C pour le PES. Pour une pièce soumise à des impacts il faut compter 10 K de moins.

La résistance à l'eau bouillante est bonne, et la résistance au fluage de PSU à 30 % de fibres de verre n'est diminuée que de moitié à 95 °C après 1 000 h. Les pièces supportent plus de 100 cycles de stérilisation à la vapeur surchauffée (> 1 000 cycles pour le PPSU) ; cependant il faut éviter la phase de mise sous vide pour le PES qui absorbe plus d'eau que le PSU.

Les fluides d'automobile (lubrifiants à 160 °C , liquide de refroidissement à 130 °C) affectent peu les polysulfones surtout renforcées de fibres de verre ; le PES est supérieur au PSU. Pour le supercarburant à 50 °C il faut utiliser le PES ou le PPSU.

La résistance aux agents chimiques est bonne, même à température élevée, sauf pour les solvants aromatiques, les esters, les cétones et certains halogénés. La résistance à la fissuration sous contrainte est améliorée par un préconditionnement thermique – relaxation de contraintes internes. Le PPSU est supérieur au PSU et au PES ; contrairement à ceux-ci il supporte assez bien.

l'action des solvants aromatiques et de la méthyl-éthyl cétone (MEK), et seul le 2-éthoxyéthanol (éthylglycol) l'attaque fortement.

À l'extérieur les polysulfones résistent mal au rayonnement ultraviolet, il faut les charger au noir de carbone ou les métalliser.

La résistance aux rayonnements ionisants est excellente. Le PES est transparent aux rayons X, b, g, et absorbe peu les micro-ondes.

Hormis la résistance au cheminement de l'arc comme pour tout polymère aromatique, les propriétés électriques sont bonnes. La permittivité relative ϵ et le coefficient de dissipation $\tan \delta$ sont constants dans un très large domaine de températures (de -50 à 180 °C) et de fréquences (de 50 à 10^9 Hz) (norme CEI 250).

La dégradation thermique commence au-dessus de 400 °C . Ce sont des produits peu inflammables, à vitesse de propagation faible de la flamme. Sans additifs particuliers ils sont auto-extinguibles [61].

X.2.1.3. Application

Il est nécessaire de sécher les granulés en étuve sous vide ou sous air sec 4 heures à 150 °C . Les températures de transformation (injection, extrusion) se situent entre 320 et 380 °C . Les aciers de la machine et des moules doivent être traités en conséquence. La vitesse de rotation de la vis doit être telle que le temps de plastification du cycle soit complètement utilisé et que le fondu ne séjourne pas inutilement à l'avant de la vis. Le démoulage ne présente pas de difficulté particulière avec une dépouille de 1 à 2° , à ceci près que la pièce est à plus de 100 °C .

Les polysulfones de viscosité la plus élevée s'extrudent en feuilles à calandrer (> 0,8 mm), films pour *chill roll*, tubes, profilés et paraisons pour le soufflage. Le refroidissement doit être progressif jusqu'à 130 - 140 °C (l'eau est exclue) et 80 - 100 °C pour les moules de soufflage. Le thermoformage à 270 - 280 °C par succion sur moule femelle chauffé à 150 °C est possible.

Pour diminuer les contraintes internes on peut recuire progressivement (2 à 8

heures selon les épaisseurs) à 160-170 °C le PSU, à 200-210 °C le PES. Ces traitements améliorent la stabilité dimensionnelle mais diminuent la ductilité. Les liaisons permanentes se font par soudage, collage ou rivetage avec des matériaux différents. Dans le cas des liaisons par encliquetage ou par vissage, les filets sont soit produits au moulage, soit amenés par un insert métallique soudé aux ultrasons dans une cavité préformée. Le soudage diélectrique à haute fréquence est inutilisable à cause de la faible valeur de la dissipation [61].

X.2.2. Poly(sulfure de phénylène) (PPS)

X.2.2.1. Généralités

La formule chimique de ce thermoplastique est donnée figure 7.2. Les PPS sont livrés en granulés chargés de minéraux (CM) ou de fibres de verre (FV). Ce sont des produits pour des usages mécaniques et électriques à température élevée. Le PPS est auto-extinguible sans additif antifeu [62].

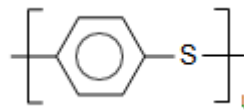


Figure III.21. Formule chimique du PPS [62].

X.2.2.2. Propriétés

Les PPS sont semi-cristallins et fondent entre 280 et 288 °C. La température de transition vitreuse T_g se situe autour de 90 °C, 88 °C pour le PPS pur amorphe et 95 °C après cristallisation. Le taux de cristallinité est très dépendant de l'histoire thermique du matériau. La cristallisation au refroidissement se produit autour de 240 °C.

Les PPS sont peu hygroscopiques ; après immersion 24 heures dans l'eau à 23 °C (norme ISO 62), la prise d'eau est de 0,01 à 0,1 %, selon la nature de la charge renforçante.

La résistance à la fatigue est du même ordre que pour le cuivre étiré et recuit ; après 2×10^6 cycles la contrainte de rupture est divisée par 2 et 3 pour des compounds à 40 % de fibres de verre et 70 % (FV + CM) respectivement. L'indice de température est au moins de 200 °C (tests UL-RTI), jusqu'à 240 °C sans choc ou pour des applications électriques.

Le PPS présente une excellente résistance aux agents chimiques, sauf au chlorure de méthylène (dichlorométhane) ; on ne lui connaît pas de solvant au-dessous de 200 °C, et seules les solutions aqueuses chlorhydriques ou nitriques à 80 °C dégradent les caractéristiques mécaniques. Les grades qui contiennent des charges minérales sont plus sensibles aux acides. La résistance aux fluides de l'automobile et de l'aéronautique est très bonne. La tenue à l'eau bouillante est très bonne, le module ne varie pas sur 3 000 h mais la contrainte à la rupture perd 30 % dans les compounds chargés de fibres de verre, un peu plus avec des charges minérales. Ce phénomène traduit une action sur l'adhésion charge/matrice et non une dégradation du polymère [63].

X.2.2.3. Applications

La transformation se fait par injection et par extrusion à 340 °C. Le PPS est disponible en grades très fluides à l'état fondu pour l'injection et plus visqueux pour l'extrusion de tubes. On opère vers 330 °C. La surface du moule doit pouvoir résister à l'usure mécanique et à la corrosion chimique, la nitruration par exemple ne convient pas.

Avec un moule froid pour des pièces minces, le produit reste amorphe mais il ne doit pas

être réchauffé au-delà de 90 °C (transition vitreuse), car il recristallise. Néanmoins la pièce, si elle est maintenue au-dessous de cette température, présentera un plus grand allongement à la rupture et une meilleure résistance au choc. En revanche un recuit de quelques heures à 250 °C augmente la cristallinité et la stabilité dimensionnelle en service chaud.

Les applications peuvent être les suivantes :

- électriques : connecteurs, supports et encapsulation de puces, contacteurs, boîtiers, supports de bobine ;
- ingénierie : pompes, vannes, tuyauteries pour l'industrie chimique ;
- automobile : senseurs, carters, boîtiers de circuits, éléments de turbocompresseur, phares [63].

Chapitre IV

Conformation et configuration des polymères

I. Introduction

Les polymères trouvent des applications ciblées dans des domaines variés, cela grâce à leurs propriétés physico-chimiques importantes. De ce fait, connaître leurs structures conformationnelles et configurationnelles, leurs propriétés physico-chimiques rend leur utilisation plus efficace. Le but de ce chapitre est d'expliquer la physico-chimie des polymères. Nous détaillerons l'aspect structural et conformationnel et leurs classifications.

II. Configuration et conformation

II.1. Configuration

La configuration est la manière dont les atomes et groupements latéraux sont disposés le long d'une chaîne. Elle est fixée au moment de la synthèse (grâce à des techniques appropriées) et ne peut être modifiée par la suite que par réaction chimiques, excluant ainsi, des processus physiques comme les mouvements thermiques et/ou mécaniques ou bien la dissolution dans un solvant (solvatation). La possibilité de certains éléments chimiques à former des liaisons multiples conduit à plus de possibilités pour faire varier la structure d'un polymère. La configuration des molécules a une influence déterminante sur le comportement du polymère [64]. En effet, en chimie organique, on parle d'isomérisation lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules développées différentes [65]. Ces isomères, sont caractérisés par des propriétés physiques et chimiques différentes. Ils existent différents types d'isomérisation, à savoir, l'isomérisation plane et la stéréoisomérisation ou isomérisation de configuration.

On parle d'isomérisation plane lorsque les molécules diffèrent dans l'enchaînement des atomes, tels que: les isomères de position, les isomères de constitution qui diffèrent par leur fonction chimique (ex : le polyacrylate de méthyle (PMA) et le polyacétate de vinyle (PVAc)) et les isomères géométriques ou cis-trans (ex : le cis 1-4 PI et le trans 1-4 polyisoprène)[64].

La stéréoisomérisation désigne les molécules de constitution identique mais dont l'organisation spatiale des atomes est différente. On distingue les stéréoisomères de configuration et les stéréoisomères de conformation qui ne diffèrent que par des rotations autour des liaisons simples[65]. La figure I.1 présente trois stéréo-isomères. Dans le cas (a), tous les groupes méthyles sont situés du même côté du plan formé par la chaîne et l'on parle d'un polymère isotactique. Dans le cas (b), les substituants alternent de part et d'autre de ce plan et l'on parle d'une chaîne syndiotactique. Le cas (c) illustre un polymère atactique où, les groupements

sont répartis de manière aléatoire. Il est à noter que la tacticité a une forte influence sur les propriétés physique d'un polymère donné [66-67].

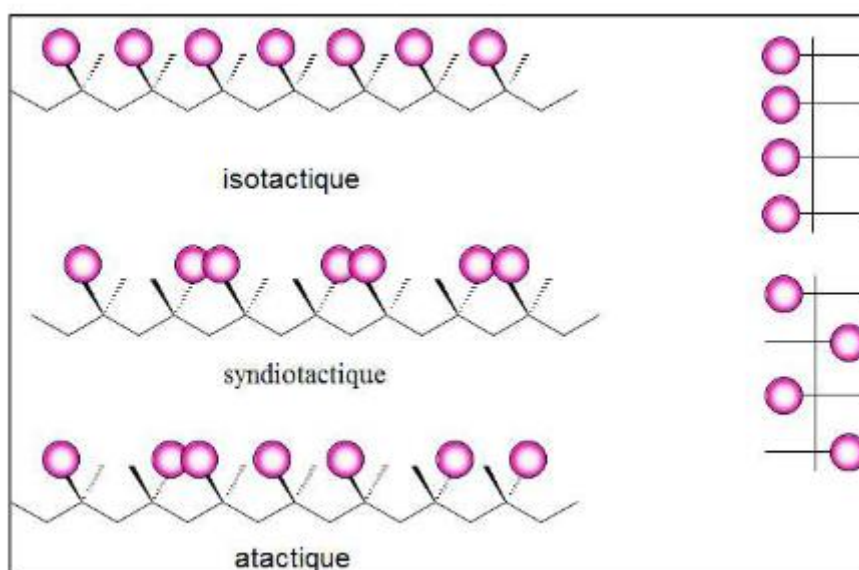


Figure IV.1. Tacticité, configurations stéréochimiques.

Deux autres concept de configuration surgissent quant à l'arrangement des motifs structuraux d'un monomère asymétrique lors de la polymérisation (ex : le chlorure de vinyle ou le styrène), à savoir : \oplus Arrangement tête-tête alternant avec queue-queue \oplus Arrangement tête-queue. Dans un homopolymère, par exemple, le polypropylène, l'enchaînement des unités constitutives peut se faire, localement et de différentes façons (voir Figure I.2) : les enchaînements tête à queue assurent la régularité de la chaîne. A l'opposé, les séquences tête à tête ou queue à queue sont des défauts dans la chaîne [68].

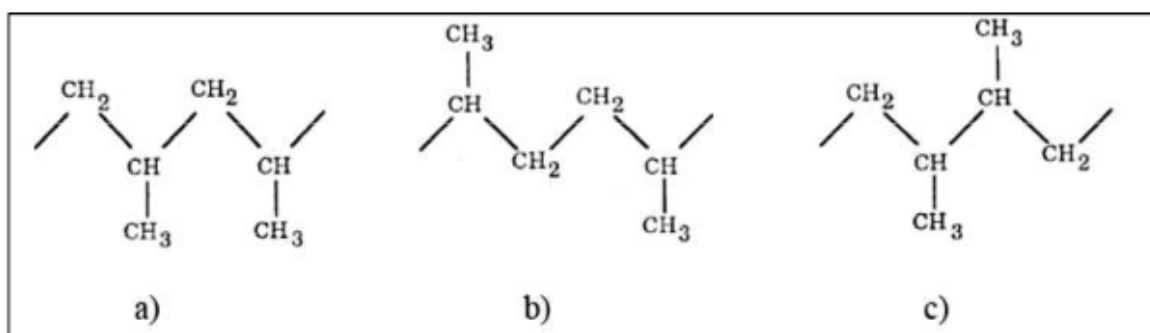


Figure IV.2. Enchaînement des unités constitutives dans un polypropylène homopolymère : a) tête à queue ; b) tête à tête ; c) queue à queue [68].

Mais en général, l'addition tête-à-queue est favorisée car c'est celle qui permet d'obtenir des radicaux stabilisés par résonance. Toutefois, l'effet stérique peut orienter la réaction vers une addition tête-à-tête [68].

II.2. Conformation

La conformation exprime l'arrangement spatial momentané des atomes d'une molécule. La conformation d'une chaîne change facilement et rapidement par rotation autour des liaisons simples. Les isomères de conformation (isomères de rotation) qui en résultent sont identiques chimiquement et se distinguent seulement par la séquence majoritaire, trans (anti) ou gauche, de leurs liaisons [64].

La conformation d'une molécule peut se définir sur le plan local et sur le plan global :

- La structure conformationnelle locale désigne l'orientation relative des segments de chaîne et des groupes latéraux. Elle dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupes « non liés ».
- La structure conformationnelle globale est, à l'échelle de la chaîne, la disposition relative des atomes de carbone (ou d'oxygène, d'azote, etc.) constituant l'ossature de la chaîne. Elle dépend des interactions intra et intermoléculaires.

Pour des raisons de répulsion/attraction électrostatique entre les groupements portés par les différents segments élémentaires C-C et/ou à cause de leur encombrement, certaines positions angulaires sont énergétiquement favorisées (Figure I.3). Il s'agit de la position anti (appelée aussi trans) et des deux positions gauche. Le passage d'une position à une autre est possible, dès lors que l'énergie apportée par l'agitation thermique est supérieure à la plus grande énergie potentielle E_t . A l'équilibre thermodynamique, la proportion relative de conformations anti et gauche est conditionnée par la valeur E . La conformation globale de la chaîne apparaît donc comme une succession de conformations locales anti et gauche appelées conformères [68].

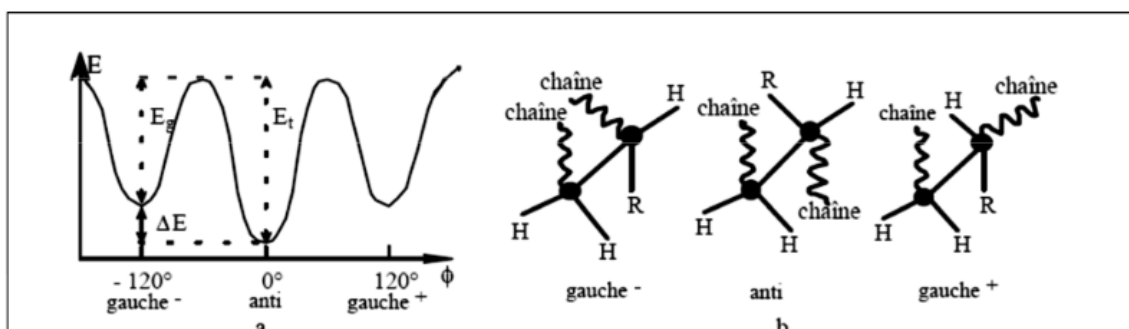


Figure IV.3 .Conformations anti et gauche : a) énergie potentielle associée à la rotation autour d'une liaison C-C en fonction de l'angle de rotation Φ . b) représentation décalée(perspective) des conformations anti et gauche[68].

III. Exemple sur la configuration et la conformation des polymères

III.1.Structure configurationnelle du PMMA (le poly méthacrylate de méthyle)

Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est le polymère le plus important dans la catégorie des polyacryliques. Il est connu par sa transparence, sa facilité de mise en œuvre et sa résistance au vieillissement (surtout à la lumière UV) [69]. Il comprend trois isomères de configuration qui diffèrent l'un de l'autre par la position du groupement ester (-COOCH₃). Cette stéréorégularité influe les propriétés mécaniques [70], diélectriques[24] et thermiques[25] du PMMA. Il est à noter que la température de transition vitreuse est remarquablement différentes pour les deux configurations isotactique et syndiotactique du PMMA [72, 73].

La structure configurationnelle du PMMA :

Comme le montre la figure I.10, le PMMA présente trois isomères de configuration selon la position des groupements ester (-COOCH₃)[74].

le PMMA a une configuration dite isotactique s'il est entièrement constitué de diades m. ceci signifie que tous les groupements ester sont situés du même côté du plan défini par l'ensemble des atomes de la chaîne principale. Par contre, il est dit syndiotactique s'il est entièrement constitué de diades r; c'est à dire, tous les groupements ester sont situés de part et d'autre du plan défini par la chaîne principale. Une répartition aléatoire de ces diades lui confère alors le nom d'atactique. En réalité, la tacticité du PMMA est caractérisée par la longueur des séquences isotactiques et syndiotactiques, du fait des imperfections.

Il est utile de rappeler que la différence des structures configurationnelles du PMMA sont dues au carbone quaternaire C α contenu dans chaque unité monomère. Le C α forme en fait un centre pseudo-asymétrique n'ayant pas d'activité optique et donnant lieu à deux configurations R et S. Une configuration de deux carbones (RR ou SS) est définie comme une diade isotactique (i) ou méso (m). Par contre, une diade contenant deux carbones C α de configuration différente (RS ou SR) est définie comme une diade syndiotactique (s) ou racémique (r).

Il faut noter aussi qu'expérimentalement la distribution des diades m et r dans le polymère est caractérisée avec précision par la spectrométrie RMN [75].

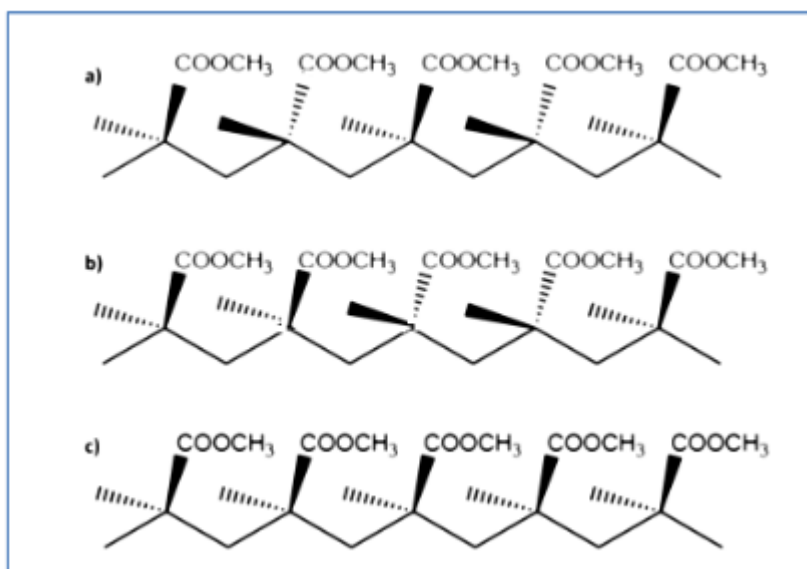


Figure IV.4. Représentation schématique des stéréoisomères du PMMA : a) PMMA syndiotactique, b) PMMA atactique et c) PMMA isotactique [74].

III.2. Isomères de conformation du PMMA

Les isomères de conformation du PMMA sont générés par trois types de rotation autour de liaisons simples (Figure I.11) :

1) la rotation d'angle φ des liaisons entre le groupe méthylène et le carbone quaternaire, CH₂-C α . Elle permet de déterminer la structure conformationnelle de la chaîne principale (Figure I.12). Si $\varphi=180^\circ$ la conformation est trans-trans (tt). Lorsque φ est égal à $\pm 120^\circ$, une des liaisons CH₂-C α ou C α -CO se retrouve alors hors du plan et la conformation de la chaîne principale est nommée trans-gauche (tg)[74].

2) la rotation d'angle χ des liaisons entre le carbone quaternaire et le groupement carbonyle, C α -CO. Elle permet de déterminer l'orientation des groupements ester par rapport aux groupements coplanaires α -CH₃ (Figure I.13). Si $\chi=0^\circ$ la conformation est cis, indiquant que les groupements ester et α -méthyles sont du même côté de la chaîne hydrocarbonée. Pour $\chi=180^\circ$, les groupements ester sont en conformation trans [74].

3) la rotation d'angles des liaisons entre le groupement carbonyle et l'atome d'oxygène, CO-O.

Il est à noter que la structure conformationnelle des groupements $-OCH_3$ de la fonction ester de la structure plane préserve la conformation cis [29].

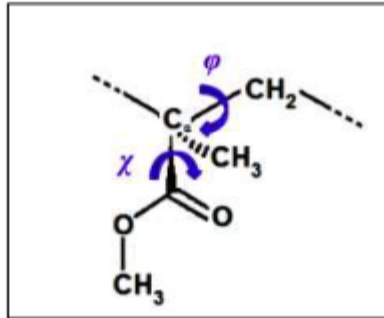


Figure IV.5. Représentation schématique des rotations d'angle φ et χ pour le PMMA [74].

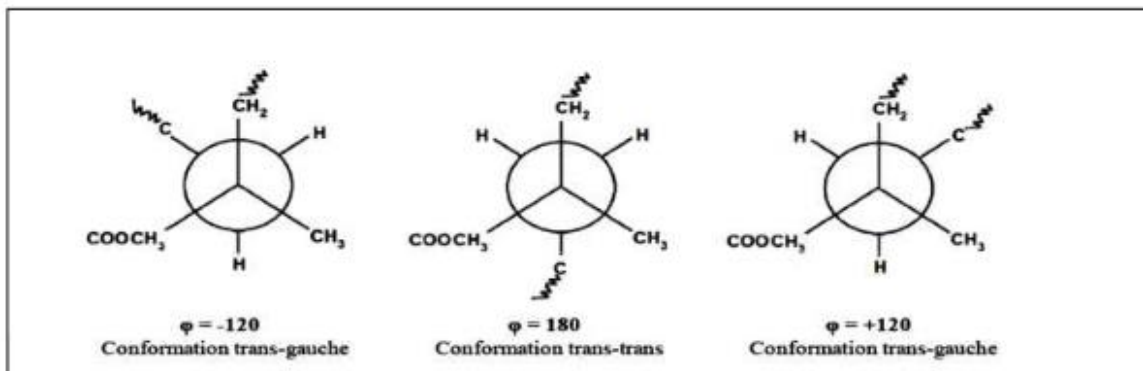


Figure IV.6. Projection de Newman des conformations trans-trans et trans-gauche de la chaîne principale [74].

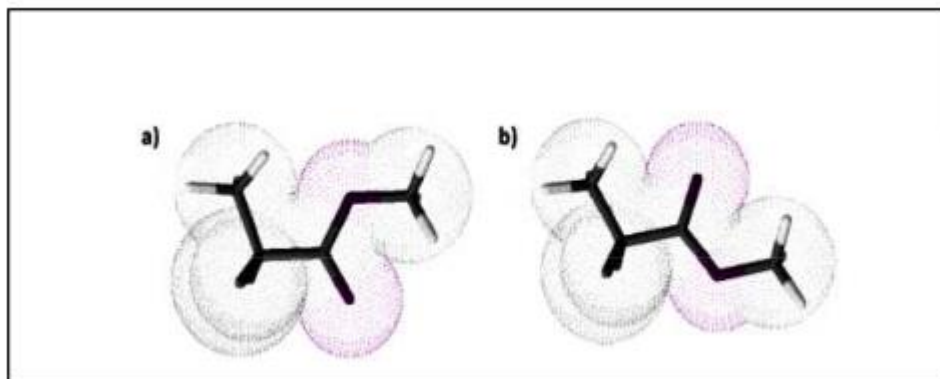


Figure IV.7. Conformations cis (a) et trans (b) du groupement ester par rapport au groupement α -méthyle [74].

III.3. Structure conformationnelle des PMMA stéréoréguliers

III.3.1. PMMA isotactique

Stroupe et Hughes [76] établi par DRX la première hypothèse sur la structure conformationnelle du PMMA isotactique à l'état cristallin. Elle formait une hélice de cinq unités monomères pour deux tours de la chaîne principale (hélice 5/2) et correspondait à une conformation tg de la chaîne principale.

Chatani et al., Challa et al. ainsi que d'autres auteurs [77-81] proposèrent un autre modèle plus stable énergétiquement: c'est la double hélice 10/1 qui correspond à une conformation tt de la chaîne principale.

Le PMMA isotactique à l'état amorphe présente toutes les conformations (tt, tg, gt et gg)[37], cependant, la conformation tt est majoritaire quelque soit l'état du polymère (solide ou en solution)[82, 83].

III.3.2. PMMA syndiotactique

Sundararajan et Flory [84,85] déterminaient la structure conformationnelle du PMMA syndiotactique cristallin à l'aide de calculs théoriques. La méthode de diffusion de neutrons [86] confirmera par la suite leurs calculs et démontrera que la séquence tt, légèrement déformée, est énergétiquement plus favorable. La méthode de DRX, quant à elle, structurera le PMMA syndiotactique cristallisé dans un solvant adéquat en forme d'hélice 7/2 [87]. Plustard, Schneider et al. [88] ainsi que Pelzbauer et al. [89] démontrèrent grâce à la spectroscopie infrarouge, que le PMMA syndiotactique en phase amorphe présente une proportion élevée de la séquence tt. De plus, cette conformation est majoritaire dans le PMMA syndiotactique en solution.

III.3.4. PMMA stéréoréguliers

Les calculs théoriques de Vacatello et Flory [90] ainsi que de Sundararajan [46] ont pu démontrer que les probabilités de rencontrer un enchaînement sont, respectivement, de 72% et 89% pour les PMMA isotactique et syndiotactique. De plus, cette conformation est énergétiquement la plus stable quelle que soit la tacticité du PMMA.

La conformation qui dépend de l'orientation des groupements carbonyles en fonction des groupements α -CH₃, est dite cis ($\chi = 0^\circ$) pour les diades racémiques. En revanche, pour les diades méso, les deux conformations cis ($\chi = 0^\circ$) et trans ($\chi = 180^\circ$) sont favorables.

IV. Conclusion

Nous avons donné dans ce chapitre un aperçu global permettant de situer l'importance de ces matériaux dans divers domaines technologiques. Les notions théoriques de base des polymères ont été présentées. Les polyacryliques, notamment PMMA ont été traités explicitement.

Chapitre V

**Transitions de phases majeures dans les
polymères**

I. généralités sur le comportement des polymères

I.1 Comportement thermique

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température. À basse température, la plupart des polymères présentent un état vitreux : ils sont rigides. Lorsque la température augmente, ils passent par un état de transition : pour une plage de températures spécifique du polymère, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit.

Cette plage de températures est appelée température de transition vitreuse, notée T_g . À une température plus élevée, le polymère passe par un plateau caoutchoutique : son comportement est viscoélastique. À cet état, les forces de Van der Waals et la réticulation entre chaînes servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau. Enfin, lorsque l'on élève la température de polymères peu réticulés, on peut assister à une phase d'écoulement visqueux, correspondant au déenchevêtrement des chaînes. Ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastiques. Certains polymères présentent également un point de fusion, supérieur à T_v [92].

Les polymères étant utilisés la plupart du temps à température ambiante, on dit qu'ils sont élastomères si leur température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante (comportement caoutchoutique) ; ils sont plastomères (comportement rigide) dans l'autre cas. La nature du polymère, sa masse moléculaire moyenne, son degré de polymérisation, sa structure influent énormément sur la largeur de ces différents domaines et sur leur seuil d'apparition en fonction du temps ou de la température.

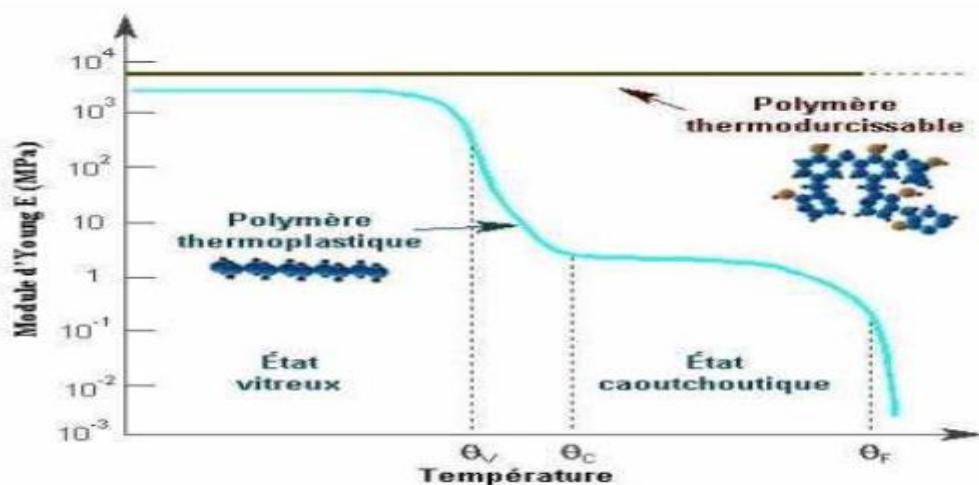


Figure V.1. Variation du module d'Young d'un polymère, en fonction de la température [92].

I.2 Comportement et transition vitreuse

- **1. Etat vitreux**

À l'état vitreux (basse température) les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas amorcer le coopératif le long du squelette de la chaîne. Les déformations accessibles sont donc faibles et le module de Young est élevé, la déformation élastique est contrôlée par le terme enthalpique de son énergie interne, comme pour les métaux. Pour vitreux qu'il soit, le polymère n'est pas figé. Il existe toujours des fluctuations temporelles et spatiales de conformation. A forte contraintes le processus de déformation plastique peuvent être activé à température dite température de transition ductile/ fragile, inférieure à la température de transition vitreuse. Le comportement apparent du polymère lorsqu'il est vitreux est viscoélastique, viscoplastique, avec une ductilité macroscopique plus ou moins développée en fonction de la température et de la vitesse.

- **2. Zone de transition**

La zone de transition, associée à la relaxation vitreuse, ou zone de viscoélastique marque le moment où des changements de conformation globale, c'est-à-dire des mouvements coopératifs le long de squelette de la chaîne, deviennent possibles. Le module de Young décroît donc rapidement et le comportement est très évolutif.

- **3. Zone caoutchoutique**

Sur la zone caoutchoutique la température est suffisante pour que la chaîne balais spontanément toutes ses conformations possibles en temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples, mais l'écoulement est interdit. Le matériau devient progressivement hyper-élastique, en fait, visco hyper élastique, s'il n'est pas réticulé. Les processus plastiques cèdent le pas à l'élasticité entropique aux grandes déformations. Le plateau caoutchoutique d'un semi cristallin est plus haut et plus long que celui d'un amorphe. Ces deux points expliquent qu'un semi cristallin, tel le PP ou le PE, peut être utilisé au-dessous de sa transition vitreuse il faut le réticulé, ce sont les élastomères. Un polymère semi cristallin reste donc visco plastique, avec un durcissement structurel et/ou endommagement, sur son plateau caoutchoutique. il est aussi

important de noter sur la Figure I.14 que le PC et PP ont des comportements macroscopiques très similaire, alors qu'ils sont le siège de processus très différents : amorphe vitreux pour l'un, semi cristallin pour l'autre.

• 4. Zone fluide

La zone fluide apparaît quand les enchevêtrements deviennent probables. Les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres. La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres. Le comportement devient majoritairement visqueux, mais reste viscoplastique.

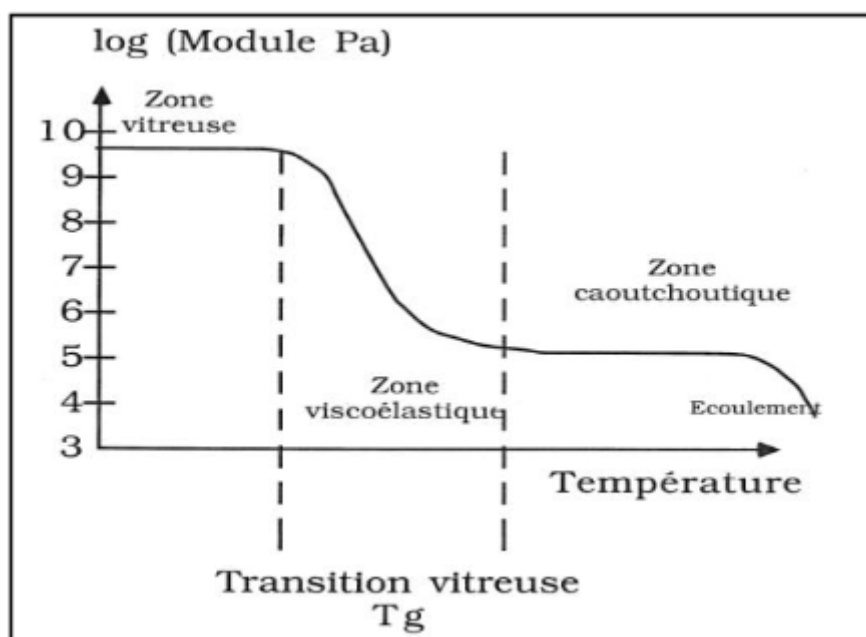


Figure V.2. Les différentes zones de transition [93]

I.3. Domaine d'état

La notion domaine d'état exprime le fait que les propriétés d'un matériau varient peut dans un certain domaine de température. Pour les plastiques on distingue les états fondamentaux suivants:

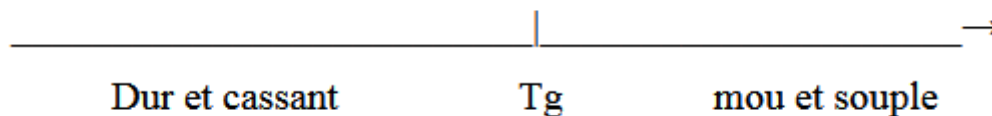
- état vitreux, ou élasticité d'origine énergétique ou état solide.
- état caoutchouteux ou d'élasticité d'origine entropique.
- état fondu ou liquide, ou écoulement.

Entre ces domaines d'états il existe des zones de transition:

- zone de transition vitreuse, ou de ramollissement.
- zone de fusion ou de fluidification [91].

I.3.1. Transition vitreuse

C'est le changement d'état du polymère sous l'action de la température. Ce changement entraîne des variations importantes des propriétés du polymère. La transition vitreuse est caractérisée par une température de transition vitreuse (T_g).



En dessous de cette température, le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique. Au dessus de cette température il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique), suite à l'affaiblissement de liaisons intermoléculaires (force de Van der Waals, ...).

Température de transition vitreuse:

- ❖ a température de transition vitreuse « T_g » et la température de fusion « T_f » sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.
- ❖ La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes.
- ❖ Les températures caractéristiques d'un matériau peuvent alors être classées de la façon suivante : Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

II. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la pesanteur. Autrement dit est-ce que la structure et la forme du polymère sont stables dans le temps, même s'il est un peu bousculé? Certains polymères seront appréciés pour leur bonne

stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs

II.1. La viscoélasticité

La viscoélasticité est la caractéristique principale des polymères, faisant l'hypothèse que la viscoélasticité est linéaire, c'est à dire que le comportement de solide élastique et du liquide visqueux linéaire coexistent simultanément, cela signifie que la relation entre contrainte et déformation reste toujours la même quelle que soit l'évolution du matériau au cours de la déformation. D'une manière schématique on peut résumer le comportement viscoélastique en traçant la courbe de déformation en fonction du temps du solide élastique, du liquide visqueux et du corps viscoélastique lorsqu'ils sont soumis à une charge constante .Figure I.15

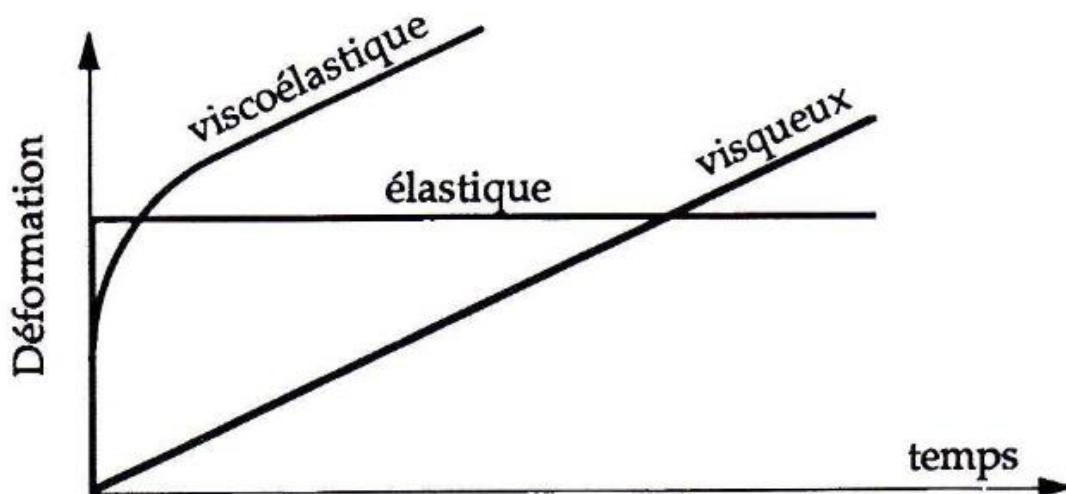


Figure V.3. Comportement viscoélastique [93].

II.2. La limite élastique

La perte de linéarité se traduit par une contrainte seuil et des déformations de type viscoélastique. Ce seuil, assez faible pour la plupart des polymères, et pour Certains ne présente pas cette limite élastique. C'est le cas des polymères fragiles pour lesquels l'échantillon rompt au cours du stade viscoélastique, ou bien des élastomères, caractérisés par leur comportement hyper élastique. Dans le domaine viscoélastique, associé à une déformation de l'ordre de 5% la recouvrance de la déformation à contrainte nulle est totale. Au delà de ce niveau de déformation le matériau n'est plus entièrement recouvrable .Une composante irréversible apparaît, que l'on peut qualifier de plastique ou plus exactement de

viscoplastique. Lorsqu'une limite élastique se produit, en général pour une déformation de l'ordre de quelques pour cent, elle se manifeste :

- Soit sous la forme d'un maximum local de la courbe représentant l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie ;
- Soit sous la forme d'un brusque changement de sa pente.

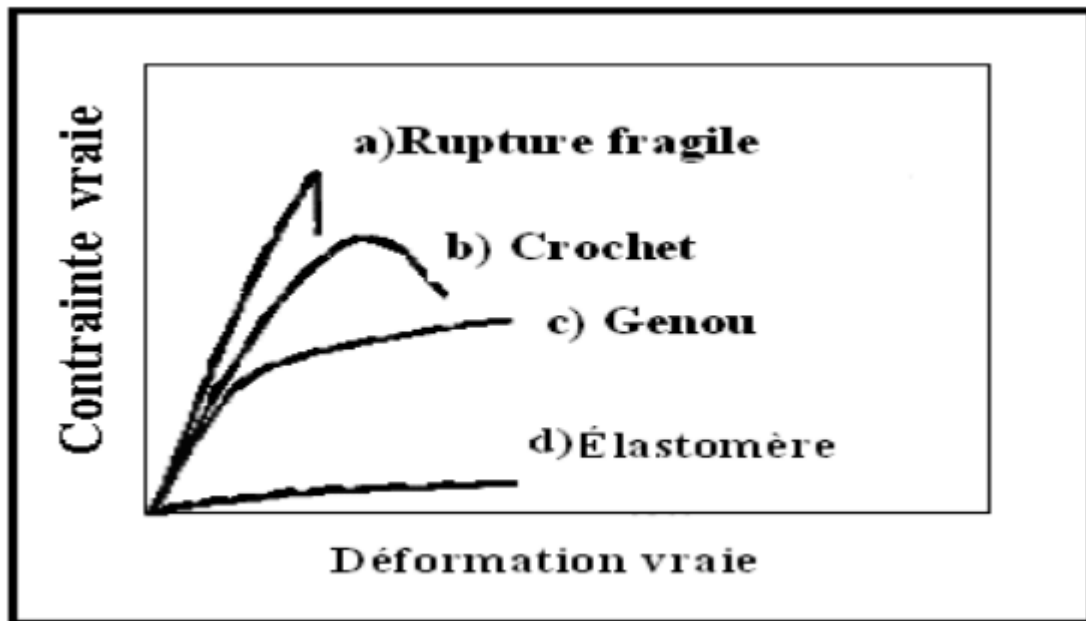


Figure V.4. Comportements typiques des polymères [93].

II.3 .Plasticité des polymères.

La déformation plastique, ou plus précisément la ductilité apparente, est accessible par l'amorçage local dans l'amorphe, des micros domaine déformé qui autorisent, suivant les matériaux, des processus élémentaires de types craquelure, bande de cisaillement ou plus complexe de type de cavitation.

La phase cristalline se comporte comme tout cristal à la différence que certains systèmes de glissement sont interdits par la présence de la molécule qui est plus ou moins parallèle à un axe de la maille.

Cette plasticité des processus donne à la « plasticité » des polymères des caractéristiques que nous résumerons ici :

- Forte sensibilité à la température et à la vitesse de sollicitation ; c'est-à-dire que le seuil est d'autant plus élevé que la vitesse est grande ou la température est basse ;

- L'existence de transition « ductile/fragile », car tous les processus de plasticité locaux ne conduisent pas à une même ductilité apparente ces transitions seront visibles :
 - Soit en température ;
 - Soit en vitesse ;
- Soit avec le mode de chargement, tous les processus n'étant pas amorcés par les mêmes termes de tenseur des contraintes ; ainsi le polymère peut apparaître fragile en traction et ductile en compression ou cisaillement. Notons qu'un chargement triaxial peut fragiliser les polymères.
 - La dépendance des surfaces de charge avec le terme de pression hydrostatique ou, d'autre terme, la dépendance du seuil de plasticité envers le mode de sollicitation (plus élevé en compression qu'en traction par exemple)
 - L'existence de variation de volume en cours de déformation plastique, ce qui a une répercussion forte sur la modélisation du comportement des polymères.

Durant sa phase de déformation plastique, le polymère, peut être le siège d'un durcissement structural, associé à l'orientation moléculaire et à la texturation du cristal (quand il existe) voir à la cristallisation induite par la déformation. Il peut aussi être le siège de processus d'endommagement.

II.4. L'écroutissement

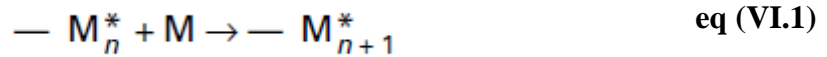
Lorsqu'un métal est déformé plastiquement, on observe généralement un durcissement. Plus la déformation est plastique, plus le matériau s'oppose à cette déformation. Il est alors écrouti. Il est clair que les avantages de l'écroutissement sont accompagnés par une fragilisation importante. De plus, le matériau écrouti présente une microstructure perturbée et inhomogène. Certains de ces propriétés sont donc susceptibles d'évoluer lors de l'augmentation de la température. Il existe deux types d'écroutissement :

- L'écroutissement isotrope correspond à une augmentation de la limite d'élasticité identique dans toutes les directions (en particulier, le matériau initialement isotrope reste isotrope). Dans l'espace des contraintes cela correspond à une dilatation.
- L'écroutissement cinématique correspond à une translation du domaine d'élasticité dans l'espace des contraintes. Ainsi, à l'augmentation de la limite d'élasticité de traction après une pré-déformation de traction, est associée une diminution (en module) de la limite d'élasticité en compression, cet effet étant communément appelé effet BAUCHINGER [94].

Chapitre VI
Réactions de polymérisation

I. Introduction

Une réaction de polymérisation en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule M est additionnée sur un centre actif porté par la chaîne macromoléculaire en cours de croissance. Si l'on appelle $-M_n^*$ une chaîne active (macro radical) pour laquelle le degré de polymérisation (DP), $DP=n$, la polymérisation peut être schématisée par [74]:

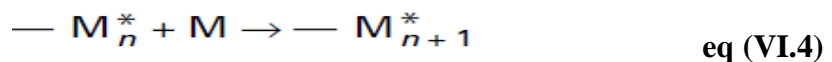


M^* Désigne un centre actif radicalaire, cationique, anionique ou organométallique.

- ✓ **Amorçage** : ce terme désigne la réaction au cours de laquelle une molécule monomère M est transformée en centre actif M_1^*



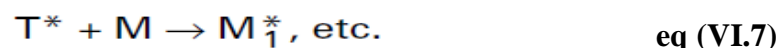
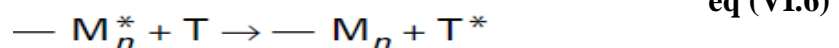
- ✓ **Propagation (ou croissance)** : il s'agit de l'étape au cours de laquelle se répètent un grand nombre d'additions successives de molécules monomères sur le centre actif formé :



- ✓ **Terminaison** : cette étape peut donner lieu : soit la disparition du centre actif (terminaison de chaîne cinétique),



- ✓ Soit à son transfert sur une autre molécule du milieu, laquelle, à son tour, génère une nouvelle chaîne.



Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des motifs successifs, on peut classer toute polymérisation en chaîne dans l'un des sous-groupes suivants :

-Polymérisation radicalaire

-polymérisation anionique

-Polymérisation cationique

-Polymérisation par coordination (amorcée par des complexes des métaux de transition).

II. Polymérisation radicalaire

Le centre actif est constitué par un groupement moléculaire porteur d'un électron, espèce de grande réactivité que l'on obtient généralement par rupture homolytique d'une liaison covalente au sein des molécules d'amorceur et de monomère [75]:



Ces radicaux libres donnent lieu à diverses réactions que nous retrouverons au cours des différentes étapes de la polymérisation en chaîne : addition, combinaison, transfert.

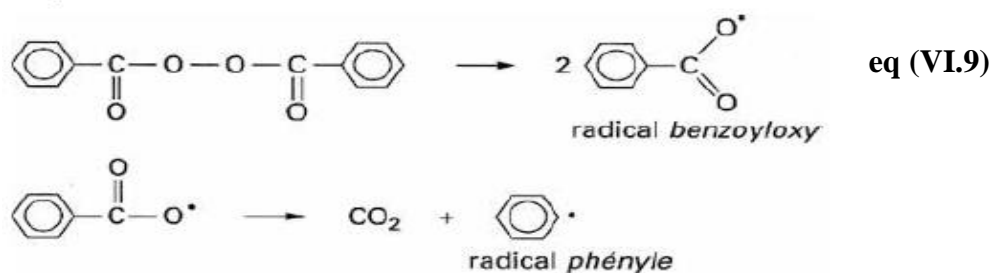
II.1. Amorçage

La formation d'un radical libre primaire R^{\bullet} à partir du quel se propage la polymérisation, nécessite un apport énergétique destiné à rompre une liaison covalente de l'amorceur. Certains groupements moléculaires, instables se décomposent relativement facilement, c'est le cas :

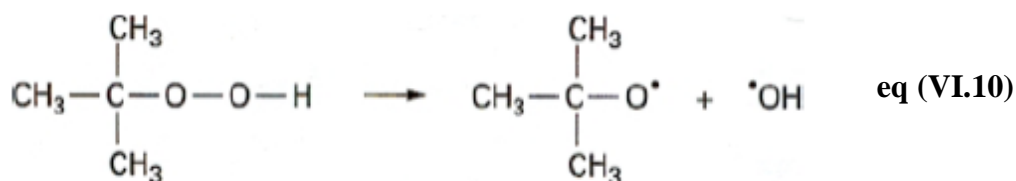
a) Des peroxydes et hydroperoxydes organiques (utilisés entre 50 et 150°C).

Exemples

Le peroxyde de benzoyle

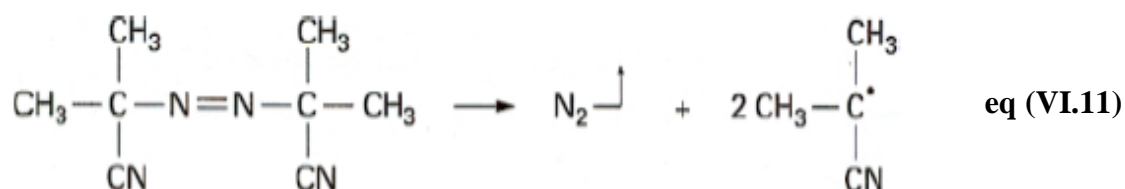


L'hydroperoxyde de tertio-butyle



b) Des azoïques (utilisés entre 0 et 80°C)

Exemple : AIBN



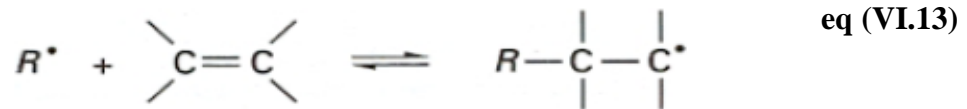
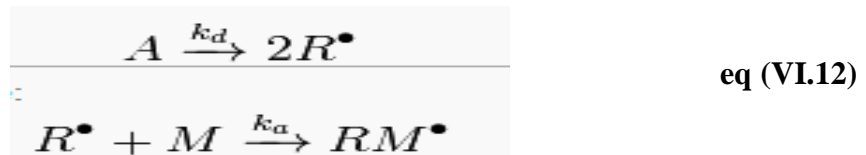
II.1.2. Efficacité d'un amorceur

Dans les polymérisations réelles pas tous les radicaux formés vont participer dans l'amorçage, il y'a une fraction des radicaux libres qui se perd. La réaction de décomposition se fait dans une cage, elle se fait à l'état liquide.

Avant de diffuser, hors de la cage et réagir avec le monomère (amorçage), les radicaux libres peuvent réagir entre eux pour donner des espèces non réactives.

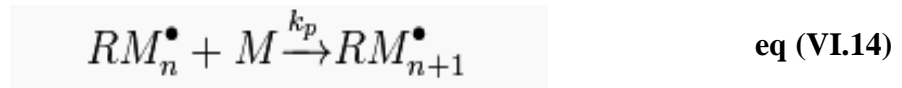
Donc il y'a généralement une perte de radicaux libres par des réactions parasites et on définit l'efficacité d'un amorceur : f : (0,35-0,85), l'idéal $f=1$

En raison de la très grande réactivité des radicaux libres, l'amorçage se fait par la réaction d'élimination. En effet, l'addition de radicaux sur une double liaison [76].



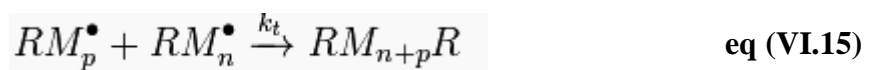
II.2. Propagation

La propagation est la principale étape de la polymérisation radicalaire. C'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par addition successive d'unités monomères sur le « macro-radical » en croissance. Le nombre d'occurrence de la réaction de propagation gouverne le degré de polymérisation en nombre de la chaîne formée et donc la masse molaire du polymère formé.

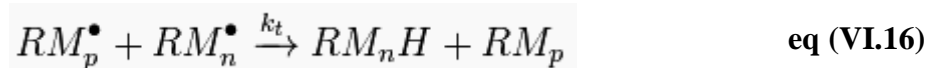


II.3. Terminaison

Les réactions de terminaison mettent en jeu deux macro-radicaux en croissance. Dans le premier cas, la réaction de recombinaison, deux macro-radicaux reforment une liaison covalente :



Dans le deuxième cas, la réaction de dismutation, les deux macro-radicaux donnent lieu à une réaction de transfert d'hydrogène, suivie d'une recombinaison. Le résultat global peut s'écrire :



La proportion relative de ces deux modes de terminaison dépend essentiellement du type de monomère employé, de l'accessibilité des sites radicalaires c'est-à-dire de l'encombrement stérique des sites actifs [15].

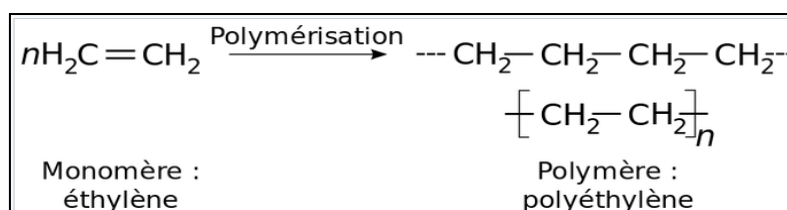
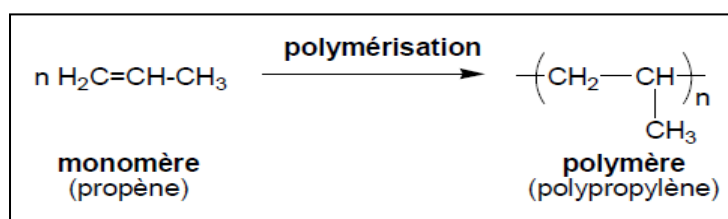
III. Polymérisation par condensation (Polycondensation)

III.1.Introduction

Les polymères synthétiques sont obtenus par des réactions chimiques qui convertissent les petites molécules (monomères) en polymère (chaines macromoléculaires), ces réactions s'appellent « réactions de polymérisation ». Selon les réactions de polymérisation (chimie, mécanisme) ; on peut distinguer [77] :

- a) **Réactions de polymérisation en chaîne (polyaddition)** : ce type de polymérisation est utilisé pour convertir des monomères de type vinylique et diénique.

Exemples :



Ces réactions résultent de la formation des centres actifs qui fixent successivement de nombreuses molécules monomères. Selon la nature des centres actifs on peut nommer la polymérisation :

- Radicaux \longrightarrow Polymérisation radicalaire
- Des anions \longrightarrow Polymérisation anionique
- Des cations \longrightarrow Polymérisation cationique.

1. Réactions de polycondensation (par étapes) : dans ce type de polymérisation les monomères sont des composés fonctionnels (portant des fonctions organiques), la réaction entre les monomères donne le polymère.

Exemple : les polyesters

2. Polymérisation par ouverture du cycle : c'est une polymérisation durant laquelle un monomère cyclique conduit à une unité qui n'est pas cyclique (linéaire).

Exemple : ouverture du cycle du caprolactame pour donner le polyamide 6 en présence de catalyseur.

3. Polymérisation de coordination ou coordinative : c'est un type de polymérisation en chaîne, elle se fait par l'utilisation des catalyseurs tels que catalyseur Ziegler Natta et catalyseur tétrachlorure de titane (TiCl₄).

III.2. La polycondensation

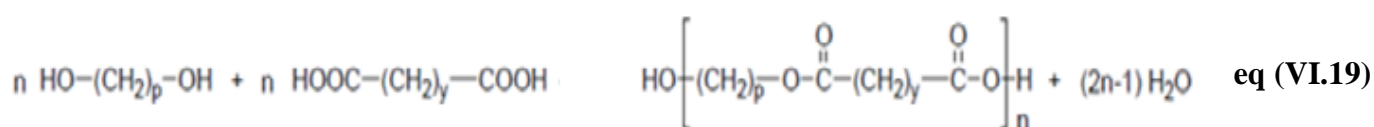
III.2.1. Définition : la polymérisation de condensation est une réaction entre les groupements fonctionnels de petites molécules (monomères) pour donner des chaînes macromoléculaires (polymère). La réaction est généralement accompagnée par la formation de sous produits (H₂O) [78].

Remarque

La polycondensation permet d'obtenir des polymères linéaires et aussi des polymères réticulés (polymères à structure tridimensionnelle) (ex : la baklite).

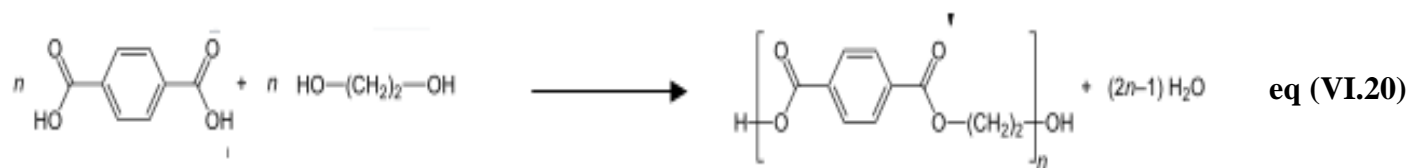
III.2.2. Réaction de polyesterification : la polyesterification est la réaction de synthèse d'un polymère (polyester) qui contient la fonction ester, dans ce type de réaction on utilise des monomères qui possèdent deux fonctions (bifonctionnels) aux extrémités telles que les diacide carboxylique et les diols, ainsi des monomères qui possèdent deux fonction différentes telle que les acides hydroxylé.

Réaction générale de la polyesterification



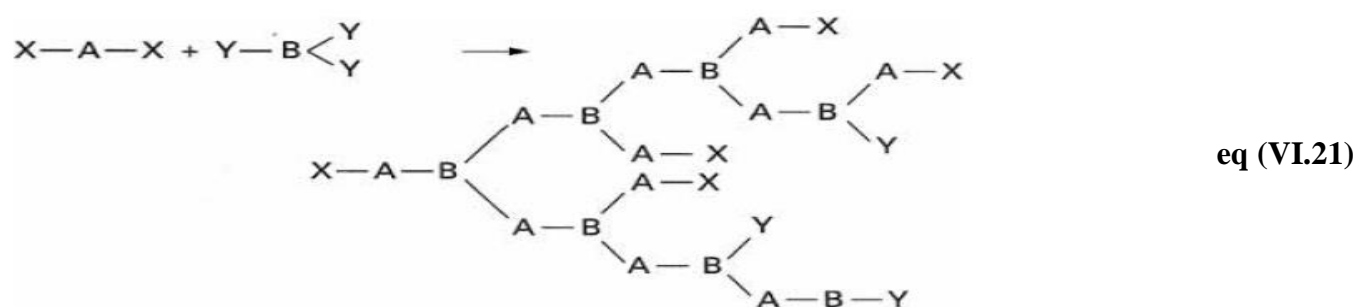
Exemples de synthèse des polyesters

1) Synthèse de polytéréphtalate d'éthylène (PET) : le PET est synthétisé par l'utilisation des monomères : l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique, la réaction est la suivante :



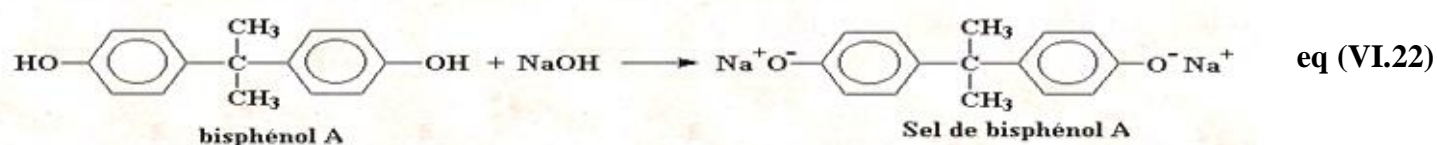
III.2.4. Polymérisation de molécules de fonctionnalité supérieure à deux

La réaction entre un monomère bifonctionnel et un monomère trifonctionnel conduit à la formation d'un polymère à structure tridimensionnelle [79].

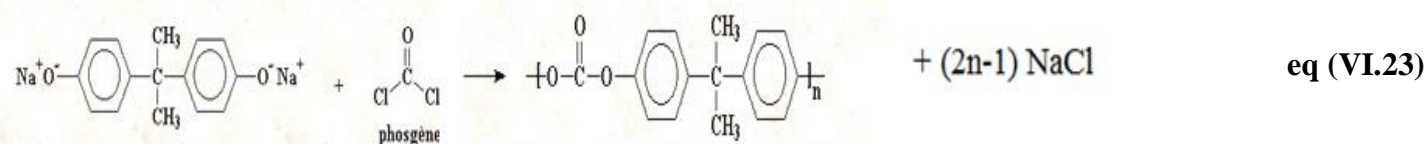


III.2.5. Réactions de synthèse du polycarbonate (PC)

Le polycarbonate tient son nom des groupes carbonates de la chaîne principale. On l'appelle polycarbonate du bisphénol A parce qu'il est composé de bisphénol A et de phosgène. Cela commence par la réaction du bisphénol A avec l'hydroxyde de sodium pour obtenir un sel de bisphénol A [80].



Le sel de bisphénol A réagit ensuite avec le phosgène



IV. Polymérisation ionique

C'est une polymérisation qui fait intervenir un mécanisme ionique pour convertir des petites molécules en polymères. C'est une polymérisation qui va servir pour les monomères vinyliques et diéniques (comme la polymérisation radicalaire). Selon la nature de la charge du centre actif, on distingue [81]:

- La polymérisation anionique : la propagation est assurée par un anion,
- La polymérisation cationique : la polymérisation est assurée par un cation

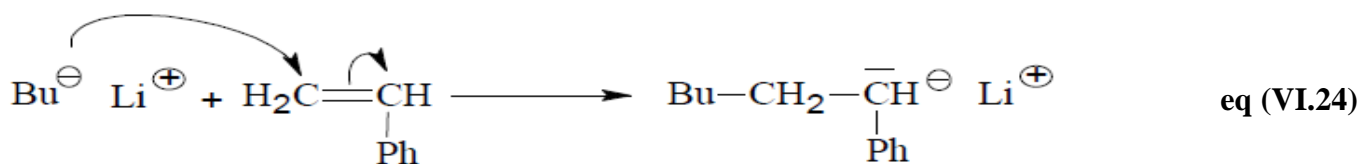
IV.1. Polymérisation anionique

Dans les polymérisations anioniques des monomères vinyliques, le carbon portant la liaison active est polarisé négativement, la croissance se fait par des carbanions. Les amorceurs utilisés dans ce type de polymérisation sont : Bases classiques fortes: NaOH, KOH, les amidures de potassium KNH₂ ou de sodium NaNH₂ et les organométalliques tel que C₄H₉Li (Butyllithium).

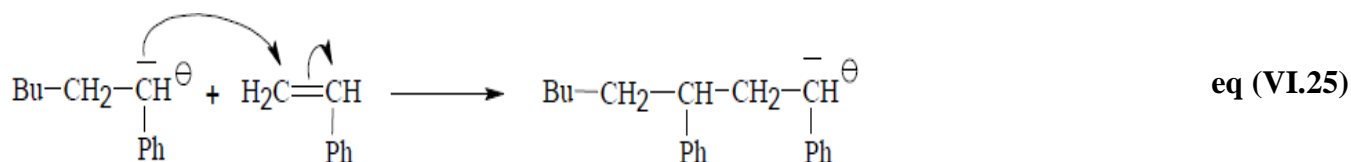
Exemple : polymérisation anionique du styrène

1. Amorçage

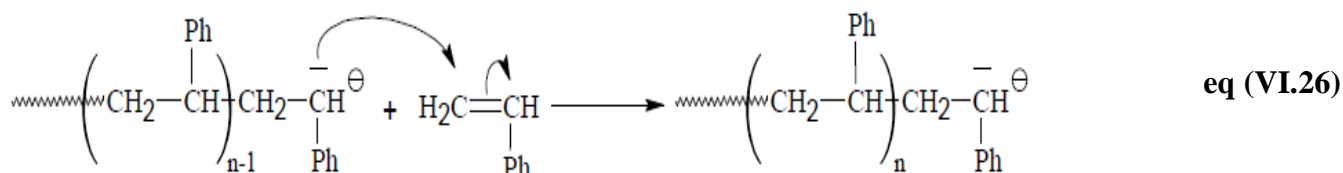
Cette étape permet d'obtenir le centre actif : la charge négative sur le monomère. Cette charge et son contre-ion peuvent se trouver sous la forme d'ions libres.



2. Propagation



etc.



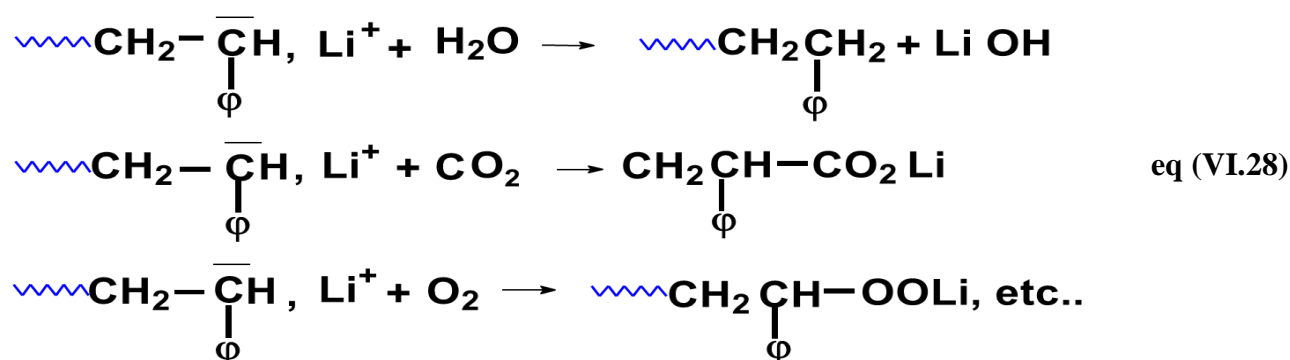
Lorsque ces réactions sont effectuées dans des conditions de grande pureté, dans des solvants aprotiques (cyclohexane, le tétrahydrofurane (THF), dioxane), pour éviter la réaction de transfert d'hydrogène avec le solvant, elles ne présentent pas d'étapes de terminaison, la réaction se poursuit jusqu'à épuisement du monomère.

A part le styrène, il existe beaucoup d'autres monomères qui se polymérisent selon le processus anionique

- l'acrylate de méthyle : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$, l'acrylonitrile : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$,
 - le méthacrylate de méthyle: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$,
 - le cyanoacrylate d'éthyle : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})-\text{COOEt}$, etc...
- eq (VI.27)

1. Réactions de terminaison et de transfert

Les réactions de terminaison peuvent être provoquées par des réactifs électrophiles comme : acides, dérivés halogénés, etc. Si leur concentration est supérieure à celle de l'amorceur, la polymérisation ne peut pas avoir lieu. C'est pourquoi les précautions particulières doivent être prises : absence d'eau, d'oxygène, de gaz carbonique, qui réagissent très rapidement avec les carbanions en les détruisant :



Les polymérisations anioniques doivent être réalisées avec des réactifs soigneusement séchés et purifiés, et en absence d'air (réactions sous vide ou en atmosphère inerte : N_2 , argon).

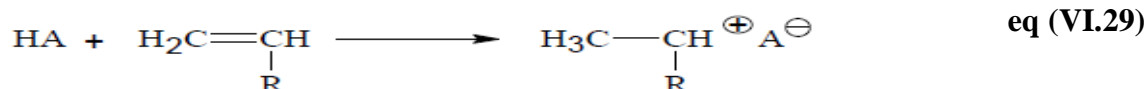
IV.2. Polymérisation cationique

Dans les polymérisations cationiques des monomères vinyliques, le carbon portant la liaison active est polarisé positivement, la croissance se fait par des carbocations. Les amorceurs utilisés dans la polymérisation cationique sont : les acides de Bronsted, les acides forts classiques tels que : HCl , H_2SO_4 , HClO_4 et H_3PO_4 et les acides de Lewis tels que : TiCl_4 , AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 [25] :

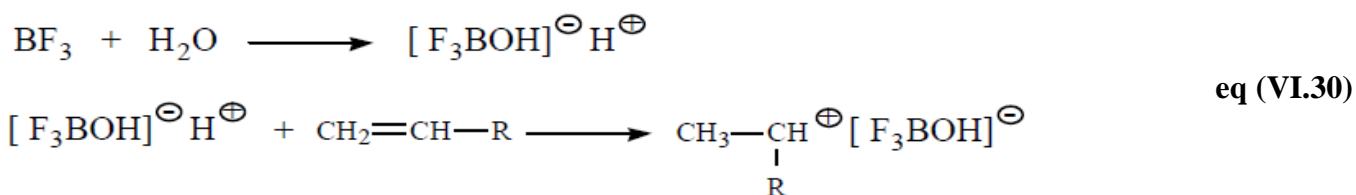
1. Amorçage

Il peut se réaliser de trois façons :

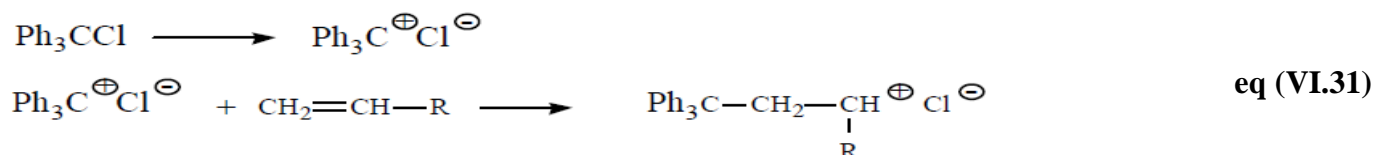
-Acides protoniques :(HCl , H_2SO_4)



-Acide de Lewis (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 ...) en présence d'un cocatalyseur (alcool, eau...)

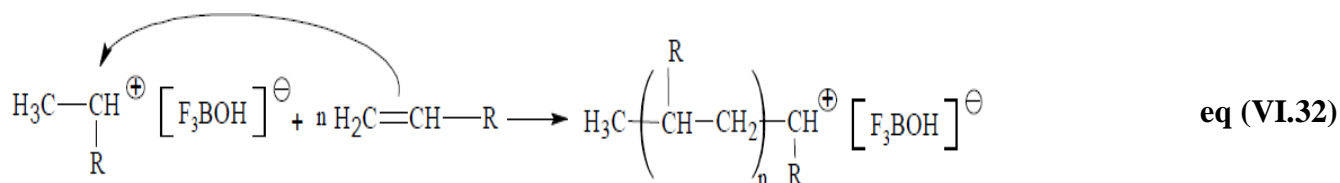


-Substance libérant des carbocations



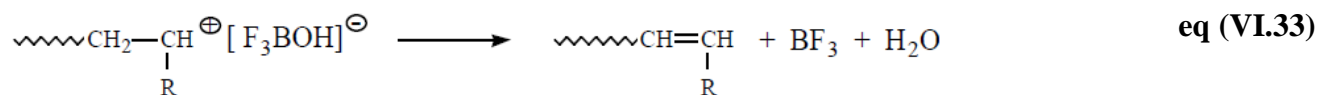
2. Propagation

Elle se fait comme pour les réactions radicalaires ou anioniques, par action d'une molécule de monomère activée sur une autre et formation d'une nouvelle molécule activée.

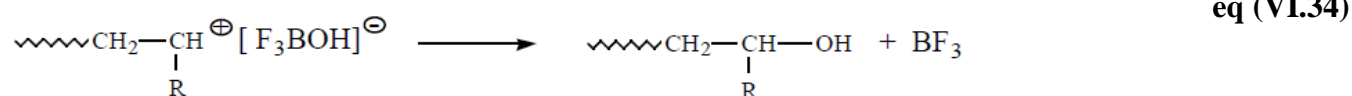


3. Terminaison

Elle se fait par perte d'un proton en α du carbocation



Ou par capture d'un anion



Chapitre VII

Relation structure propriétés des polymères

I. Forces intermoléculaires dans les polymères

Les forces intermoléculaires sont des forces de nature essentiellement électrostatique induisant une attraction ou une répulsion entre des particules chimiques (atomes, molécules ou ions). Ces forces sont en général bien plus faibles que les forces intramoléculaires qui assurent l'association des atomes dans les molécules [91].

II. Classification

Dans ces forces intermoléculaires, on distingue :

- les forces de Van der Waals, de nature électrostatique, qui recouvrent plusieurs types d'interactions :
 - forces dipôle–dipôle ou forces de Keesom (effets d'orientation) ;
 - forces dipôle-induit dipôle ou forces de Debye, (effets d'induction) ;
 - forces instantanées dipôle-induit dipôle-induit ou forces de London (effets de dispersion) ;
 - forces ion–dipôle ;
- les liaisons hydrogène d'intensité plus élevée (voir tableau comparatif ci-dessous) et de nature partiellement covalente ;
- les liaisons halogène.

Intensité relative des forces intramoléculaire et intermoléculaire

Type d'interaction	Energie de dissociation (kcal/mol)
Liaison covalente	400
Liaison hydrogène	12-16
Forces de Keesom	0.5-3
Forces London	< 1

Tableau VII.1. Intensité relative des forces intermoléculaires [92].

Note : les valeurs données sont des ordres de grandeur, la valeur de la force variant d'une molécule à l'autre.

II.1. Forces primaires - liaisons chimiques (> 50 kcal/mol)

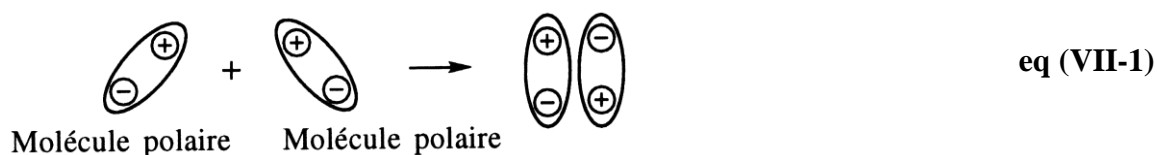
Liaison covalente, liaison ionique, liaison métallique et liaison de coordination
Essentiellement, c'est la liaison covalente qu'on retrouve dans les polymères.

II.2. Forces secondaires - interactions intermoléculaires (< 40 kcal/mol) Les interactions intermoléculaires déterminent la force de cohésion entre les chaînes de polymères et jouent souvent un rôle primordial sur un grand nombre des propriétés de polymères (températures de transition de phase T_g et T_m , miscibilité entre polymères, solubilité, viscosité, etc.) [93].

II.2.1. Force dipolaire

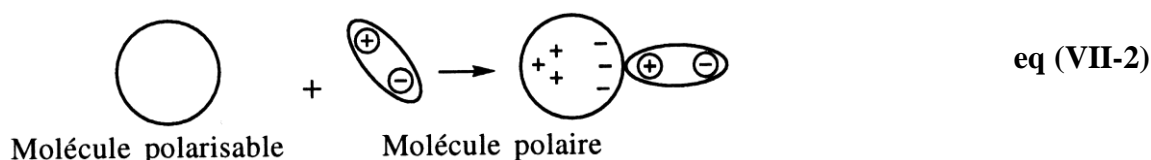
Entre molécules polaires, dépendante de la température ($\propto 1/T$)

Polychlorure de vinyle, polyacrylonitrile, polyesters, polyméthacrylates, etc.



II.2.2. Force inductive (Debye force)

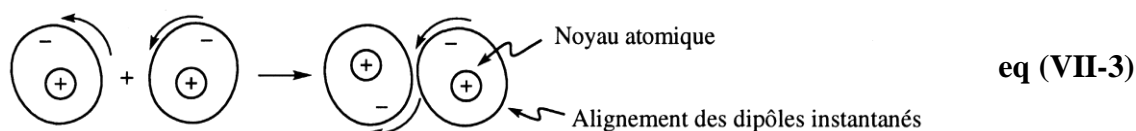
Entre molécules non-polaires et molécules polaires [94].



II.2.3. Force dispersive (London dispersion force)

Entre molécules non-polaires

Polyéthylène, polyisoprène, etc.



Parmi les forces de van der Waals, la force dispersive est importante en absence de forts dipôles, et les énergies d'interactions intermoléculaires sont inversement proportionnelles à la 6^e puissance de la distance qui sépare les molécules (8-40 kJ/mol, et 3 - 5 Å à l'équilibre).

II.2.4. Pont hydrogène: formé entre un atome d'hydrogène dans un donneur du proton (P. ex. - OH, -COOH, -NH₂, -CONH-) et un atome d'oxygène ou d'azote dans un accepteur du proton (P. ex. -CO-, -O-, -OH, -NH₂, -CONH₂), dépendante de la température ($\propto 1/T$)

Exemples: polyalcool de vinyle, polyphénol, polyamides, polyuréthanes, polyurée...etc [95].

III. Architecture moléculaire et propriétés des polymères

III.1. Propriétés mécaniques

En général, les polymères formés à partir de chaînes linéaires non réticulées et flexibles sont souples (à certaines températures) tandis que les polymères très réticulés, formant un réseau tridimensionnel sont plus rigides. Les premiers donnent lieu à des polymères thermoplastiques, les seconds à des polymères thermodurcissables.

III.2. Propriétés physiques

La température de fusion T_f et la température de transition vitreuse T_g sont modifiées par l'architecture moléculaire. De façon intuitive, on comprend par exemple que la densité diminue avec la ramification des molécules en augmentant l'espace entre les chaînes principales. Ainsi le PE linéaire non ramifié présente une haute densité et donc un point de fusion 20°C plus élevé que le PE ramifié basse densité [96].

La structure primaire est l'enchaînement covalent des motifs monomères. La tacticité concerne que les molécules asymétriques; il s'agit de molécules de même formule chimique dont l'arrangement des radicaux monovalent le long du squelette de la molécule est différent d'une chaîne à l'autre.

Prenons le cas de l'éthylène et du PE sur lequel on a greffé un radical R à la place d'un atome d'hydrogène. R peut être un atome de Cl, F ou un groupe CH₃ ou C₆H₅.

Le groupement R rend le monomère asymétrique ; Il y a plusieurs façons de le lier sur le squelette de la chaîne $[-CH_2-CH_2-]_n$:

a. les radicaux R sont tous du même côté du plan : on a un polymère linéaire isotactique.

b. les radicaux R sont situés alternativement de part et d'autre du plan : le polymère est linéaire syndiotactique. exemple le PVC Syndiotactique.

c. les radicaux R sont fixés au hasard, de façon aléatoire : le polymère est linéaire atactique

L'existence de plusieurs formes stéréo isométrique va entraîner des propriétés physiques complètement différentes entre les stéréos isomères [96].

Les Conséquences de la structure primaire sur les propriétés des polymères sont :

- l'encombrement des groupes R gouverne la mobilité des chaînes moléculaires, son influence est importante sur les propriétés thermomécaniques.
- Les molécules régulières peuvent se ranger côte à côte pour former des structures cristallines : augmentation de température de fusion.
- les molécules atactiques donnent des matériaux amorphes et peu denses.

IV. Effet de la température sur l'état structural

IV.1. Introduction.

Pour une molécule de constitution définie, la configuration est l'arrangement spatial de ses atomes, sans considérer les dispositions qui ne se différencient que par des rotations autour d'une liaison simple. On ne peut passer d'un isomère à l'autre, car cela nécessiterait une trop grande énergie à température ambiante pour rompre la double liaison C=C. Cependant, à haute température, cette liaison se rompt.

Les conformations d'une molécule de configuration définie correspondent aux différentes dispositions spatiales de ses atomes qui ne se différencient que par une ou plusieurs rotations autour d'une ou de plusieurs liaisons simples. L'architecture des molécules n'est pas rigide: les atomes ou les groupes qui les composent peuvent être soumis à des mouvements de rotation, et ainsi changer de conformation.

On conclut alors que l'effet de la température apparaît dans la conformation et la configuration du polymère. Pour un composé donné, à température ambiante, l'agitation thermique est suffisante pour passer d'un conformère à l'autre (il n'y a pas de rupture de

liaison ici), la barrière énergétique correspondante étant faible, généralement entre 5 et 50kJ/mol (kilojoules par mole) [96].

Lorsque la température augmente, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente leur mobilité : les rotations autour des liaisons C-C du squelette des chaînes sont plus aisées (changements de conformations). Le nombre de liaisons de faible intensité, Van der Waals, diminue quand la température augmente ce qui libère les mouvements moléculaires.

IV.2. Effet de la température sur la température de transition vitreuse d'un matériau Tg.

Nous considérerons que la température de transition vitreuse d'un matériau Tg, est la température en-dessous de laquelle les molécules ont une faible mobilité relative ou autrement dit, à la plus grande modification de la capacité de déformation.

La température Tg est habituellement utilisée pour les phases totalement ou partiellement amorphes telles que les verres et les plastiques. Les polymères thermoplastiques (non-réticulés) sont complexes car, en plus de posséder une température de fusion, Tf, au-dessus de laquelle leur structure cristalline disparaît, de tels plastiques ont une seconde température, plus basse, Tg en-dessous de laquelle ils deviennent rigides et cassants, et peuvent fissurer ou se briser en éclats.

Au-dessus de Tg, les liaisons secondaires (Van der Waals) non-covalentes entre les chaînes des polymères deviennent faibles en comparaison de l'agitation thermique et le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement sans rupture. Ce comportement est l'une des propriétés qui rendent la plupart des plastiques si utiles. Un tel comportement n'existe pas pour les plastiques thermodurcissables réticulés qui, une fois fabriqués, le sont de manière irréversible et se briseront en éclats plutôt que se déformer, sans jamais redevenir plastiques ni fondre en étant chauffés [95].

Et là on cite trois états.

a) État vitreux : $T < T_g$

Dans une phase cristalline, les molécules sont rangées et alignées. Elles n'ont en revanche aucun ordre dans une phase vitreuse : elles forment des pelotes enchevêtrées. La mobilité des molécules de la phase vitreuse est d'autant plus faible que la température est basse. Ce qui confère à tous les polymères en général une bonne rigidité, une bonne résistance mécanique, et une faible capacité de déformation.

b) État caoutchouteuse : $T_g < T < T_f$ ou T_d

Il est dû à la phase amorphe qui existe dans la quasi totalité des polymères. Il démarre généralement aux alentours de la température de transition vitreuse T_g et il est limité supérieurement par la température de fusion des zones cristallines si elles existent ou par la température de décomposition thermique T_d .

Dans cet état la phase cristalline n'évolue pas et sa structure reste identique à ce qu'elle était à $T < T_g$. La phase amorphe subit des changements : l'activation thermique provoque un déplacement des molécules, une rupture des liaisons de faibles énergies entre les molécules et une augmentation du volume du polymère. Il en résulte une grande facilité de mouvement des molécules. Ce qui favorise le phénomène de la cristallisation froide [90].

c) État fluide : $T_f < T < T_d$

Cet état ne concerne que les thermoplastiques. La phase cristalline n'existe plus car à $T > T_f$, il n'y a plus qu'une phase amorphe. Toutes les molécules (celles provenant de la phase amorphe et celle provenant de la phase cristalline) forment des pelotes. Les nœuds d'enchevêtrement disparaissent par reptation, le matériau s'écoule comme un fluide. Le polymère est malléable : peu de résistance mécanique, peu rigide...

La température de transition vitreuse d'un matériau T_g est influencée par:

- 1) la Structure à l'échelle moléculaire car pour les polymères à squelette aliphatique, la température de transition vitreuse d'un matériau T_g augmente avec l'augmentation des liaisons de faible énergie quand la polarité augmente et l'encombrement des groupes latéraux avec la gêne stérique des groupements latéraux. Pour les polymères à squelette aromatique, T_g augmente avec la rigidité de la chaîne.
- 2) Structure à l'échelle macromoléculaire :
 - influence de la masse molaire pour les polymères linéaires.

- influence de la densité de réticulation pour les polymères tridimensionnels.
- copolymérisation $T_gA < T_gAB < T_gB$
- plastification : augmentation du volume libre.

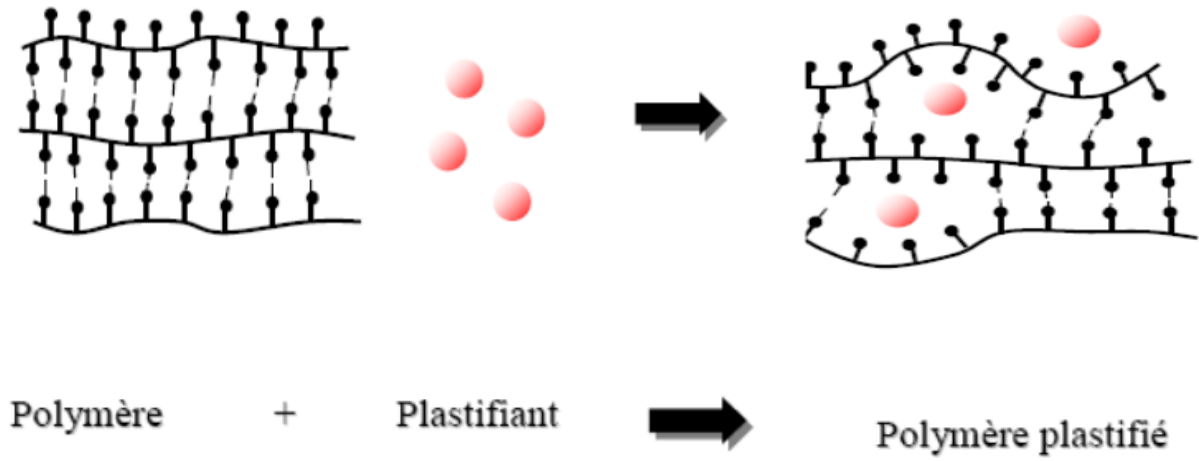


Figure VII.1. Plastification des polymères [96].

Chapitre VIII

Fabrication et transformation des polymères

Introduction

Les techniques de transformation des plastiques dépendent de la nature des polymères et de la destination des produits finis. Quelques méthodes sont régulièrement utilisées pour la fabrication des pièces et des objets en polymère. Les principaux procédés de fabrication industrielle sont : l'extrusion, l'extrusion soufflage, l'injection, l'injection soufflage, le thermoformage, le calandrage, le rotomoulage, l'expansion moulage [115].

I. Moulage par extrusion

I.1. Extrusion

L'extrusion est une technique de fabrication en continu. Elle consiste à transporter, fondre, malaxer, plastifier, comprimer la matière thermoplastique dans une extrudeuse à l'aide d'une vis de plastification. Ensuite la matière plastifiée passe sous pression au travers de la filière pour donner la forme du profilé.

La matière chaude subit alors des opérations diverses visant à lui donner son aspect et sa forme définitive: soufflage (films, corps creux) ou conformation (tubes profilés), ou encore calandrage (feuilles plastiques, enduction). La matière est ensuite refroidie et figée dans sa forme définitive, soit dans l'air (gaine) soit dans l'eau (joncs, tubes, plaques, profilés, câbles), soit encore sur des cylindres refroidis (cas du film à plat et de l'enduction).

Toutes les matières thermoplastiques peuvent être extrudées.

Une extrudeuse (schéma 3), est essentiellement constituée d'un fourreau cylindrique en acier de haute résistance dans lequel vient tourner une vis entraînée en rotation par un moto-variateur. Cet ensemble vis fourreau est thermo-régulé par un ensemble de résistances électriques ou par circulation de fluide. La matière est introduite dans la trémie qui s'ouvre sur le fourreau à l'entrée de la vis et celle-ci la pousse de façon continue jusqu'à la filière [116].

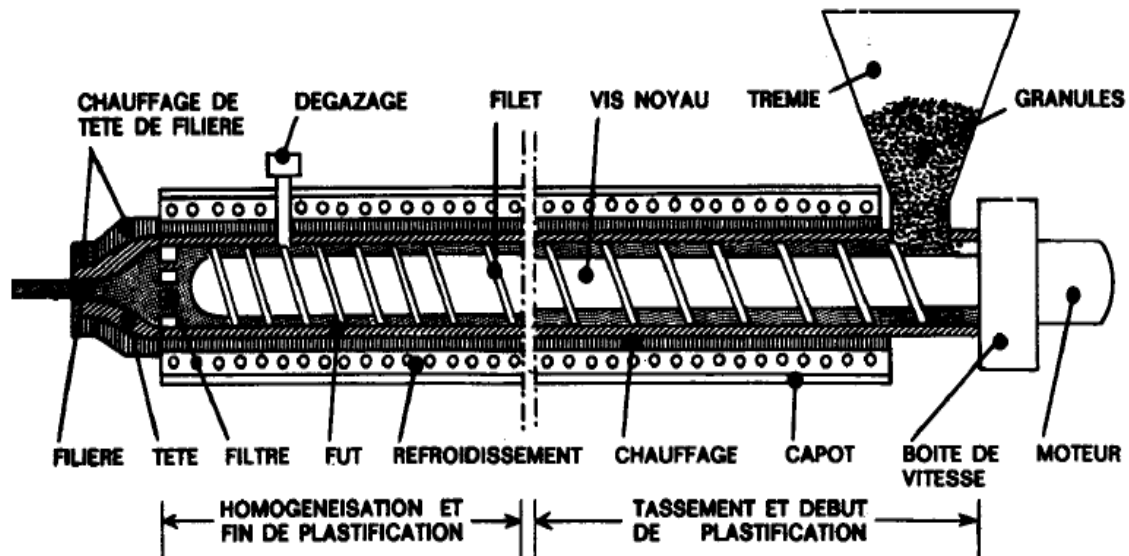


Figure VIII.1. Une extrudeuse à une vis [116].

I.1.1. Dégazage

Très souvent, et surtout dans le cas des extrudeuses multi-vis, le corps possède à la moitié de sa longueur, un orifice par lequel peut se dégazer l'air occlus entre les granulés ou entre les particules des mélanges en poudre. Cet air se trouve en effet libéré au début de la fusion du matériau plastique. Cet orifice est quelque fois relié à une pompe à vide, pour accélérer l'extraction de l'air occlus dans le corps d'extrudeuse.

PVC	(HCl)	« dégradation »
ABS	(H ₂ O)	« Humidité »

I.1.2. Vis : Le rôle d'une vis est :

- Transporter la matière plastique de la trémie d'alimentation vers la filière ;
- D'opérer son homogénéisation par friction contre le cylindre du corps, en même temps que sa fluidification, par élévation de température ;
- De transmettre une compression à toute la matière. C'est en quelque sorte le travail d'un laminoir et d'une presse à compression. (schéma 4-a).

La première partie de la vis (premiers tiers) fera progresser la matière sans modification sensible des caractéristiques physiques ;

La partie centrale (deuxième tiers) amorcera le changement d'état physique par chauffage : passage de l'état solide à l'état fondu ;

La partie finale (troisième tiers) procédera au pompage de la matière à l'état fondu, en accentuant la pression sous l'effet de la diminution de la profondeur.

On appelle « taux de compression » le quotient de la section utile à l'entrée de la vis à la section utile à la sortie. Il se calcule en mesurant les volumes entre le premier filet et le dernier filet de la vis. Le taux de compression doit être différent suivant la nature et la forme physique des produits.

La compression peut être obtenue :

- Soit par augmentation progressive du rayon du noyau (vis à pas constant et noyau conique).
 - Soit par diminution de la largeur du canal (vis à pas dégressif et noyau constant).
 - Soit par la combinaison des deux à la fois (vis à pas dégressif et noyau conique).
- (schéma IV.2)

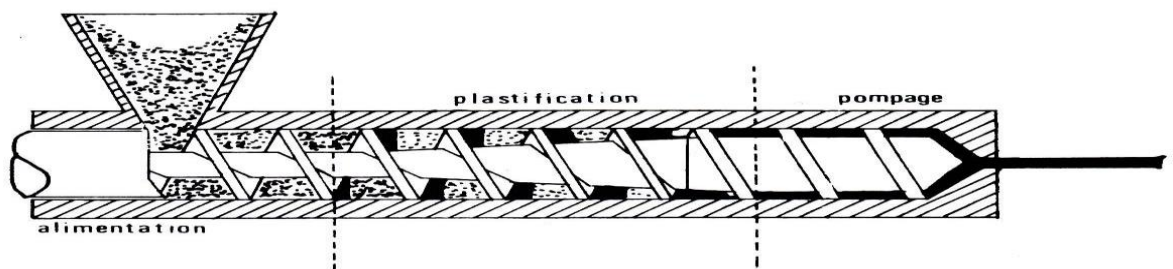


Figure VIII.2. Une vis d'une extrudeuse [116].

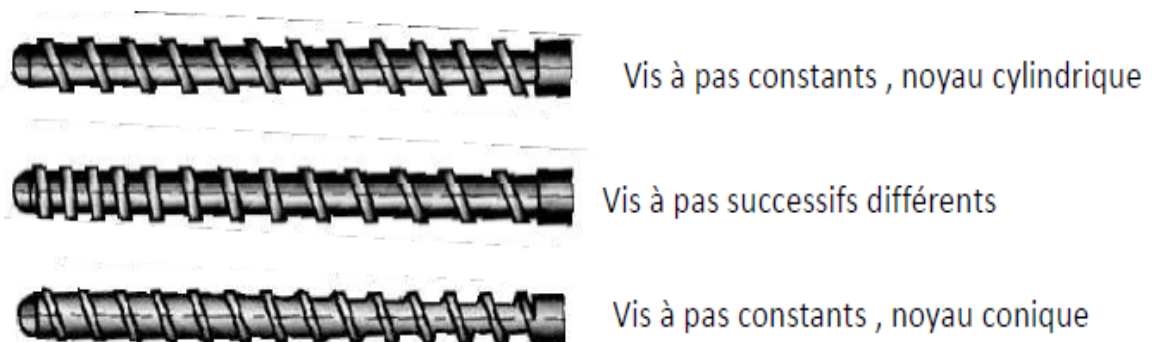


Figure VIII.3. La forme de la vis [116].

I.1.3. Chauffage

Il est évident, que tous les thermoplastiques doivent avoir une température optimale d'extrusion. Si la matière se trouve au dessous de cette température, le produit fini n'est pas homogène, si elle est bien au dessus, le thermoplastique est surchauffé, et il risque de se dégrader de plus, l'extrudât devient trop fluide [117].

I.1.4. Tête et filières

On distingue deux sortes de têtes dépendant de la forme du profilé (voir schéma 6) :

- Tête droite, laissant sortir le profile dans le prolongement de la vis ;
- Tête d'équerre, dont le but est d'orienter le flux de matière plastique fondue perpendiculairement à l'axe de la vis (plan horizontal ou vertical).

Têtes et filières seront étudiées dans les chapitres qui suivent, relatifs aus diverses variantes de l'extrusion, c'est-à-dire :

-Extrusion de tubes et profilés
-Extrusion de plaques et films
-Extrusion de monofilaments
-Extrusion de granulation

} têtes droites

-Extrusion-soufflage de corps creux (verticalement)
-Extrusion-grainage et câbles électriques (horizontalement)
-Extrusion-soufflage des gaines (verticalement)

} têtes d'équerre

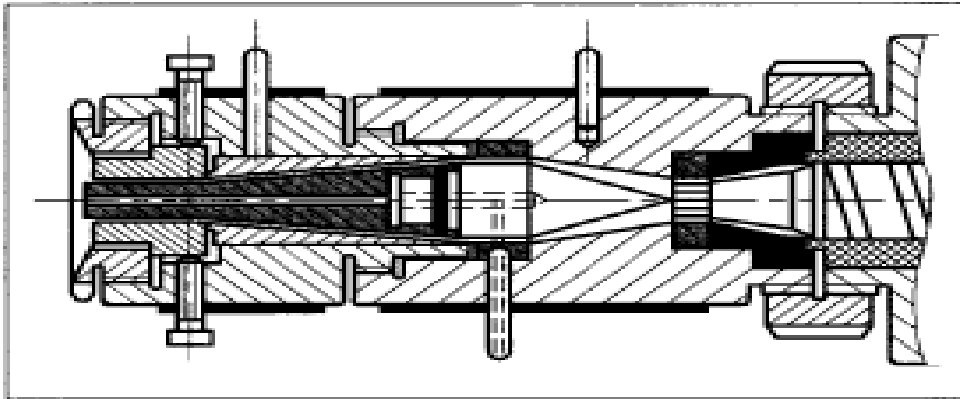


Figure VIII.4.a. Tête droite équipée d'une filière pour tubes [117].

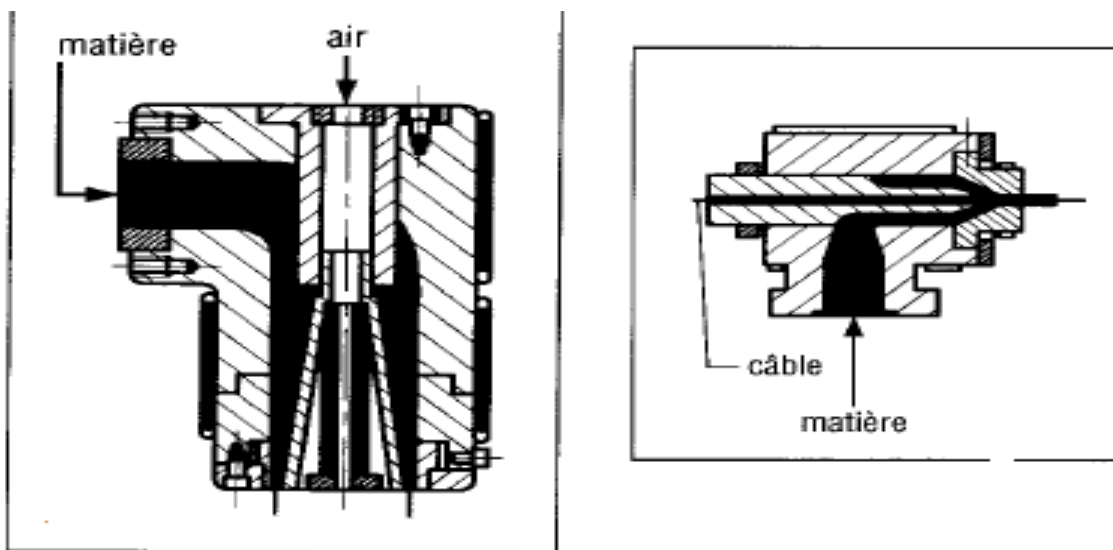


Figure VIII.4.-b : Tête d'équerre pour gaine soufflée . Figure V.III.4.c. Tête d'équerre pour gaine de câbles.

Figure VIII.4. Types de têtes [117].

I.1.5. Extrudeuse multivis

L'extrudeuse décrite précédemment convient parfaitement pour la transformation des matières plastiques, déjà prégélifiées, se présentant sous forme de granulés ou de lentilles. Pour la mise en œuvre de mélange se présentant sous forme pulvérulente (cas des « dry-mix en poly (chlorure de vinyle) », o, préfère utiliser les extrudeuses à double vis. Ce type d'extrudeuses permet un malaxage beaucoup plus efficace. Ce qui est nécessaire si l'on a affaire à un mélange prégélifié. (schéma 6).

Les deux vis peuvent tourner vers l'extérieur ou vers l'intérieur, dans le même sens ou dans le sens contraire

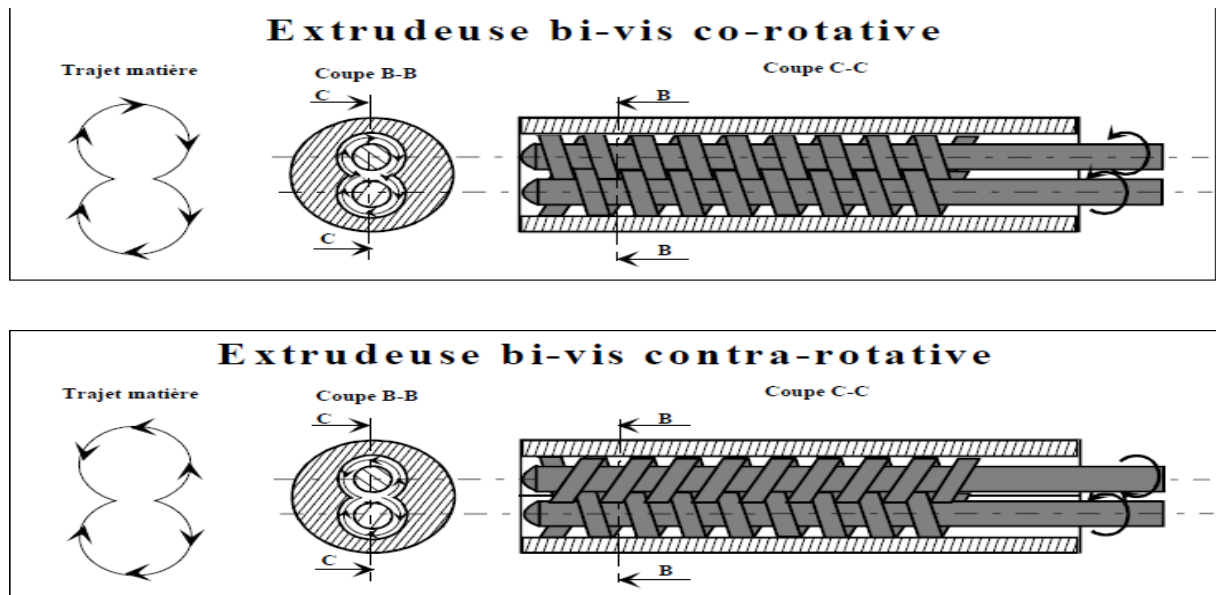


Figure VIII.5. Double vis [118].

I.2.3. Les avantages de l'extrusion bivis

Au fil du temps, la technologie d'extrusion bivis est devenue incontournable dans plusieurs industries car elle offre de nombreux avantages par rapport à l'extrusion monovis.

- **Meilleure maîtrise** de la capacité production et de la qualité des produits finis
- **Productivité améliorée** grâce aux démarrages, arrêts et changements de produits plus rapides, et à une automatisation avancée
- **Plus grande flexibilité** avec la capacité de transformer une large gamme de matières premières
- **Des retombées environnementales plus marquées** grâce aux économies d'eau et d'énergie, à de meilleurs rendements
- **Simplicité et facilité d'entretien et de nettoyage** [119].

I.2.4. Les inconvénients de l'extrusion

- Des tolérances élevées sont difficiles à maintenir ;
- Des vis différentes sont nécessaires pour chaque type de plastique.

I.2.5. Matériaux : Les principales matières thermoplastiques [119].

PVC souple : poly chlorure de vinyle plastifié

Génie des polymères

PVC rigide : poly chlorure de vinyle non plastifié

PVC-C : poly chlorure de vinyle surchloré (rigide)

Cop CV/CV² : copolymère chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène à 80% de CV².

Cop CV/AV : copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle à 5% d'AV.

PS : polystyrène

SB : copolymère styrène/butadiène

SAN : copolymère styrène/acrylonitrile

ABS : copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène

ASA : copolymère SAN-ester acrylique

PMMA : poly méthacrylate de méthyle

PEBD : poly éthylène à basse densité

PEHD : poly éthylène à haute densité

PP: poly propylène

PB: poly butène

CA : acétate de cellulose

CAB : acéto-butyrates de cellulose

CP : propionate de cellulose

PA : polyamides

PTFCE : polytrifluorochloroéthylène

FEP : copolymère tétrafluoréthylène/ perfluoropropène

PVDF : polyfluorure *de* vinylidène

ETFCE : copolymère éthylène/trifluorochloroéthylène

PETP : polytéréphtalate d'éthylène

PBTP : polytéréphtalate de butylène

PC : polycarbonates

PPO : polyphénylène-oxyde

II. Extrusion de profilés

I.1. Généralités

Les profilés obtenus par extrusion de matière des thermoplastiques pouvant être cylindriques pleins (jonc, barres) cylindriques creux (tuyaux, tubes) ou affecter des formes variées (lanières, mains courantes d'escalier, plinthes électriques, profilés pour fenêtres, etc...) [120].

II.2. Matériels

Une installation d'extrusion de profilés comprend : (voir schéma)

- L'extrudeuse;
- L'ensemble tête droite-filière;
- Le Système de refroidissement, avec calibrage éventuel;
- Le système de tirage (chenille ou convoyeur à tapis).

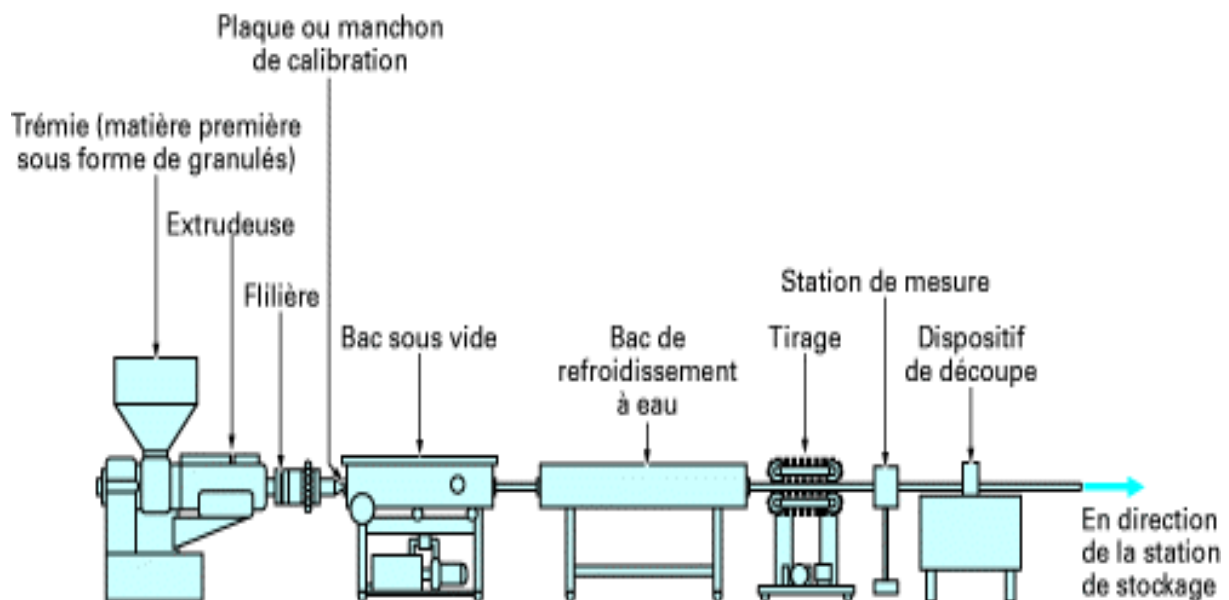


Figure VIII.6. Installation d'extrudeuse de profilés [120].

II.3. Extrudeuse

Extrudeuse monovis granulés

Extrudeuse double- vis poudre

II.4. Filière

La fonction d'une filière d'extrusion est de donner une forme à la masse fondue amenée par la vis dans une section droite déterminée [121].

II.4.1. Tuyaux et tubes

A l'extrémité de l'extrudeuse, après la grille, se trouvent un mandrin supporté par des ailettes fixées par une couronne dans le cylindre, et une filière annulaire réglable. La position parallèle terminale du mandrin constitue, avec la filière annulaire extérieure, l'anneau de la filière, qui doit conférer au produit extrudé une forme aux dimensions déterminées.

La section d'écoulement après le passage du porte poinçon, doit diminuer d'une façon constante jusqu'à la sortie de la filière, ceci est indispensable pour assurer la contre pression nécessaire à la soudure du flux plastique [121].

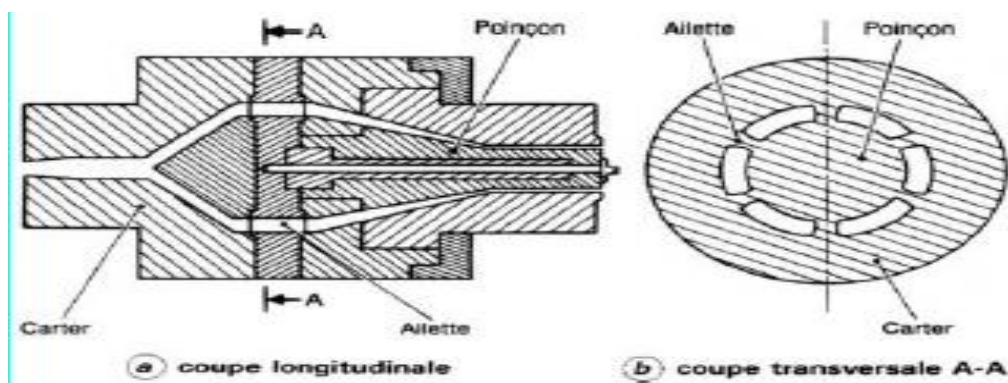


Figure VIII.7. Filière pour tubes [121].

II.4.2. Profilés

Les filières pour l'extrusion des profilés ouverts sont en général de conception semblable à celle des filières pour tubes.

Pour les profilés complexes, la filière est composée de plaques de forme indéfinies changeant leur forme par approximation au profilé désiré [122].

II.5. Refroidissement

Lorsqu'un profilé sort de la filière, il est encore dans un état visqueux et il faut le refroidir continuellement tout en le maintenant dans la forme et les dimensions requises. Ceci est obtenu par passage dans un calibre [122].

II.5.1. Calibrage des tubes

Il existe deux systèmes de calibrage pour tube

- **Calibrage sous pression**

- Le tube dont une extrémité est fermée, passe à travers le calibre et il est continuellement dilaté par une pression venant du mandrin. Donc la surface externe du tube est en contact avec la surface interne du calibre.

- **Calibrage sous vide**

Le système est identique, mais c'est le vide qui assure le contact nécessaire de glissement. Ce système est appliqué aussi au calibrage des profilés creux.

II.5.2. Calibrage des profilés : il existe deux systèmes de calibrage pour profilés.

- **profilés creux** : calibrage sous vide (tubes)

- **profilés ouverts** : l'eau utilisée comme agent direct pour le refroidissement, elle est introduite entre le profilé et la première partie du calibre. Dans la deuxième partie, le vide est appliqué [123].

II.6. Tirage

Les unités de tirage doivent tirer le profilé extrudé à l'état solide avec une force suffisante et une régularité absolue, pour cela, on sert de tireuses à chenilles [123].

II.7. Réception de profilé

Les profilés et tubes souples peuvent être bobinés sur un tambour. Pour les tubes et profilés rigides, un mécanisme de découpe est nécessaire [123].

II.8. Matériaux

Les matériaux les plus couramment utilisés dans le monde de transformation sont les suivants :

1. **PVC souple** : polymère, plastifiant, stabilisant, lubrifiant, charges et pigments.

Application :

- Tuyaux (d'arrosage, gaz);
- Tubes à usage médical (transfusion sanguine) ;
- Gaines isolantes.

2. **PVC rigide** : sans plastifiant

Application

- Tubes pour adduction et évacuation d'eau, descente d'eau;
- Gouttières, gaines électriques;
- Tubes de chaînage;
- Profilés (menuiserie plastique) [124].

3. Polyoléfines

3.1. Polyéthylène basse densité (PEBD)

Application : tubes électriques.

3-2. polyéthylène haute densité (PEHD)

Application : produit plus rigide.

3-3. polypropylène (PP)

Application : tubes, produits orientés.

3-4. polybutène (PB)

Application : tuyaux (chauffage par le sol).

4. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Application : tubes transparents, pièces techniques (usinage).

5. Résines fluore :

Application : tuyauteries alimentaires.

III. Extrusion de plaques, feuilles et films

III.1. Généralités

Sont désignés sous le nom de plaques, les profilés plats extrudés dont l'épaisseur varie entre 0.8-20 mm (largeur > 30 mm).

Les feuilles ont une épaisseur comprise entre 0.2 et 0.8 mm quand aux films, ce sont des feuilles minces ne dépassant pas 0.2 mm (200 m), leur épaisseur la plus courante se situe entre 50 et 100 m [50].

III.2. Matériel

Tout ces produits plats sont obtenus par extrusion en tête droite, sur une filière plate pouvant atteindre jusqu'à 3 m 50 de largeur, de matériaux thermoplastiques.

III.3. Extrudeuse

- On emploie des extrudeuses monovis pour les granulés;
- On emploie des extrudeuses double-vis pour les poudre

Avec une telle technique la mise en œuvre du dégazage est indispensable, d'autant plus que certaines matières émettent au cours de la gélification, des composants volatils.

Avant son entrée dans la tête, la matière est généralement filtrée par un échangeur de filtre (sans l'arrêt de la machine) [110].

III.4. Tête et filière

La filière plate, dont le canal de distribution facilite l'écoulement de la matière plastique en largeur, est munie d'un dispositif de refoulement qui augmente la résistance à l'écoulement au centre de la filière. Ces filières sont faites en deux pièces munies de lèvres interchangeables pour permettre l'obtention de différentes épaisseurs [113].

Schéma d'une filière plate

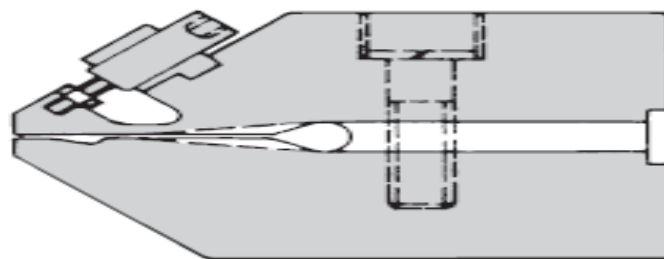


Figure VIII.8. Géométrie simplifiée d'une filière plate [113].

III.5. Réception

La calandre est constituée d'un bâti rigide supportant des cylindres de lissage et de refroidissement (en général 3); l'entrefer de travail définissant l'épaisseur de la feuille est réglé par une vis.

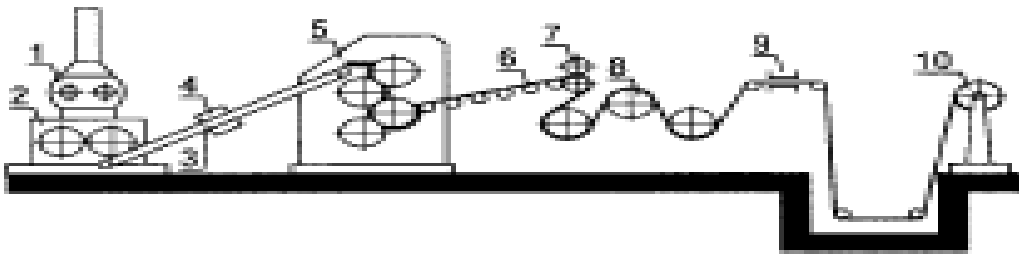


Figure VIII.9. Réception sur calandre [111].

1. Malaxeur interne, 2. Mélangeurs à cylindres, 3. Transporteur, 4. Séparateur magnétique, 5. Calandre en « Z », 6. Transporteur, 7. Cylindres graveurs, 8. Tambours de refroidissement, 9. Dispositif de cisailage des bords, 10. Enrouleur

III.6. Tirage, découpe et enroulement

III.6.1. Plaques

Après la calandre, la bande plastique passe sur une table à rouleau assurant un refroidissement complémentaire à l'air ambiant.

- Un dispositif de tirage à deux cylindres sert au transport de la bande depuis la calandre de lissage;
- Les dispositifs de découpe longitudinale (bords) et transversale (longueur);
- Un dispositif de réception consiste à transporter et empiler des plaques [111].

III.6.2. Feuilles

Idem, en plus d'un dispositif d'enroulement permettant le bobinage sur un mandrin-support.

III.6.3. Films

Idem, en plus d'un dispositif d'enroulement [113].

III.6.4. Matériaux

1. **PVC rigide** : contre-porte réfrigérateur, paillasse de laboratoire, revêtement, bardage.
2. **PVC souple** : portes mobiles.
3. **Copolymère chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène (CV/CV²)** :

Application : emballage de denrées alimentaires (résistance aux bactéries, champignons, moisissures, vapeur d'eau).

4. Copolymère styrène-butadiène « SB » copolymère styrène-acrylonitrile « SAN » :

Emballage de produits laitiers.

- PS/PE/PS : emballage margarines.
- PS : pot de yaourts.
- PVC/PS : beurre.
- SAN : fromage blanc, crèmes, assiettes jetables
- PVDC/PS : lait.

5. PMMA :

Application : vitrage, écrans de protection des machines.

6. PP :

Pâtisseries, chips, gâteaux salés, il remplace de plus la cellophane.

7. PA : Doublage avec le PEBD

Application : emballage de viande, fromage.

8. PETP : Emballage stérilisable;

- Emballage anti-corrosion;
- Rubans adhésifs.

IV. Extrusion soufflage de gaines

IV.1. Généralités

A coté du film plat fabriqué par extrusion en filière plate, il existe le film tubulaire appelé aussi « gaine » qui sera soudé transversalement pour confection de sachets et sacs servant à l'emballage, en grand diamètre, la gaine peut être coupée longitudinalement pour donner des films plats (jusqu'à 8m de largeur) qui sont appréciés dans le domaine agricole (dans les réserves d'eau) [99].

IV.2. Matériaux

L'extrudeuse monovis est équipée d'une tête d'équerre munie d'une filière annulaire donnant à la sortie un tuyau de diamètre relativement grand, pour une faible épaisseur.

Le poinçon est traversé par une canalisation à travers laquelle on introduit une certaine quantité d'air gonflant le tube en une énorme bulle cylindrique. Cette bulle, après refroidissement est pincée entre deux cylindres à une certaine distance de la filière, le film plat ainsi obtenu est réceptionné en bobines pour enroulement sur des mandrins [99].

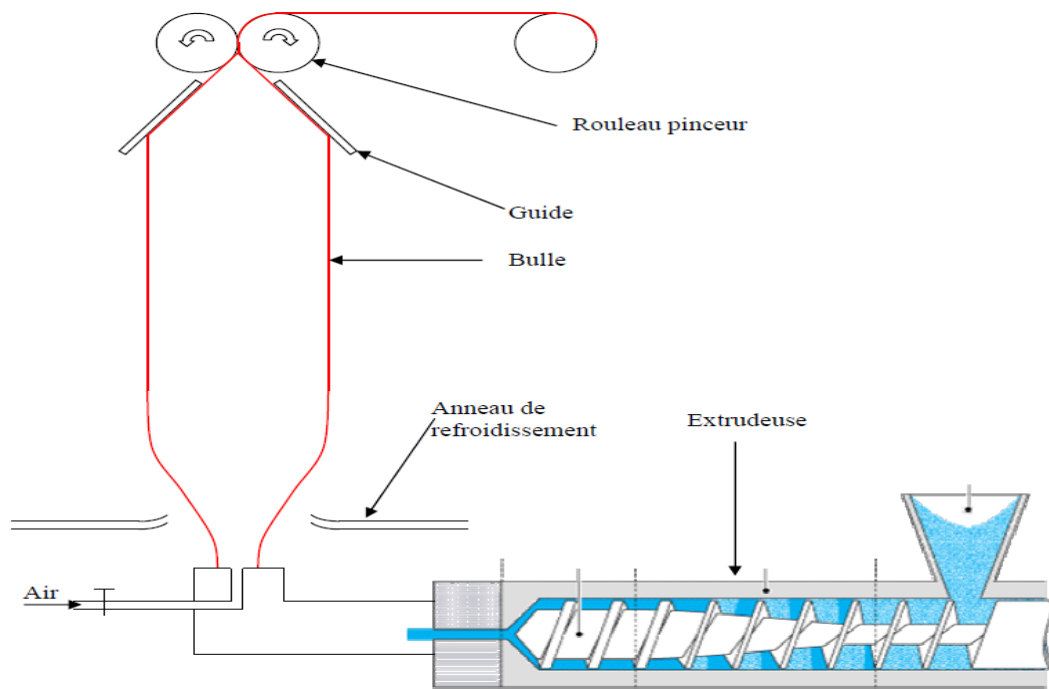


Figure VIII.10. Extrudeuse soufflage de gaines [99].

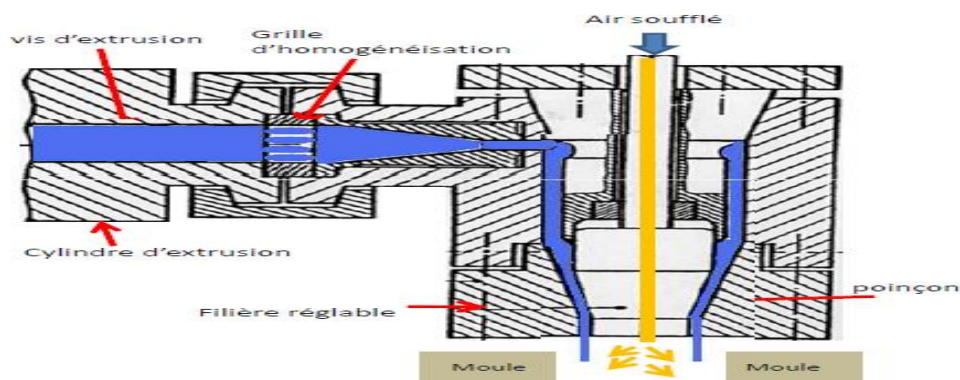


Figure V.III.11. Tête de soufflage [100].

IV.3. Refroidissement

Présente une importance capitale sur la qualité et la vitesse de production du film, le parcours de refroidissement est la distance séparant la filière des cylindres pinceurs [101].

N.B : installation modernes : compléter avec un système de refroidissement à l'intérieur avec arrivée et sortie d'air (entrée par le poinçon et sortie par la partie supérieure de la bulle à travers le poinçon).

IV.4. Tirage

Après refroidissement, la gaine est pincée entre deux cylindres, qui assurent en même temps le tirage du film.

IV.5. Enroulement

Le film double obtenu, glisse sur une série de rouleaux d'acier et arrive à l'enrouleur [101].

IV.6. Traitement de surface

L'accrochage des encres se fait mal sur le PEBD, vu le caractère paraffinique de ce matériau, pour y remédier, on fait subir à la gaine un traitement superficiel électrique qui a pour but d'améliorer le pouvoir adhérent de la surface;

La gaine passe entre un rouleau recouvert d'une matière diélectrique et une électrode alimentée par un générateur, d'où la création sur le film d'une force de tension de surface permettant d'adhésion des encres [102].

IV.7. L'impression (décoration des gaines)

L'utilisation d'un cliché, constitué par une plaque (graphisme), est reproduite sous forme de reliefs et de creux. Un cylindre recouvert d'encre roule sur la plaque et dépose l'encre dans les reliefs. La surface à imprimer vient s'encrer sur le cliché;

Cliché en :

- Matériau mou (Flexographie) ; une couleur;
- Matériau métallique (Héliographie); plusieurs couleurs en plus de la précision;
- off-set (Typographie), cliché n'est pas en contact direct [103].

IV.8. Gaine en PEBD

IV.8.1. Caractéristiques de la matière

Solide, translucide, opaque (forte épaisseur), toucher paraffinique, souple, inodore, non toxique, densité= 0.92, IF= 0.2-200

IV.8.2. Équipement

- Profil de température : 150-200°C (filière).
- Taux de gonflage « TG » : $D/d= 1-3$.
- Tête de soufflage : peut être rotative, pour la répartition des tolérances d'une manière uniforme sur toute la gaine, ce qui permet un enroulement ultérieur uniforme [104].

IV.8.3. Soudure et découpe

La soudure est effectuée par électrode chauffante travaillant sur un rouleau en caoutchouc de contre partie, actuellement, on atteint 250 cycles/min [105].

Application

- Film d'emballage : IF= 2-6.

Des additifs peuvent être ajoutés :

- -Agents glissants (mise en œuvre);
- -Agents anti-bloquants (ouverture des gaines);
- -Agents anti-électrostatiques (électricité);
- -Sacs de grande contenance : $IF < 0.5$ donc résistance à la fissuration, épaisseur : 0.1mm;
- -Film à usage agricole : IF= 0.5;
- - Serres (PEBD+ Anti UV) épaisseur : 0.15-0.20 mm;
- -Film noir de paillage épaisseur 0.05 mm;
- -Film rétractable : (Température du four=200°C);

- -Film sacs cabas, sacs poubelles: IF=0.5-2, épaisseur : 0.05-0.08 mm [106].

IV.9. Gaines en PEHD

IV.9.1. Caractéristiques

Blanc, moins translucide et plus rigide que le PEBD, densité= 0.96.

Application

Film « simili-papier » (pliabilité, surface mate, imperméabilité, soudabilité, résistance à la déchirure à l'humidité) [106].

IV.9.2. Comparaison avec le PEBD

sac	Epaisseur (μm)	Charge (Kg)	Chute (cm)
PEHD	25	10	80
PEBD	45	10	50

Tableau VIII.1. Comparaison avec le PEBD [106].

IV.9.3. Equipement

Pour les gaines larges (400-1600 mm à plat), on préfère utiliser un dispositif d'extrusion avec un tirage de haut en bas [113].

IV.9.10. Autres matériaux

PP :

On applique l'extrusion –gonflage vers le bas, avec le refroidissement dans un bain d'eau, ce qui donne une excellente transparence au film.

Application : sacs tissés (gaines découpées en fines bandelettes qui, après étirage, sont transformées en fibres et monofilaments (tissage) ;

PVC (rigide) :

Système semblable à celui d'une filière à tête droite (pour éviter la stagnation de la matière fondue qui peut provoquer la dégradation), (extrusion horizontale).

Application : Emballage des produits alimentaires (margarines, fromages) [103].

V. Extrusion de fils, fibres et mono filaments

V.1. Généralités

Les fibres synthétiques sont fabriquées à partir de certaines matières thermoplastiques ayant des chaînes linéaires avec de fortes interactions latérales capables de donner à la matière une forte cohésion.

Le filage (procédé d'obtention de filaments) est réalisé par extrusion à travers des filières.

1. Par solvatisation des polymères (polymères sensibles à la chaleur);
2. Par fusion des polymères (non sensibles à la chaleur);
3. La troisième méthode (récente) consiste à découper longitudinalement un film (filière plate ou annulaire) en fines lamelles (bandelettes), qui sont ensuite étirées pour donner des monofilaments [104].

V.2. Procédé en solvant (ancien)

Dissolution du polymère dans un solvant → Solution → filière multi
trous → Séchage à courant d'air chaud (évaporation de solvant) Étirage →

a) Films artificiels

Exemple : Viscose (Xanthate de cellulose), soie artificielle.

Application : Tissus;

b) PVC : solvant : Acétone.

Application : souvêtement, teintures, filtres;

C) Polyacrylonitril (fibres acryliques)

Solvant : diméthyl formamide ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$)

Applications : tissus pour ameublement et pour vêtement [104].

5.3. Procédé par voie fondue

Le procédé est effectué par fusion du polymère, soit dans des extrudeuses monovis, soit dans des fondoirs, et de pomper la masse fondue à travers une filière multi trous, les jets de fluides obtenus sont solidifiés par un courant d'air froid puis étirés. (schéma IV.12) [103].

a) Polyamide (PA) :

Applications : Poils de brosses à dents, blaireaux pour rasage;

b) Polyesters : Polytherphtalate d'éthylène (PETP)

Exemple : Térgal, Dacran;

Application : costumes, robes, draps de lits, chemises;

3. Procédé à partir de films :

PEHD, PP

Applications : bandes de cerclages (PP).

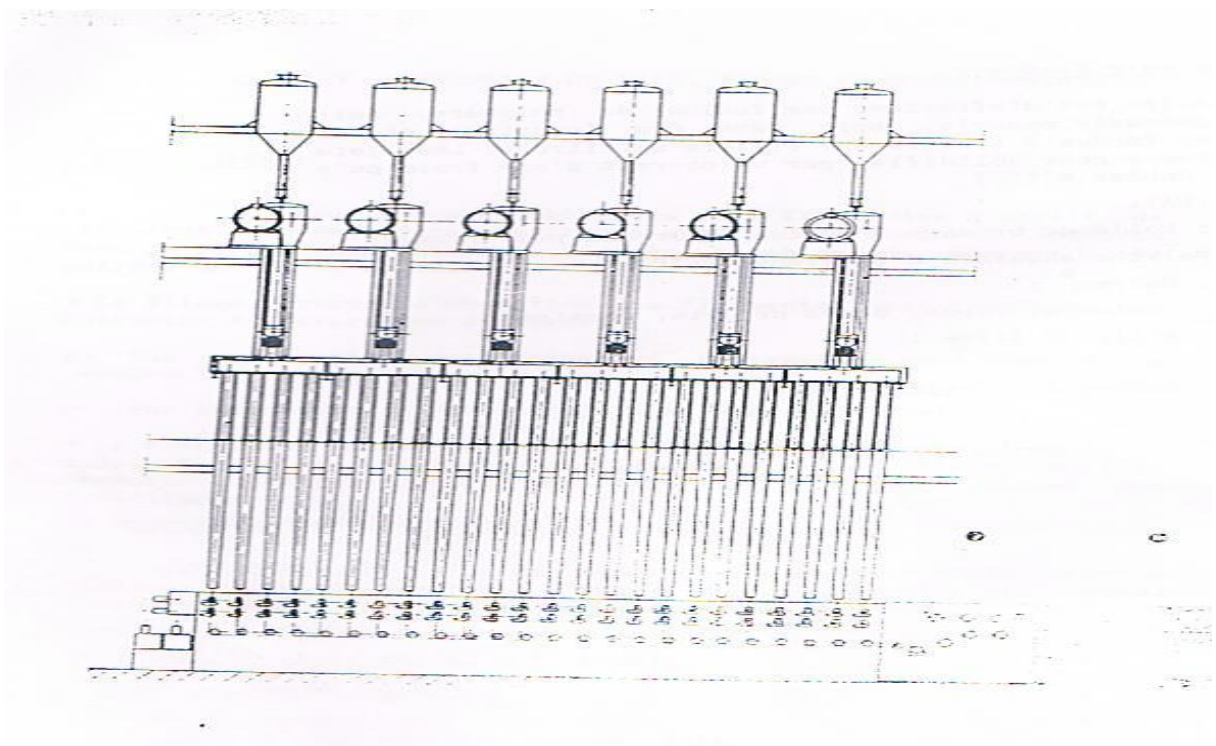


Figure VIII.12. Procédé par voie fondue [104].

VI. Extrusion soufflage des corps creux

VI.1. Matériel

L'extrudeuse (monovis) est équipée d'une tête d'équerre à 90° permettant l'orientation du flux de matière plastique fondue dans un sens vertical, de haut en bas; la filière utilisée est unefilière à tube, conduisant à la formation d'un tuyau plastique qui est pincé à la sortie de l'extrudeuse entre les coquilles creuses d'un moule à bouteilles. Dans la « paraison » ainsi pincée, on fait pénétrer une certaine quantité d'air par un orifice percé dans le moule à l'emplacement du goulot. Cet air froid applique le plastique chaud contre les parois intérieures refroidies du moule [103].

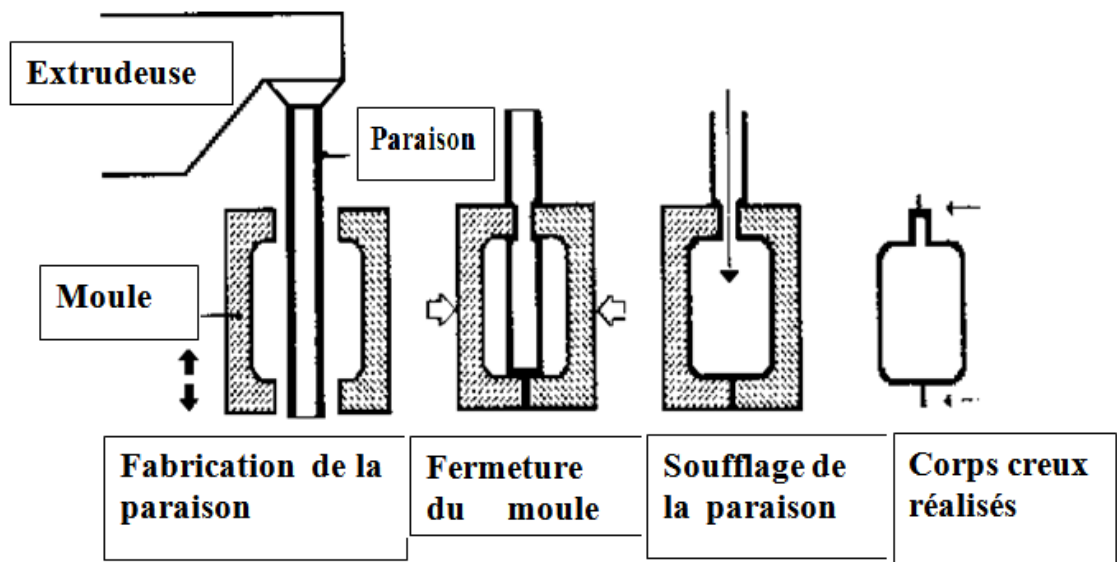


Figure VIII.13. Extrudeuse soufflage des corps creux [103].

Les machines d'extrusion-soufflage comportent

- Une série de moules montés sur barillet
 - Procédé vertical « Plac »;
 - Procédé horizontal « Mills »;
- Deux moules à système va et vient (deux moules);
- Un seul moule (grosses capacités)
 - procédé « Kontex ».

Chaque système permet l'approche du moule ouvert au dessus de la filière, le moule se fermant, saisit la paraison qu'elle sectionne aux deux extrémités.

Il est immédiatement éloigné de l'orifice de l'extrudeuse, de façon à ne pas interrompre l'extrusion (a et b), on a aussi la combinaison d'une extrusion continu et d'un soufflage discontinu.

Le système extrusion-soufflage de corps creux permet l'obtention de Chapelet de flacons qu'il faudrait ensuite séparer des portions de tubes non-soufflés.

Les machines d'extrusion peuvent être équipées de tête d'extrusion simple, double ou triple pour accélérer la production,

La coextrusion est également possible, avec tous ces différents systèmes, il est possible de souffler des corps creux de quelques cm^3 à 10.000 cm^3 [104].

VI.2. Application

Il faut distinguer deux genres d'utilisation :

- Corps creux pour emballage;
- Corps creux industriels [104].

VI.2.1. Corps creux pour emballage

Les spécifications demandées aux bouteilles, flacons, bidons, boites en matières plastiques dépendront essentiellement du profil et de la destination de ces emballages.

Pour les conditionnements, on demandera au contenant d'avoir :

- Imperméabilité plus ou moins à O_2 , H_2O , CO_2 ;
- Résistance au fluage, pasteurisation (lait);
- Éventuellement le pouvoir de remplissage à chaud (huiles, sauces);
- Résistance aux solvants et aux agents tensio-actifs (peintures);

Malgré le grand choix de matières plastiques, quelques denrées sont très difficiles à conditionner sous emballage plastique, par exemple [103] :

- Café soluble → perméabilité aux arômes;
- Jus de fruit → changement de goût (PVC, PE);
- Parfums → modification des odeurs (oxydation).

VI.2.2. Corps creux industriels

- Les applications sont variées :
- Ex : - Réservoirs de liquide freins (automobile);
- -Arroseur (agriculture);
- -Motos (jouets).

VI.3. Matériaux

a) PVC rigide : l'eau, vin, vinaigre, huile, pharmaceutique, droguerie;

b) PEBD : Jouets,

c) PEHD : fut;

PEBD + PEHD → bouteilles de lait;

d) PP : emballage alimentaire stérilisable;

e) Triacétate de cellulose : poupées, boîtes à usage médical;

f) Polymères acryliques :

Huiles, condiments (mayonnaise, moutarde, sauces);

- Cosmétiques (crèmes, déodorants, dentifrice);
- Vin, beurre, miel, margarine, sirops;
- Pharmaceutiques;
- Détergeant, ...etc;

g) PC : alimentaire [107].

VI.4. Avantages et inconvénients

- Prix des pièces peu élevé.
- Temps de cycle très court.
- Faible rigidité de certaines zones étirées
- Prix des outillages reste élevé vis-à-vis du rotomoulage (matière thermoplastique en état fluide placé dans un moule fermé et chauffée, soumis à double rotation) [107].

Chapitre IX

**Les différentes techniques de caractérisations
des polymères**

I. Introduction

Le comportement mécanique des polymères est caractérisé par une très grande diversité apparente. En effet, pour les mêmes conditions d'utilisation, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, Soit caoutchoutiques.

Ainsi, dans la famille des polymères, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement visco-élastique, visco-plastique, hyper élastique, durcissant, endommageable. Cette diversité se retrouve, pour un même polymère, si l'on fait varier certaines de ses caractéristiques, ou simplement ses conditions d'utilisation. Il peut être rigide fragile, ductile ou élastique etc [97].

II. Le comportement mécanique des solides

II.1. Les sollicitations mécaniques des solides

A partir de la mécanique des solides on peut distinguer les trois sollicitations élémentaires suivantes:

- La tension/compression uni axiale. La sollicitation se fait le long d'une direction.
- Le cisaillement (torsion).
- La compression uniforme. Effet d'une pression uniforme sur toute la surface du matériau.

Effets d'une sollicitation mécanique

Sous l'effet d'une sollicitation mécanique croissante, trois phénomènes sont susceptibles de se représenter [98].

II.1.1. La déformation élastique

C'est un comportement réversible sans dissipation d'énergie, i. e. l'énergie fournie pour déformer le matériau est totalement restituée au déchargement. On peut considérer une relation contrainte déformation linéaire aux petites déformations. L'origine de ce phénomène est la modification de la distance entre atomes imp liqués dans une liaison chimique. Le comportement des polymères est du aux liaisons faibles qui s'exercent entres chaînes. Il sera caractérisé par une grande déformation élastique sous faible charge.

II.1.2. La déformation plastique

C'est un comportement irréversible avec dissipation d'énergie mécanique ne dépendant pas de la vitesse de sollicitation ou de sa durée d'application. Il y a une déformation résiduelle

lorsque la sollicitation mécanique est supprimée. La déformation plastique est la conséquence du mouvement de défauts à l'intérieur de l'édifice cristallin [99].

II.1.3. La rupture

La rupture se produit quand la sollicitation appliquée sur le matériau est suffisante, il existe deux modes de rupture bien différents.

- **La rupture fragile**

Dans ce cas toutes les liaisons de la section sous contrainte se rompent presque simultanément et une fissure fatale se propage à très grande vitesse, sans avoir besoin d'une énergie extérieure et sans pouvoir être stoppée.

En fait, c'est la déformation élastique précédant la rupture qui a stocké suffisamment d'énergie pour assurer la propagation de la fissure.

- **La rupture ductile**

Après la période de déformation plastique, en général la région localisée dite de striction, finit par se déchirer. La progression de ce déchirement ne peut se faire que si la contrainte extérieure est présente, et si la contrainte diminue, la rupture s'arrête.

La rupture ductile absorbe beaucoup d'énergie et les matériaux présentant une rupture ductile, qui ne casse pas brutalement, sont très recherchés car ils apportent une sûreté de comportement très importante en cas de surcharge et sont peu sensibles à l'effet d'entaille. C'est la ténacité qui est la propriété mécanique correspondante. Tenace signifie: qui absorbe beaucoup d'énergie extérieure pour se déchirer.

De nombreux polymères très déformables sont très tenaces: c'est le cas des polyéthylènes, polypropylènes, polyamides et quelques polyesters [100].

II. La mesure des propriétés mécaniques des polymères à court terme

Le choix du matériau d'une pièce industrielle dépendra des propriétés mécaniques comme la résistance, la dureté et la ductilité. Il est donc nécessaire de mesurer ces grandeurs physiques, par des essais mécaniques.

III.1. Essais de traction et la courbe de traction

L'essai de traction est réalisé sur une machine de traction (**Figure IX.1**) consiste à exercer sur l'éprouvette étudier une contrainte uniforme dans la partie utile et mesurer son allongement. Les extrémités de l'échantillon servent à la fixation dans les mors de la machine d'essai. Pendant l'essai, la machine assurera une déformation ΔL à vitesse

constante et également à température constante pendant l'essai, quel que soit l'effort de traction. Normalement, l'essai de traction se pratique jusqu'à rupture de l'échantillon.

Pour les matériaux fragiles, on rencontre souvent de grandes difficultés pour fabriquer les éprouvettes de traction

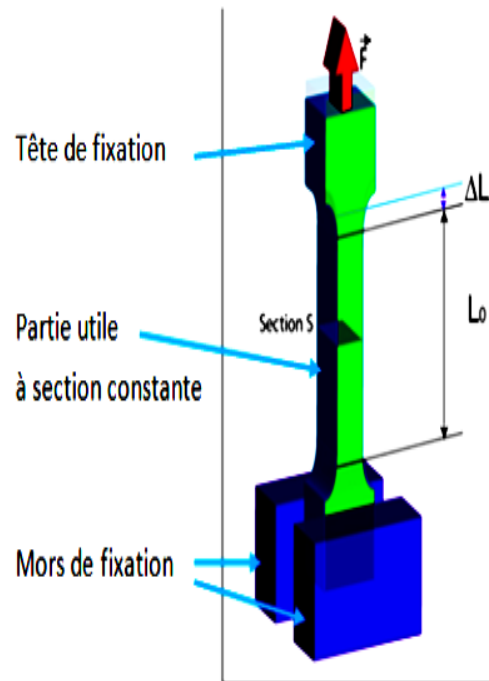


Figure IX.1. Machine de traction [101].

La courbe de traction est celle que fournissent les capteurs de la machine :

- L'ordonnée est la force de traction F , mesurée en newtons.
- L'abscisse est l'allongement absolu ΔL en millimètres.

Cette courbe n'offre pas beaucoup d'intérêt car les résultats dépendent trop des dimensions de l'échantillon. C'est pourquoi on effectue la modification suivante de données obtenues.

La courbe conventionnelle de traction se trace avec :

- En ordonnée la contrainte de traction $\sigma = \frac{F}{S_0}$ en MPa, soit en N/m^2 **Eq (IX.1)**

- En abscisse la déformation relative $\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$, sans dimension. Souvent en % **Eq (IX.2)**

Une simple courbe contrainte-déformation constituera un bon élément de base pour connaître le comportement mécanique d'un matériau donné.

Pour une éprouvette ductile de longueur initiale I_0 et de section initiale S_0 , la courbe contrainte-déformation pour une expérience de traction uniaxiale est donnée sous la forme présentée sur **Figure IX.2**.

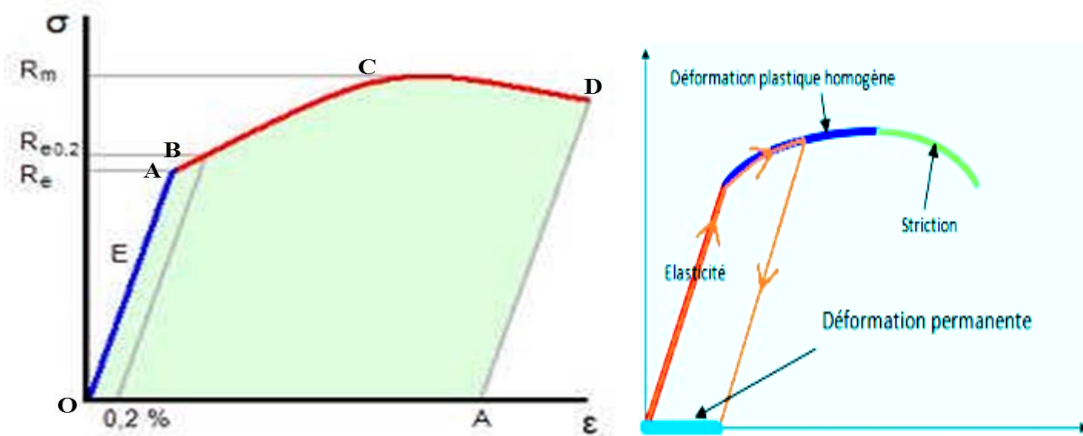


Figure IX.2 Courbe contrainte-déformation pour une traction uniaxiale d'un matériau ductile [102].

La droite OA sur la courbe de traction (**Figure IX.3**) montre un domaine d'élasticité linéaire totalement réversible. Si on applique une contrainte le matériau s'allonge et si on annule la contrainte, on revient à la longueur initiale.

La relation entre la contrainte et la déformation est définie par la loi de Hooke: $E = \sigma/\epsilon$; E est le module d'Young (module d'élasticité), il représente la pente de la droite OA et peut être s'exprime en MPa mais aussi très souvent en GPa.

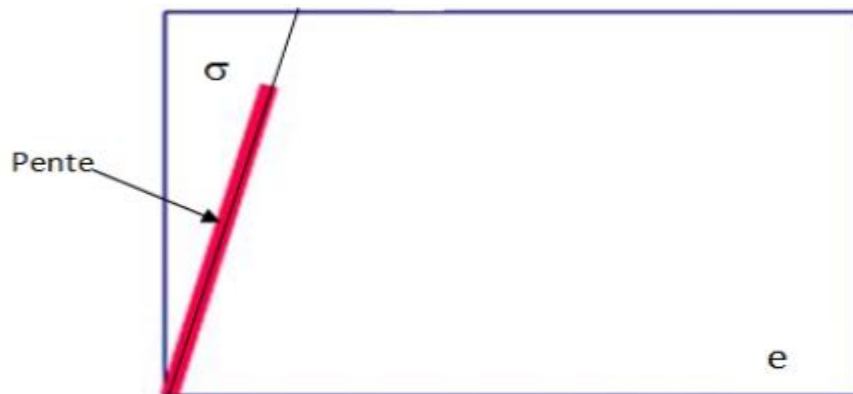


Figure IX.3. Partie linéaire de la courbe traction uniaxiale d'un matériau ductile [103].

R_e : contrainte à la limite élastique, correspond au seuil d'écoulement plastique (MPa), à laquelle commence la déformation plastique.

AB correspond à un domaine de déformation élastique réversible, mais il n'est plus linéaire.

A partir du point B les déformations n'étant plus réversibles: -elles sont appelées déformations plastiques.

$R_{e0.2}$ est la limite d'élasticité conventionnelle définie par: $R_{e0.2} = \frac{\sigma_{0.2}}{S_0}$ **Eq (IX-3)**

La courbe AC est le domaine de déformation plastique homogène (déformation visqueuse): si on supprime la force de traction, il y a un retour élastique suivant une parallèle à OA et il reste une déformation permanente contrairement à la déformation élastique, elle est irréversible et dépend du temps et l'état d'origine n'est pas retrouvé.

R_m est la résistance à la traction définie par: $R_m = \frac{F_{max}}{S_0}$ **Eq (IX-4)**

Pour CD domaine de striction: la déformation n'est pas homogène et la force nécessaire pour déformer le matériau diminue alors que l'allongement continue d'augmenter: cette instabilité est appelé instabilité plastique. La striction paraît. En D il y a rupture de l'éprouvette. Pour CD domaine de striction: la déformation n'est pas homogène et la force nécessaire pour déformer le matériau diminue alors que l'allongement continue d'augmenter: cette instabilité est appelé instabilité plastique. La striction paraît, en D il y a rupture de l'éprouvette: [103].

R_r : est la résistance à la rupture définie par: $R_r = \frac{\sigma_r}{S_0}$ **Eq (IX-5)**

III.2. Comportement en traction

La géométrie des éprouvettes de traction utilisée selon la norme NF EN ISO 527 est présentée sur **Figure IX.4**.

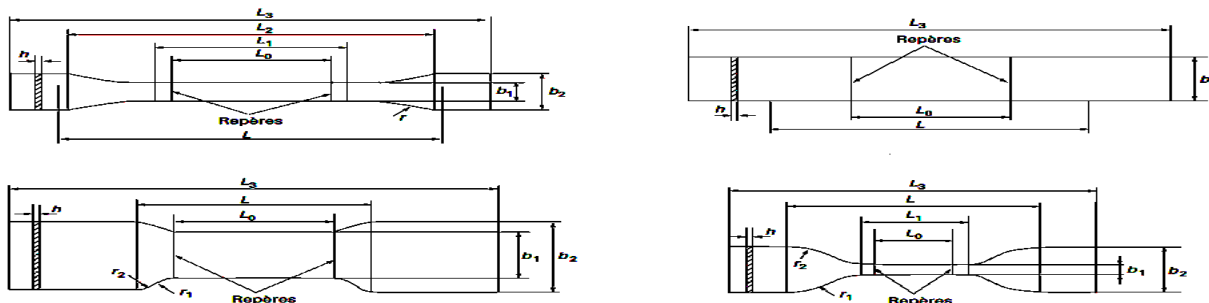
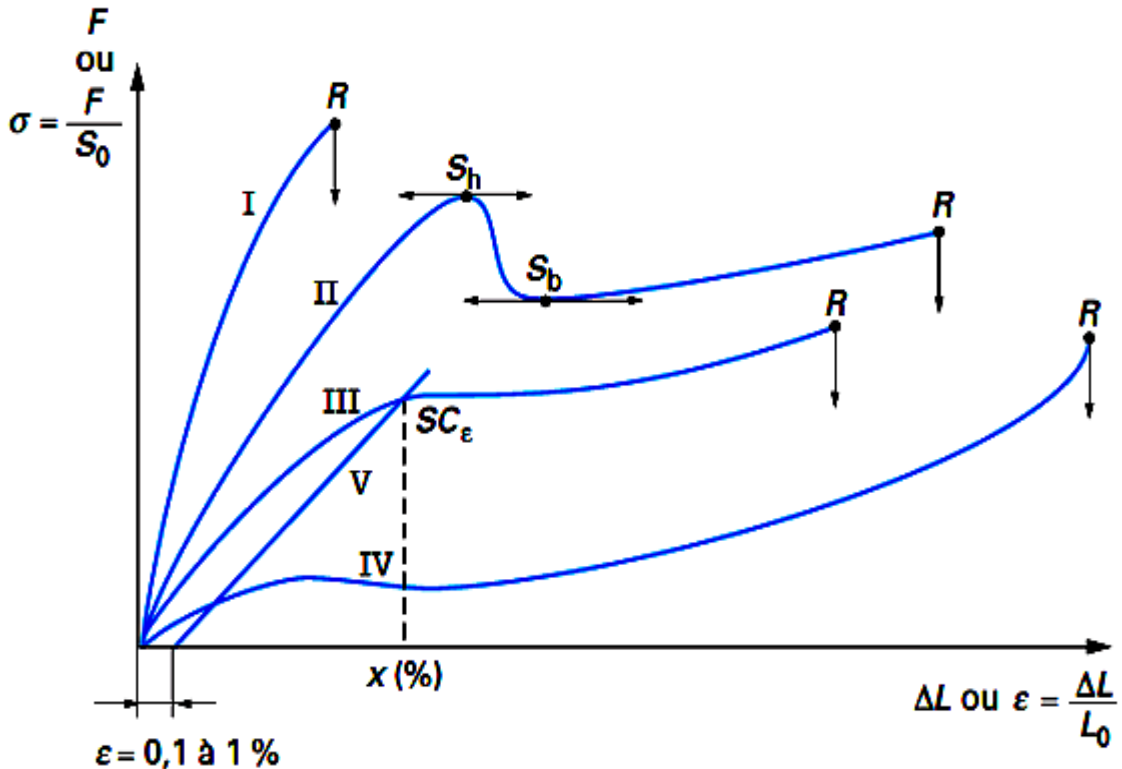


Figure IX.4 .Géométrie des éprouvettes selon la norme NF EN ISO 527

Résultats-typiques [105].



R rupture

S_h et S_b seuils d'écoulement haut et bas

SC_ϵ seuil conventionnel pour la déformation spécifiée

I matériaux fragiles

II et III matériaux plastiques

IV matériaux caoutchoutiques

V parallèle à la tangente à l'origine de la courbe III au point d'abscisse ϵ et d'ordonnée nulle

Figure IX.5. Résultats typiques [106].

1) **Courbes du type I (matériaux fragiles):** ce type de courbe, caractéristique du comportement fragile est toujours obtenu avec les matières thermodurcissables, les thermoplastiques ne présentant ce comportement qu'à basse température et (ou) à vitesse élevée de sollicitation.

2) **Courbes du type II (matériaux ductiles avec seuil d'écoulement):** un grand nombre de matières thermoplastiques présentent ce type de comportement au voisinage de la température ambiante: le maximum ou seuil d'écoulement haut (S_h) correspond à l'apparition du phénomène de striction. Une réduction de section pouvant aller jusqu'à 1/3 pour les matériaux semi-cristallins s'amorce et se propage ensuite, au seuil d'écoulement bas (S_b) à charge

quasiment constante avant d'atteindre la rupture pour des allongements pouvant atteindre 1000 %. Cet étirage se traduit par une très forte orientation moléculaire.

c) Courbes du type III (matériaux ductiles sans seuil d'écoulement) : certains polymères cristallins présentent ce comportement plastique sans seuil très marqué, typique des polymères résilients.)

3) Courbes du type IV (matériaux caoutchoutiques): pour ce type de comportement caractéristique des élastomères et obtenu avec les polymères amorphes au-dessus de leur température de transition vitreuse, on détermine la contrainte et l'allongement à la rupture, et souvent un module sécant à 100 ou 200 % d'allongement (NF T 46-002) [107].

III.3. Essai de résilience Charpy-Résistance au choc

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Les essais de résilience permettent de caractériser la fragilisation d'un matériau. Essai de résilience Charpy consiste à rompre une éprouvette entaillée (l'entaille a pour but de fragiliser le matériau) –éprouvette Charpy - sous l'impact d'un "mouton-pendule". On mesure l'énergie absorbée par la rupture, ce qui permet de déterminer la résilience du matériau (énergie absorbée ramenée à la surface en J/cm^2

Le mouton Charpy est constitué d'un couteau fixé sur un marteau qui oscille dans un plan vertical autour d'un axe (**Figure IX.6**). Pour un essai, le couteau est amené à une hauteur qui correspond à l'énergie de départ:

$$W_H = mgh \quad \text{Eq (IX-6)}$$

Dans sa chute, le couteau va provoquer la rupture de l'éprouvette qui sera accompagnée d'une absorption d'énergie KV et le marteau remontera à une hauteur h' à laquelle est associée une énergie potentielle $W_{H'} = mgh'$. Il vient alors simplement $KV = W_H - W_{H'}$,

Plus h' la hauteur de remontée est faible, plus le matériau est résilient.

Le comportement mécanique des polymères usuels est caractérisé par une grande diversité apparente [108].

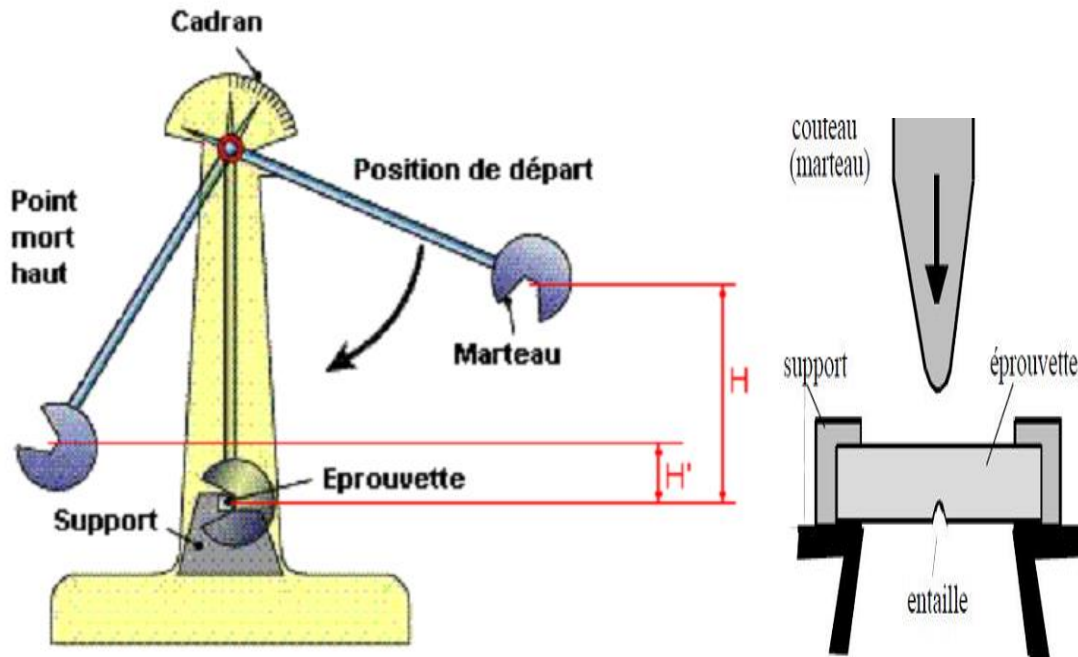


Figure IX.6. Mouton-pendule de Charpy.

Donc, l'énergie KV dépensée pour rompre l'éprouvette (les frottements étant négligés) vaut:

$$KV = W_H - W_{H'} = P(H - H') = mg(H - H') \cdot \quad \text{Eq (IX-7)}$$

m – masse du marteau (kg);

g – accélération de la pesanteur (ms^{-2}).

H et H' – hauteurs de départ et d'arrivée du marteau.

L'énergie de rupture est finalement indiquée en (Joule).

La résilience est définie comme l'énergie de rupture (sous choc) ramenée à la section S de l'éprouvette à l'endroit de la fissure: $a_k = KV/S$ (J/cm^2). Eq (IX-8)

Il faut absolument mentionner le type d'échantillon normé qu'on a utilisé pour la détermination de la résilience. Les éprouvettes les plus fréquemment utilisées aujourd'hui sont les types ISO- V et ISO- U. Ils ont une entaille en forme de U ou œV pour fixer l'endroit de la fissure.

III.4.Effet de la forme de l'éprouvette sur l'énergie de rupture

La **Figure IX.7** montre les formes et dimensions géométriques de 2 types d'éprouvettes standardisées. Elles ont une longueur de 55 mm et une section nominale de 10x10 mm², mais se distinguent dans leur forme et leur profondeur d'entaille qui se trouve sur le côté opposé à l'endroit où le marteau frappe. Les deux éprouvettes ne sont pas équivalentes. L'énergie de rupture et la résilience varient avec la profondeur de l'entaille et le rayon de courbure au fond de l'entaille [109].

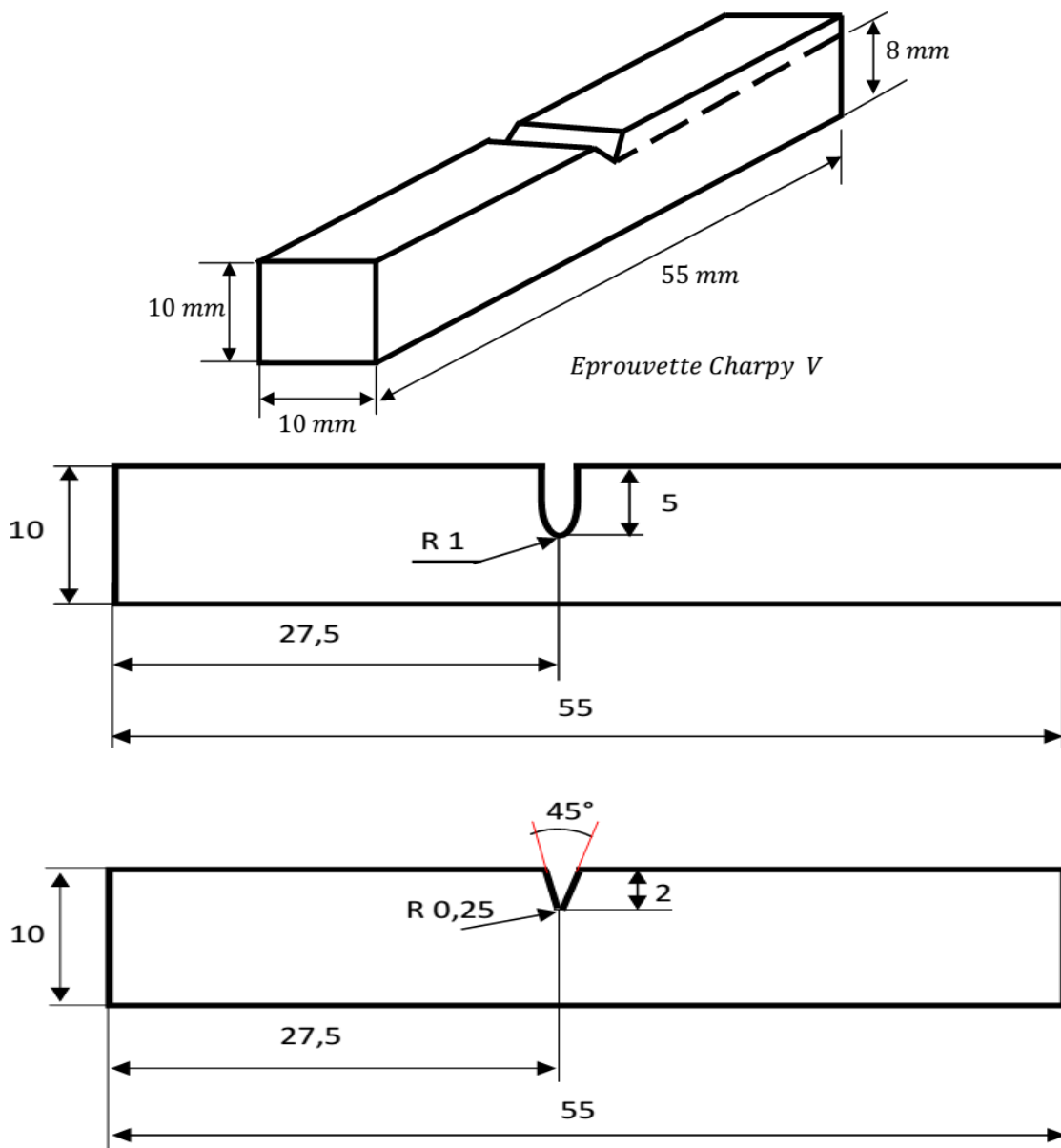



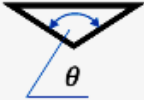


Figure IX.7.Eprouvettes Charpy standardisées.

La résilience augmente avec le rayon et de de l'angle d'entaille.

III.5. Essai de dureté

La dureté, de symbole général H (de l'anglais -hardness), est une propriété mécanique qui exprime la résistance d'un matériau soumis à de petites indentations ou rayure. Un pénétrateur, de formes différentes (tableau 1), pénètre dans la surface de l'échantillon, les conditions de charge et de vitesse d'application étant contrôlées. Plus le matériau est mou, plus l'empreinte est grande et profonde et plus le nombre d'indexation de la dureté est petit.

Tableau IX.1 .Différentes méthode pour mesurer la dureté [112].

Pénétrateur	Brinell	Rockwell		Vickers
Nature	Acier trempé ou carbure de tungstène	Diamant	Acier trempé	diamant
Forme	sphère	cône	Sphère	Pyramide à base carrée
Dimensions	 D=10mm ; 5mm ; 2,5 mm ; 1mm.	 $\theta = 120^\circ$	 D=1,587 mm D=3,175 mm	 $\theta = 136^\circ$

Les essais de dureté sont relativement économiques pour les raisons suivantes:

L'appareillage de l'essai est relativement peu cher; il n'est pas nécessaire d'utiliser une éprouvette spéciale; l'essai est non destructif la déformation de l'éprouvette n'est qu'une simple indentation [113].

La machine d'essais de dureté, permettant de faire les trois types d'essais, est WOLPERT-TESTOR; **Figure IX.8**.



Figure IX.8. Machine d'essai de dureté.

III.6. Essai de dureté Brinell (HB)

La dureté s'exprime par le rapport de la charge F de 30000 kgf pour un diamètre D égal à 10 mm qui est maintenue pendant 15 à 30 s selon le solide (Figure IX.9). La mesure du diamètre d de l'empreinte peut se faire à 0,05 mm près au moyen d'une règle dite règle de Châtelier. La dureté s'exprime par la relation suivante [115].

$$HB = \frac{F}{S} = \frac{2 \times 0,102F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad \text{Eq (IX-9)}$$

$F(N)$ – charge en Newton;

$D(mm)$ – diamètre de la bille ;

$d(mm)$ – diamètre de l'empreinte.

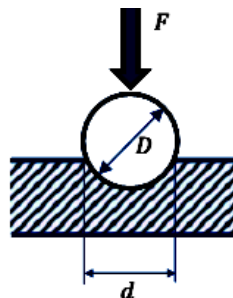


Figure IX.9. Dureté Brinell

III.7. Essai de dureté Rockwell (HR)

L'essai consiste à mesurer en deux étapes la profondeur rémanente de l'empreinte laissée par un pénétrateur, bille d'acier ou cône de diamant, dans le matériau à tester en appliquant deux charges d'intensité F_0 et F_1 en trois étapes (F_0 , $F_0 + F_1$, F_0).

La dureté, dans ce cas, contrairement à Brinell et Vickers, est obtenue par lecture directe de la valeur de la dureté. Une précharge (F_0) permet de faire une empreinte initiale en vue d'éliminer les incertitudes propres aux défauts de surface.

Essai à la bille

Une bille d'acier trempé, polie, de diamètre 1.587 mm (essais B ou F) ou 3.175 mm (essai E) est utilisée (**Figure IX.10**). L'essai à la bille n'est pas recommandé si $HB > 250$.

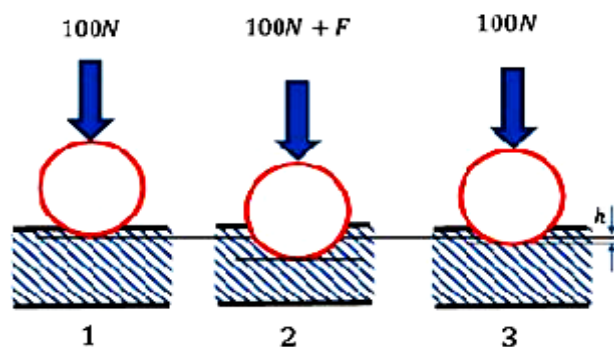


Figure IX.10. Dureté Rockwell B

III.8. Essai au cône de diamant

Un cône de diamant (essai C) de section circulaire, d'angle au sommet 120° , à pointe arrondie sphérique (rayon de 0,2 mm) (**Figure IX.11**). L'angle au sommet 120° est utilisé pour le contrôle de la dureté des matériaux durs, $HB > 250$.

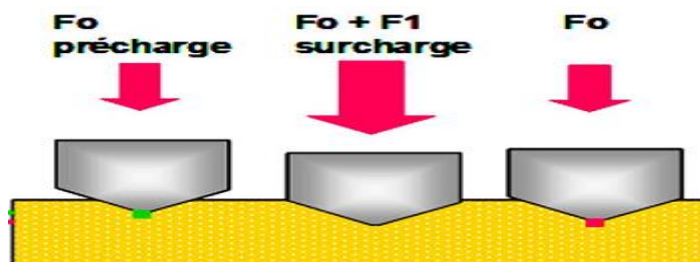


Figure IX.11. Dureté Rockwell C.

III.9. Essai de dureté Vickers (HV)

L'essai consiste à imprimer dans le métal étudié un pénétrateur de diamant de forme pyramidale à base carrée, d'angle au sommet de 136° , sous l'action d'une charge F (la charge utilisée le plus couramment est 294 N (30kgf)) (**Figure IX.12**). Le diamant laisse une empreinte carrée dont on peut mesurer la longueur de la diagonale (ou la moyenne des deux diagonales) à 0,002 mm près, grâce à un microscope liée à la machine. La dureté Vickers HV est par la relation suivante [116].

$$HV = \frac{2 \times 0,102F \sin(136^\circ/2)}{D^2} \quad \text{Eq (IX-10)}$$

Ou

$$HV = 1,8544 \times \frac{0,102F}{D^2} \quad \text{Eq (IX-11)}$$

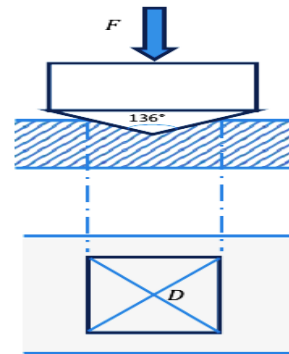


Figure IX.12. Dureté Vickers.

III.10. Essais spécifiques pour polymères et métaux mous

Dureté SHORE: Cet essai a été utilisé depuis 1907, il a été conçu pour les polymères. Il mesure la dureté en terme d'élasticité du matériau. Il utilise un indenteur sphérique ou conique en acier dont on enregistre le rebond. On distingue une dureté SHORE A pour les caoutchoucs mous et une dureté SHORE D pour les caoutchoucs plus durs.

IV. Essai de fluage

L'essai de fluage consiste à appliquer un effort F à l'échantillon (traction ou compression) et à enregistrer son allongement ou sa réduction ΔL en fonction du temps.

La différence de principe entre essai de traction et essai de fluage en traction réside donc dans le fait que c'est une vitesse de déformation qui est appliquée dans le premier cas et une contrainte dans le second.

La plupart des polymères fluent pour la plupart à température ambiante. métaux ont des températures de fusion élevées, le fluage n'apparaît que pour des températures très supérieures à la température ambiante. La température à laquelle un matériau commence à fluer dépend de sa température de fusion T_f (les métaux fluent à partir de $0,4T_f$, les céramiques à partir de $0,5T_f$) ou de sa température de transition vitreuse T_g (les polymères

fluent à partir de 1Tg). La réponse expérimentale (courbe de fluage) comporte trois domaines plus ou moins apparents selon le matériau et la température (**Figure IX.13**):

- Le fluage primaire au cours duquel la vitesse de déformation diminue corrélativement à une augmentation de résistance du matériau,
- Le fluage secondaire au cours duquel la vitesse de déformation reste constante,
- Le fluage tertiaire caractérisé par une augmentation de la vitesse de déformation associée à l'apparition d'un endommagement sensible à l'échelle mécanique (formations de cavités) [117].

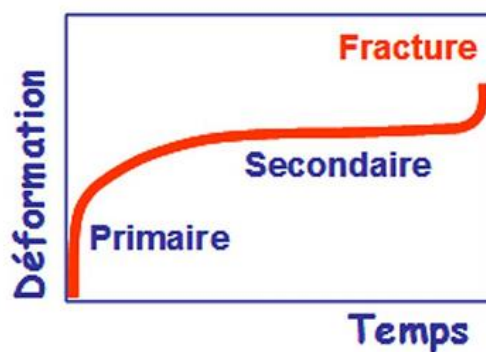


Figure IX.13. Schéma d'un diagramme de fluage type [117].

IV.1. Comportement en flexion trois points

La déformation d'un barreau rectangulaire reposant sur deux appuis par l'intermédiaire d'un poinçon appliqué à égale distance des appuis et se déplaçant à vitesse constante, est la méthode la plus couramment rencontrée.

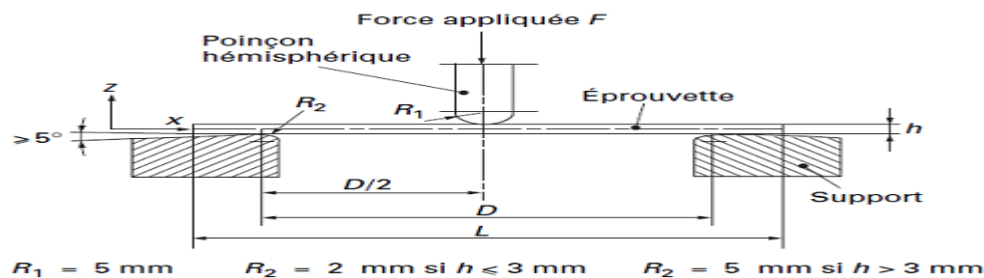


Fig3.15. Montage d'essai de flexion trois points

Figure IX.14. Montage d'essai de flexion trois points.

V. Essais de fatigue

On appelle fatigue une sollicitation mécanique alternée, souvent mais pas nécessairement périodique, et de faible amplitude. Lorsque l'on soumet un matériau à des cycles répétés d'efforts, il subit des modifications de microstructures regroupées sous le terme général d'endommagement par fatigue. Cet endommagement ne se signale par aucune modification macroscopiquement visible et la rupture peut intervenir à des niveaux de contraintes peu élevés, souvent inférieurs à la résistance à la traction ou même à la limite d'élasticité. Le processus de fatigue implique l'apparition d'une fissuration qui se développe progressivement sous l'action de la répétition des sollicitations.

Les essais les plus simples consistent à imposer à des séries d'éprouvettes (cylindriques ou rectangulaires) des cycles d'efforts périodiques sinusoïdaux soit par charge axiale soit par flexion rotative (**Figure IX.15**) [118].

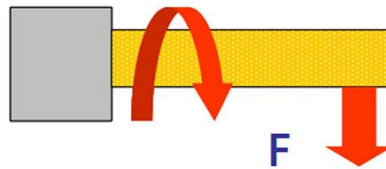


Figure IX.15. Principe de l'essai de fatigue par flexion rotative ou charge axiale.

Ce sont les surfaces de l'échantillon qui subissent la contrainte maximale et vont donc être le siège de l'amorçage de la rupture, d'où la nécessité d'un état de surface particulièrement soigné.

Pour chaque niveau de contrainte s_{max} , on détermine sur une série d'éprouvettes la distribution du nombre de cycles à rupture. On obtient ainsi le diagramme de WÖHLER qui représente la relation expérimentale entre s_{max} et N durée de vie de l'éprouvette (**Figure IX.16**).

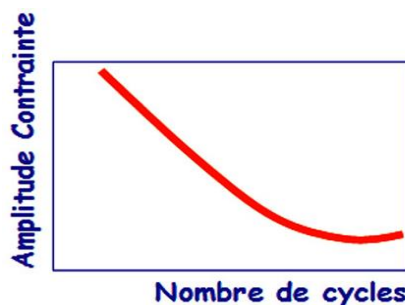


Figure IX.16. Schéma d'un diagramme de WÖHLER type.

Traction

La droite OA correspond à la déformation élastique

- **allongement relatif résiduel à la rupture**

$$\delta = \frac{l_f - l_0}{l_0} 100\% ; \quad \text{Eq (IX-12)}$$

Où l_0 et l_f sont respectivement les longueurs initiales et finales après rupture ; l_f est mesurée lorsque les deux parties rompues de l'éprouvette sont aboutées.

- **striction à la rupture**

$$Z = \frac{S_0 - S_f}{S_0} 100\% ; \quad \text{Eq (IX-13)}$$

Où S_0 est l'aire initiale de la section et S_f l'aire de la plus petite section après rupture.

Dans la zone de striction, le matériau a subi un endommagement irréversible (apparition de décohésion) [119].

Remarque

La résistance à la traction R_m est obtenue à partir de F_{max} , force mesurée au sommet d'une courbe de traction. Cette grandeur n'a pas d'application aussi importante que R_e , qui est la limite à ne pas dépasser pour une pièce en service. Par contre, la différence entre R_e et R_m renseigne sur l'aptitude au durcissement d'un matériau ductile.

La résistance caractérise la contrainte maximale qu'un matériau supporte avant de se rompre. Cette résistance est fonction de l'intensité des liaisons mais également de la forme des pièces ou de ses défauts.

La ductilité correspond à la capacité d'un matériau à se déformer de façon permanente avant de se rompre. Plus l'allongement à la rupture est élevé, plus le matériau est considéré comme ductile. A l'opposé, lorsque la déformation permanente est très réduite ou nulle, on parle d'un matériau fragile. Un matériau fragile peut présenter une résistance très élevée (figure).

- **la rigidité** est fonction de l'énergie des liaisons entre les atomes ou les molécules constituant le matériau. On mesure la rigidité principalement par le module d'YOUNG. Plus ce module est élevé, plus le matériau est rigide.

La ténacité qui représente la quantité d'énergie absorbée à la rupture par un matériau. Elle caractérise la résistance à la propagation brutale de fissures. Sa valeur est égale à l'aire de la surface sous la courbe contrainte-déformation. Figure 7. Courbe contrainte-déformation.

Ténacité = surface sous la courbe

Lorsque la rupture se produit l'éprouvette se contracte de manière brutale en restituant l'énergie stockée. Cette contraction s'accompagne d'une émission sonore qui a pour origine la transformation de l'énergie élastique en énergie cinétique [120].

V.1. Comparaison entre les thermoplastiques et les thermodurcissables

Les deux grandes familles de polymères se distinguent nettement en termes de propriétés mécaniques. Les thermodurcissables sont liés par moins de liaisons faibles que les thermoplastiques.

Aussi la résistance et la rigidité de ces matériaux seront plus élevées

V.2. Comportement mécanique des polymères

Les paramètres influents

Les paramètres importants qui influent sur les propriétés mécaniques des polymères peuvent être liés au polymère mais aussi aux conditions de mise en œuvre et aux conditions de sollicitation (sens, vitesse) ou d'environnement (température, pression, milieu environnant), à savoir sur: L'architecture du polymère; La formulation du polymère; La mise en œuvre du matériau; Les conditions d'utilisation.

L'architecture du polymère

Le choix des monomères qui conditionne la souplesse des enchaînements covalents du squelette des chaînes et en partie leur cohésion, par les interactions physico chimiques inter chaînes que les substituants autorisent. Mais il faut aussi prendre en compte la nature des chaînes ; leur tacticité, leur linéarité, le taux et les longueurs de branchements, la nature des enchaînements des monomères (statistique, bloc, alterné) dans le cas des copolymères, la réticulation. Enfin la longueur des chaînes conditionne leur capacité à développer des interactions « physiques », par exemple les enchevêtrements, qui interviennent dans la tenue mécanique du matériau final.

La formulation du polymère

Un polymère industriel est toujours formulé, soit pour le stabiliser en cours de mise en œuvre, soit pour faciliter sa transformation, soit pour ajuster ses propriétés finales. Il convient donc d'essayer de connaître au mieux la nature et les taux : • D'additifs divers, de plastifiants, de charges, de fibres; • D'éléments de mélanges ; nature des constituants, dispersion des phases. Par exemple, l'absorption d'énergie lors de chocs est souvent ajustée en dispersant une phase nodulaire, dont la taille conditionne l'efficacité du renfort, dans une matrice ; • L'existence d'un agent de couplage entre phases. Il s'agit parfois d'un troisième

polymère greffé qui stabilise plus ou moins la dispersion des phases et participe au transfert des contraintes d'une phase à l'autre [120].

La mise en œuvre

La mise en œuvre peut modifier:

- L'architecture du matériau, c'est-à-dire : la nature des chaînes en provoquant des ramifications ou des réticulations ; la longueur des chaînes par dégradation. De manière très schématique, l'évolution des propriétés des polymères avec la masse molaire présente des seuils. En dessous d'une certaine masse la propriété n'est pas assurée, au-dessus elle évolue lentement. Pour des raisons liées à la synthèse ou à la mise en œuvre à l'état fluide, la masse molaire initiale est le fruit d'un compromis. De fait, elle peut souvent rester proche de l'un de ces seuils. La mise en œuvre peut donc, en réduisant les masses, détériorer gravement une ou l'autre des propriétés du polymère ;
- La formulation en consommant des additifs ;
- L'organisation des chaînes en induisant la microstructure : extension et orientation moléculaire ; cristallisation et texturation cristalline ;
- L'organisation spatiale des constituants : répartition et orientations des charges et hétéro phases [121].

V.3. Les conditions d'utilisation

En toute généralité la réponse d'un polymère peut dépendre :

- Du type de sollicitation : traction, compression ou cisaillement ;
- De la température qui est un paramètre primordial que nous allons détailler ;
- De la vitesse de sollicitation qui est d'importance équivalente à celle de la température, il est important de le noter dès à présent ;
 - De la pression (du moins à haute pression) ;
- Du taux de déformation, car la déformation se traduit par une évolution structurale et donc une évolution des propriétés ;
- Du passé thermomécanique, c'est à dire d'une éventuelle dégradation pendant la mise en œuvre ;
- De l'environnement. Dans certains cas le taux d'humidité peut changer le comportement des polymères hydrophiles ; Des hydrocarbures peuvent gonfler le matériau. Tous les polymères ne sont pas sensibles dans les mêmes proportions à chacun de ces paramètres. Il convient donc de les traiter au cas par cas.

V.4. Effet de la température

Le comportement des polymères dépend fortement de la température. Ils sont le siège de transitions de comportement qui peuvent être associées aux différentes relaxations moléculaires, i.e. activation de changements de conformations locales. Du point de vue macroscopique cela se traduit par des évolutions de comportement plus brutales pour certaines gammes de température.

La plus importante de ces relaxations est la relaxation α , associée à la transition vitreuse, qui se traduit par une grande évolution du comportement. Elle correspond au moment où la chaîne polymère amorphe acquiert assez de mobilité pour être le siège de changements de conformation globale, du fait de la coopérativité de mouvements locaux. Elle se traduit, en particulier, par une diminution brutale des modules d'élasticité (Figure 2) qui peuvent être divisés par 100 ou 1000 sur un intervalle de 5 à 10 °C. Cette transition délimite le passage de l'état vitreux, à basse température, à l'état caoutchoutique, à température intermédiaire, en passant par l'état que l'on appelle quelquefois visco élastique. Le plateau caoutchoutique prend fin lors de l'écoulement du polymère, c'est-à-dire lorsqu'il entre dans son état fluide. En fait, un polymère à faible déformation est toujours visco élastique à des degrés divers et passe progressivement d'un solide visco élastique vitreux à un fluide visco élastique.

La transition α n'affecte que le polymère amorphe et est, de ce fait, moins importante pour les polymères semi cristallins [122].

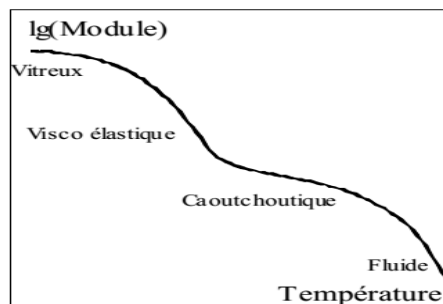


Figure IX.17. Evolution schématique du module d'élasticité d'un polymère amorphe avec la température.

V.5. Etat vitreux

A l'état vitreux (basses températures ou hautes vitesses) les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas amorcer de mouvements coopératifs le long du

squelette de la chaîne. Les déformations accessibles sont donc faibles et les modules élevés. La déformation élastique est contrôlée par le terme enthalpique de son énergie interne, comme pour les métaux. Pour vitreux qu'il soit, le polymère n'est pas figé. Il existe toujours des fluctuations temporelles et spatiales de conformation, contrôlées par la température: d'autant plus rapides et nombreuses que la température augmente. Il devient donc plus « facile » de déformer le matériau lorsque sa température augmente. Le module reste décroissant et viscoélastique.

Zone de transition La zone de transition D, associée à la relaxation vitreuse, ou zone visco élastique marque le moment où des changements de conformation globale, c'est-à-dire des mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne, deviennent possibles. Le module décroît donc rapidement et le comportement est très évolutif.

V.6. Zone caoutchoutique

Sur la zone caoutchoutique la température est suffisante pour que la chaîne balaie spontanément toutes ses conformations possibles en un temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le déenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples, mais l'écoulement est interdit. Le matériau devient progressivement hyper élastique, en fait visco-hyperélastique, s'il n'est pas réticulé. Ainsi, le plateau caoutchoutique d'un semi-cristallin est non seulement plus haut mais aussi plus long que celui d'un amorphe. Ces deux points expliquent qu'un semi-cristallin, tel le PP ou le PE, peut être utilisé au-dessus de sa transition α , tandis qu'un amorphe, tel le PS, sera limité à son plateau vitreux. Pour utiliser un amorphe au-delà de sa transition vitreuse il faut le réticuler, ce sont les élastomères.

V.7. Zone fluide

La zone fluide apparaît quand les déenchevêtrements deviennent probables. Les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres. La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres [123].

VI. Analyse mécanique dynamique (DMA)

VI.1. Introduction

- L'analyse mécanique dynamique DMA est une méthode de mesure de la viscoélasticité. Elle nous permet l'étude et la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux viscoélastiques, tels les polymères.
- La DMA nous permet de déterminer les grandeurs physiques suivantes :
 - o Le module complexe de Young (E^*), et la viscosité complexe (η^*)
 - o Le facteur d'amortissement, tangente delta ($\tan \delta$)
 - o La température de transition vitreuse (T_g)

VI.2. Appareillage

La mécanique de mesure d'un appareil de DMA comprend :

- un générateur électrodynamique de signaux sinusoïdaux à fréquence et amplitude programmables
- un amplificateur de puissance linéaire
- un pot d'excitation à pallier à air
- un capteur de déplacement dynamique capacitif qui mesure l'amplitude de la sollicitation et/ou un accéléromètre piézoélectrique intégré deux fois
- une structure comprenant le porte-échantillon et l'échantillon à analyser
- un capteur de force dynamique capacitif et/ou piézoélectrique.

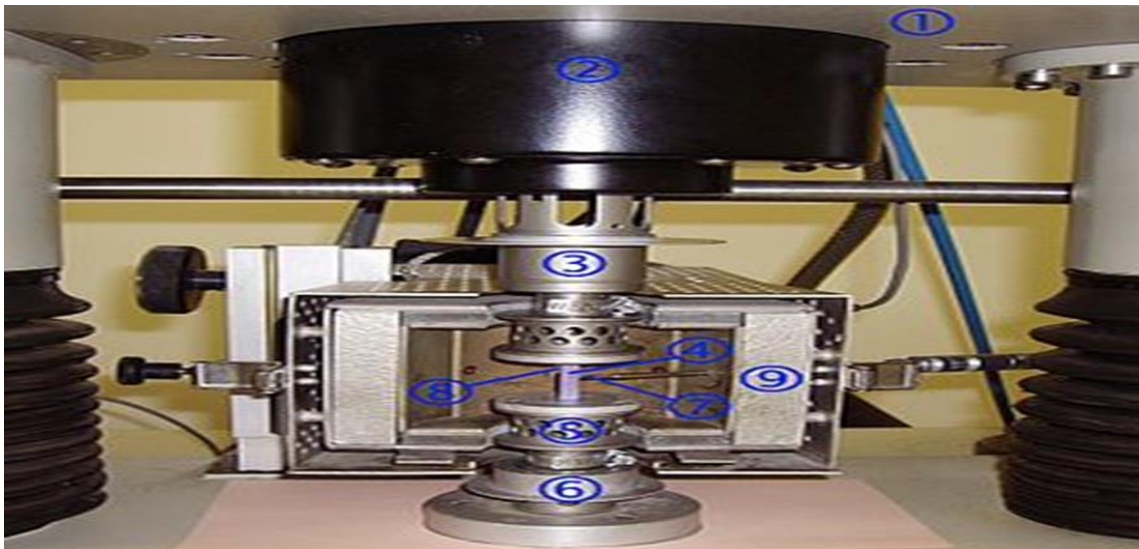


Figure IX. 18 . Machine de DMA.

VI.3. Conditions de travail

- fréquence : courant continu et de 1 mHz à 1 kHz

- amplitude du déplacement dynamique de 1 μm à 6 000 μm
- amplitude de la force dynamique de 0,01 N à 150 N
- déplacement statique jusqu'à 6 000 μm
- force statique jusqu'à 100 N ou plus
- raideur de l'échantillon jusqu'à 107 N/m
- plage de variation de rigidité jusqu'à 7 décades en continu
- température de l'essai de -150 à $+450^\circ\text{C}$ réglée à $\pm 0,3^\circ\text{C}$ (ou mieux) par rapport à la consigne
- vitesse de variation de la température de $\pm 0,1$ à $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$

VI.4. Types de déformation

• Le choix d'un type de déformation dépend notamment de la nature (solide, pâte ou liquide) et de l'état (état vitreux, transition vitreuse, état caoutchouteux, durcissement, fluidification, fusion, etc.) du matériau attendus lors de l'essai. Globalement, trois cas peuvent se présenter à l'expérimentateur, selon la valeur du module:

* les matériaux à haut module de Young ($E > \sim 10$ GPa) comme certains matériaux composites ou les céramiques sont analysés en traction-compression ou en flexion.

* Les matériaux solides de module inférieur peuvent être caractérisés en traction-compression ou en cisaillement.

* les matériaux pâteux sont généralement analysés en cisaillement. Les liquides (ex. : huiles, peintures, adhésifs, vernis) ne sont testés qu'en cisaillement ; pour ce dernier cas, le porteéchantillon est constitué d'un piston plongé dans un godet contenant l'échantillon ; le piston excite le liquide viscoélastique par un mouvement de pompage annulaire [124].

• Les Types de déformation géométries sont schématisées comme suit:

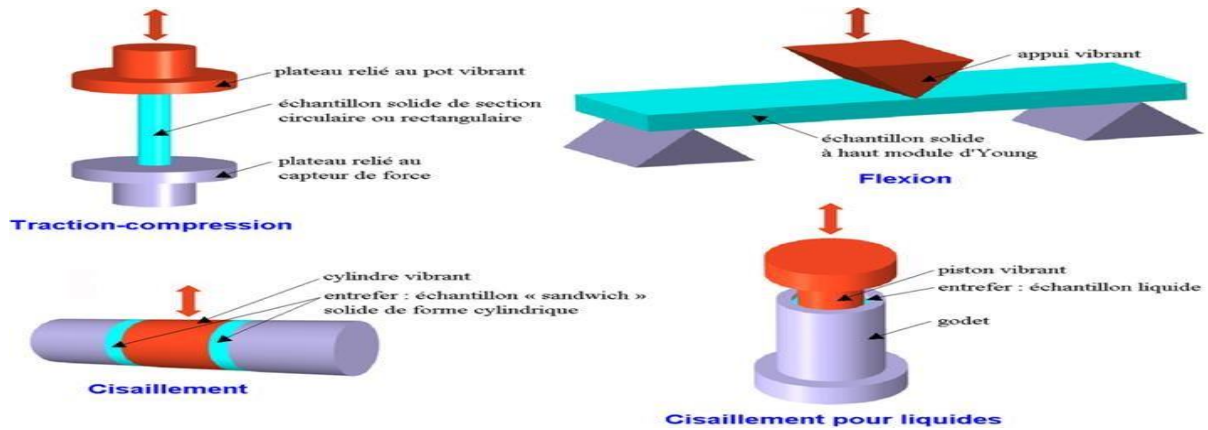


Figure IX.19. Les Types de déformation géométriques.

VI.5. La température de transition vitreuse T_g

- L'analyseur DMA est l'appareil le plus sensible pour sa détermination. De façon générale, le signal d'amortissement permet de définir très clairement la température de transition vitreuse.
- La température à laquelle la valeur du facteur de perte est maximale est appelée température de transition vitreuse, T_g .

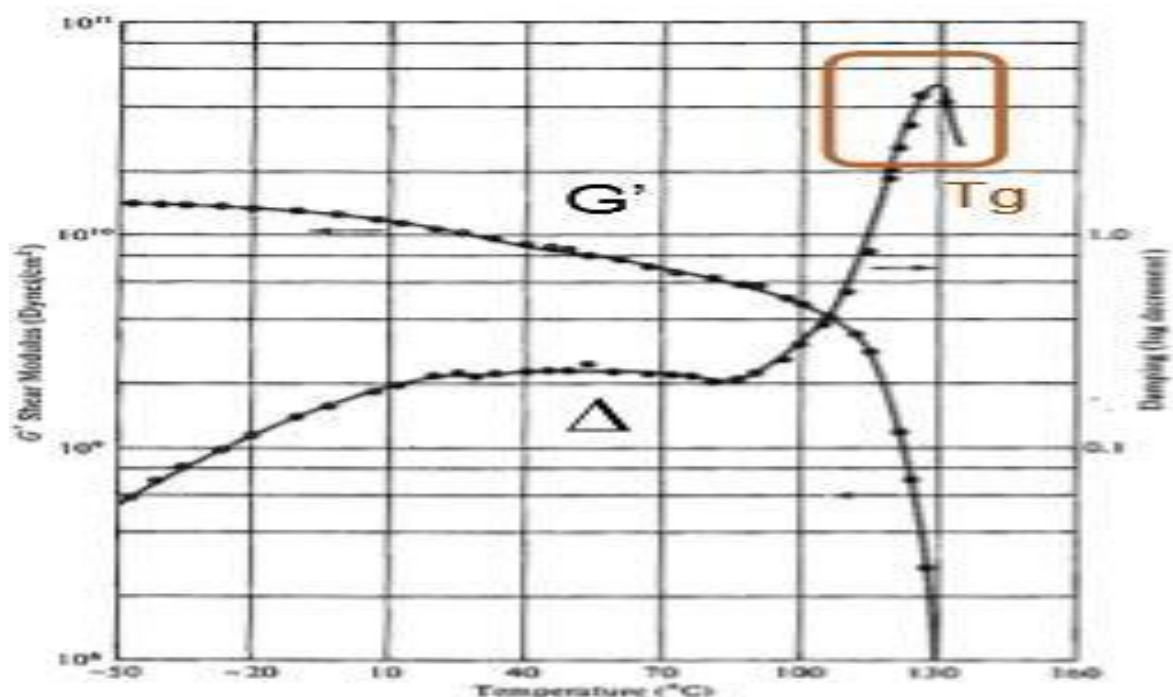


Figure IX.20. La température de transition vitreuse [124].

VI.6. Caractérisation d'un matériau à l'aide de la DMA:

- Des mesures en cisaillement permettent de déterminer en une seule mesure l'ensemble du comportement mécanique des matériaux thermoplastiques. Ceci est illustré par l'exemple du PET refroidi par trempe. La relaxation secondaire (relaxation β) a lieu à -70°C . la relaxation principale (T_g) est révélée à 80°C . le module augmente ensuite en raison de la cristallisation à froid (110°C). Lorsque la T augmente, les cristallites se réorganisent puis fondent. G' varie de 10^9 à 5.10^2Pa .
- Un PVC a été mesuré à l'aide du dispositif (Single Cantilever) entre -90 et 110°C . la courbe révèle deux zones de relaxation, qui dépendent de la fréquence. la relaxation secondaire, avec un pic $\tan\delta$ à -30°C est large et engendre un léger palier dans la courbe du module E' . Elle détermine le comportement mécanique aux basses températures. La relaxation principale correspond à la transition vitreuse. L'échantillon devient alors mou et le module diminue de trois décades, à 10MPa
- Le module élastique, déterminé par des mesures de flexion en trois points, des matériaux composites constitués de polymères réticulés chargés, est élevé à la température d'utilisation. La valeur du module de la plaque à circuits imprimés étudiée est de $24,2\text{GPa}$. le ramollissement à la T_g a été de plus mesuré. le module chute à $8,3\text{GPa}$. le palier de la courbe du module d'élasticité correspond à un pic dans les courbes du module de perte et du facteur de perte.

VI.7. Conclusion

- La DMA est plus sensible que d'autres techniques d'analyse thermique pour la détermination de T_g et la détection de transitions dans les composites.
- Elle présente plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes (DSC, TGA, TMA,.....):
- Elle offre une méthode facile à mettre en œuvre et simple d'emploi.

Rapidité satisfaisante.

- Excellente reproductibilité.
- Détermination précise de la zone de transition vitreuse, même pour des composés très réticulés ou très chargés.
-

VII. Détermination de l'indice de fluidité à chaud des matières thermoplastiques

VII.1. But de TP

L'objet de cette manipulation est de mesurer, en unité arbitraires, la fluidité à chaud des matières thermoplastiques dans des conditions définies de température et de pression. Les conditions opératoires pour chaque matière sont indiquées dans les spécifications à cette matière.

La fluidité à chaud des haut polymères dépend de la vitesse de cisaillement. Dans cet essai, les vitesses de cisaillement sont beaucoup plus faibles que l'on rencontre dans les conditions normales de fabrication, et par conséquent, les résultats obtenus par cette méthode pour différents thermoplastiques ne correspondent pas toujours à leur comportement dans les utilisations réelles. Cette méthode est utilisable pour un control de qualité.

VII.2. Appareillage

L'appareillage se compose principalement d'un plastomère d'extrusion opérant à une température fixée (rhéomètre capillaire). Sa forme générale est celle indiquée à la figure 1. La matière thermoplastique, contenue dans un cylindre vertical en métal, est extrudé à travers une filière au moyen d'un piston chargé. L'appareillage comporte les parties principales suivantes :

- Cylindre en acier
- Piston en acier
- Eléments chauffants et thermorégulateurs
- Thermomètre
- Filière en acier trempé
- Charge amovible
- Equipements accessoires : outillage pour le nettoyage et pour la mesure.

Echantillon

Les échantillons peuvent être de n'importe quelle forme pouvant être introduite dans la cavité du cylindre, par exemple, poudre, granulés, lambeau de feuilles, etc.

VII.3. Mode opératoire

Nettoyer l'appareil avant de commencer une série d'essais, le cylindre et le piston doivent être à la température choisie, depuis 15 minutes au moins.

Placer ensuite 4 à 8g d'échantillons dans le cylindre selon l'indice de fluidité prévu.

Pendant ce changement, comprimer la matière en exerçant une pression manuelle sur le piston. Lâcher le piston dans le cylindre, chargé ou non, selon la vitesse d'extrusion de la matière. Quatre minutes après avoir introduit entièrement l'échantillon, temps au bout duquel la température doit être revenue à la valeur choisie, placer la charge choisie sur le piston. En fonction de la viscosité réelle de la matière, laisser descendre le piston sous l'action de la pesanteur jusqu'à ce que le repère inférieur soit atteint. Lorsque le repère inférieur atteint le bord supérieur du cylindre, déclencher le chronomètre et couper la matière extrudée avec l'outil tranchant en écartant de nouveau la partie coupée. Recueillir ensuite les extrudats successivement coupée à des intervalles de temps qui dépendent de l'indice de fluidité de telle sorte que la longueur d'un extrudat ne soit pas inférieure à 10 mm.

Arrêter le découpage lorsque le repère supérieur de la tige du piston atteint le bord supérieur du cylindre. Eliminer les extrudats présentant des bulles d'air visibles. Peser individuellement les extrudats restant, au nombre de trois minimum, au milligramme près et calculer leur masse moyenne. Si la différence entre les valeurs minimales et maximales des pesées individuelles est supérieure de 15% à la moyenne, rejeter le résultat et recommencer l'essai une fraction de l'échantillon non encore utilisé.

VII.4. Expression des résultats

Exprimer l'indice de fluidité à chaud avec deux chiffres significatifs en utilisant la formule suivante :

$$I.F(T.M) = \frac{600 * m}{t} \quad \text{Eq (IX-14)}$$

Où IF est exprimé en gramme par 10 min ;

m est la masse moyenne des extrudats exprimée en gramme ;

t est la durée d'extrusion des extrudats exprimée en secondes ;

T est la température d'essai ;

Génie des polymères

M est la masse nominale en kilogramme.

Procès-verbal d'essai : le procès-verbal doit mentionner les indications suivantes :

- a) Nature et forme physique de la matière chargée dans le cylindre ;
- b) Détaille du conditionnement ;
- c) Détaille de stabilisation ;
- d) Diamètre de la filière, température et charge avec lesquelles l'essai a été exécuté ;
- e) Indice de fluidité en gramme par 10 min ;
- f) Mentionner tout comportement inhabituel de l'extrudat tel que : décoloration, collage, déformation de l'extrudat, ou variation inattendue de l'indice de fluidité, etc.

Normes recommandées :

ISO (R1133) ; ISO (R292) ; ASTM (D 1238) ; NF (T51-016) ; NF (T51-620) ; DIN (53736).

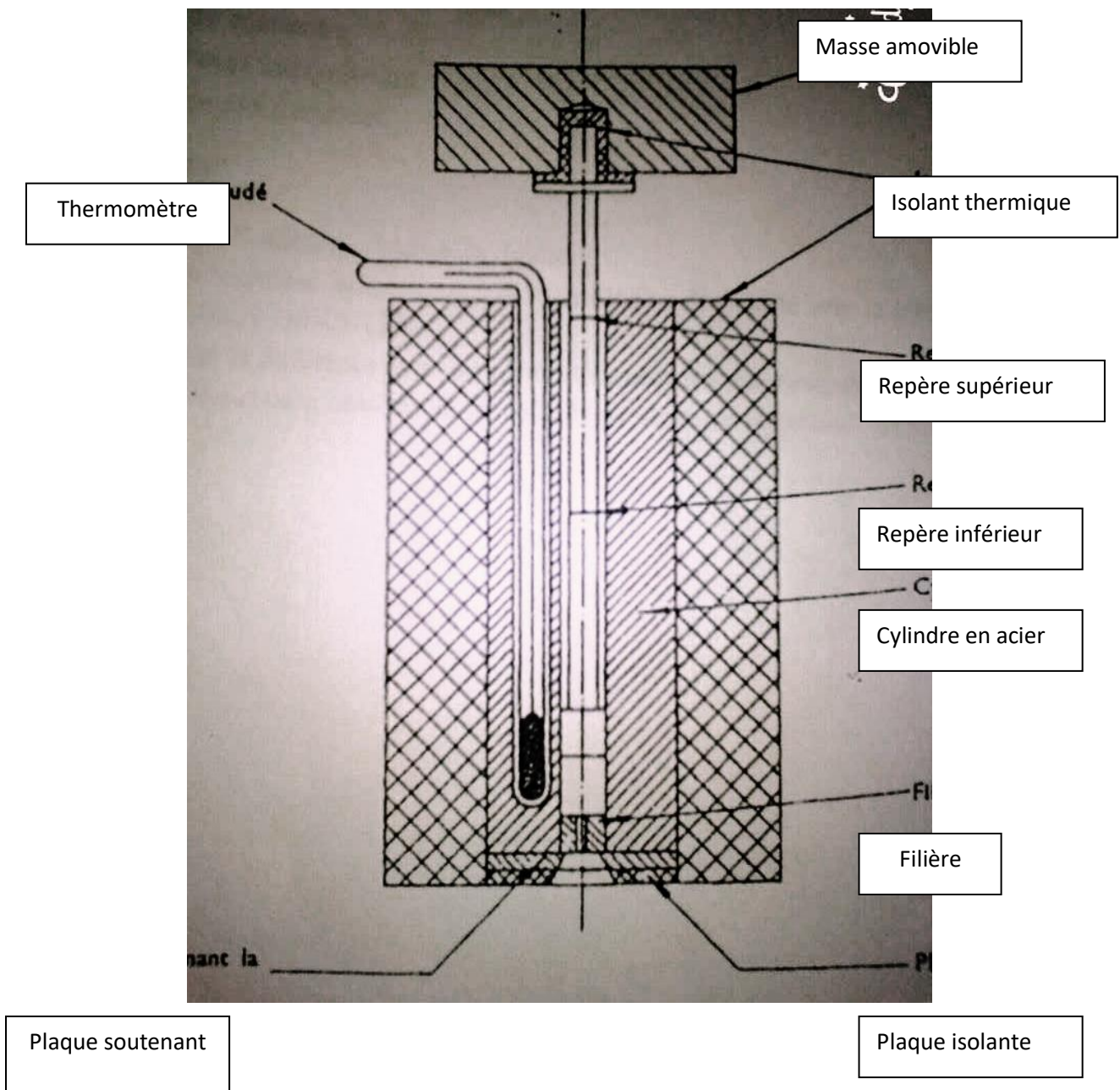


Figure IX.21. Appareil pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud.



Figure IX.22. Appareil pour la détermination de l'indice à chaud.

VIII. Viscosimètre à tube capillaire

VIII.1. Objectifs

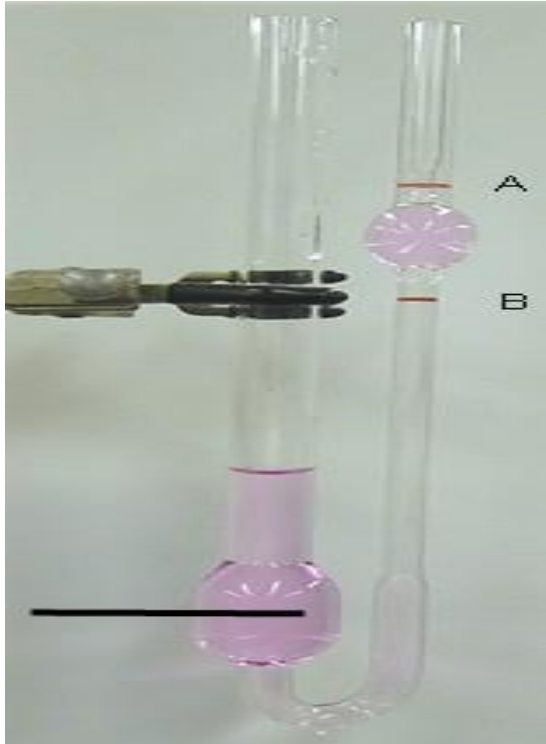
- Le but est de mesurer le temps nécessaire à un liquide pour passer du point supérieur A au point inférieur B.
- Le Δt ainsi obtenu permet de déterminer la viscosité dynamique (η) à taux de cisaillement faible du liquide.

VIII.2. Introduction

Le viscosimètre d'Ostwald, nommé d'après Wilhelm Ostwald, est un viscosimètre à capillaire composé d'un capillaire bien calibré, Une ampoule A portant deux repères A et b. Un réservoir en U contenant le liquide étudié. On aspire le liquide jusqu'à A et on mesure la durée Δt qu'il met pour s'écouler jusqu'au repère B. Ce temps d'écoulement est proportionnel à la viscosité dynamique du liquide et inversement proportionnel à la pression motrice. On montre que K étant une constante caractéristique de l'appareil. Les constructeurs délivrent avec chaque tube, un certificat d'étalonnage où intervient plutôt $\mathbf{K} : \eta = \mathbf{K} \cdot \rho \cdot t$

Le principe de l'appareil consiste à faire écouler de l'eau, dont on veut mesurer la viscosité, à travers un tube capillaire avec une vitesse débitante assez petite pour que la loi de Poiseuille puisse s'appliquer [122].

VIII.3. Appareillage



- Ampoule 2 est connectée avec un capillaire fin.
- Le capillaire fin est connecté à un tube sous forme de U muni d'une ampoule 1.
- A travers le tube capillaire le liquide s'écoule avec une vitesse mesurable. Deux marques A et B au dessus et en dessous de l'ampoule 2 le liquide coule sous son propre poids.

Figure IX.23. Viscosimètre à tube capillaire.

VIII.4. Matériels et solvants utilisés

- Eprouvette graduée
- Chronomètre
- Pycnomètre
- Pipette
- L'acide chromique
- L'eau distillée
- L'alcool ou l'acétone

VIII.5. Mode opératoire

- Nettoyer le viscosimètre avec de l'acide chromique, puis lavez soigneusement avec de l'eau distillée.
- Rincer le viscosimètre avec de l'alcool ou de l'acétone et séchez le

- Un volume suffisant de l'eau distillée est introduite par une pipette dans l'ampoule 1 de sorte que la partie courbée du tube est demi ou un peu plus de la moitié de l'ampoule 1 est rempli
- Serrez le viscosimètre en position verticale
- A l'aide de la poire-pipette, aspirer l'eau jusqu'à ce qu'elle dépasse la marque supérieure A et lui permet de couler sous son propre poids. le temps d'écoulement de l'eau de A à B est compté en commençant le chronomètre que le ménisque (la partie courbée de la surface d'un liquide, il peut être convexe concave) atteint juste la marque supérieure A et l'arrêt de la regarder comme le ménisque passe juste la marque B.
- Prendre la moyenne d'entre eux, maintenant retirer l'eau du viscosimètre et séchez le.
- Meme procedure avec l'acétone
- *Lavez-vous soigneusement les mains à l'eau et au savon à la fin de l'expérience.*

VIII.6. Théories

La méthode de mesure de la masse molaire moyenne dite moléculaire moyenne viscosémétrique $20000 < M_v < 10^6$, et $\eta \leq 2$

Le principe consiste à mesurer le temps d'écoulement du solvant et de plusieurs solutions macromoléculaires de concentration variables (≤ 1 g/dl) à travers un tube capillaire d'un viscosimètre selon la relation de poiseuille [123].

$$Q = (4R^4 \Delta P / \eta L) \quad \text{Eq (IX-15)}$$

K : constante caractéristique de l'appareil.

ρ : la densité est déterminée par pycnomètre (g/cm^3) (Kg/m^3)

t : temps d'écoulement des fluides (s)

Q : Débit volumique

$\Delta p/L$: La chute de pression par unité de longueur, qui est due à la viscosité.

R : le rayon du tube capillaire.

Et la masse déterminée comme suit :

On a la relation de Mark Howink

$$[\eta]_{\text{inh}} = K \cdot M_v^a$$

Eq (IX-16)

D'où

$[\eta]_{\text{inh}}$: Viscosité intrinsèque (dl /g)

A et K : Constantes

M_v : Masse molaire (g/mol)

Selon ces relations suivantes on peut mesurer la viscosité intrinsèque

$$\eta_{sp} / C = \eta + K' [\eta]^2 \cdot C \quad \text{Florry-Huggins} \quad \text{Eq (IX-17)}$$

K' : le coefficient de Huggins

$$[\eta]_{inh} = 1 / C \ln [\eta]_{red} = \eta + K'' [\eta]^2 \cdot C \quad \text{Kramer} \quad \text{Eq (IX-18)}$$

[η]_{red}: viscosité réduite

Sachant que $k'' = K' - 0,5$

IX. Conclusion

Les essais mécaniques et rhéologiques sont obligatoire pour tous produits polymères avant leur exposition à l'utilisation pour bien définir leur domaine d'application aussi les propriétés mécaniques ne seront significativement affectées aux hautes températures que par la dégradation chimique du réseau macromoléculaire.

Conclusion générale

L'ouvrage a été donc conçu comme un cours allant du niveau débutant jusqu'à celui du professionnel de génie de polymères. L'enseignement propose ne reste pas théorique mais s'appuie sur plusieurs travaux pratiques. Cette polycopie devrait être aussi utile à un enseignant qu'à un étudiant inscrit en licence génie des procédés. Nous espérons que la publication de notre cours rendra service aux collègues qu'ainsi aux étudiants dans le domaine de génie des polymères.

Références bibliographiques

- [1] N. Djamel eddine, Mémoire de master « Etude des mélanges de polymères PVC/PS », Université Mohamed Khider Biskra, 2012.
- [02] F. M. Ashby. D.R.H. Jones. Matériaux.1 : propriétés et applications, Ed, Bordas, Paris 1991.
- [03] N.Gallouze et N.Belhaneche- Bensemera, «Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxyde sous l'action de pollution atmosphérique », Journal de la Société Algérienne de Chimie, Volume (17),2006.
- [04] Dossier Enseignant, «VOYAGE EN INDUSTRIE» Cap Sciences , 2006.
- [05] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères », p : 1.2000.
- [06] M. Fontanille, Y. Gnanou, « Chimie et Physico-chimie des polymères », p : 2-3.2002.
- [07] Groupe Français des polymères, « initiation à la chimie et à physico-chimie des polymères », vol 8, structures des polymères et méthodes d'étude, GEP éd, Strasbourg, 1990.
- [08] Pierre-François thomas ; « Précis de physique-chimie » ; 2006.
- [09] M. Robstein ; C. Soerensen ; chimie avancée ; 2011.
- [10] M. Tayab, Cours Enseignement secondaire « Haba Abade Majid ».
- [11] S. Amara, Mémoire de master « Etude du mélange PVC/PS état fondu avec additif d'origine minérale Alun », Université Med Khider Biskra, 2017.
- [12] J. Mercier, G. Zanbelli, W. Kurz, « Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux ». 2012.
- [13] S. Baitar, Mémoire de master « Caractérisation physico-chimique des composites à base de polyéthylène PE », Université Med Khider Biskra, 2018.
- [14] A. Meharbi, « Etude du comportement des films polymériques à base de polystyrène et des mélanges (PVC/PS) », Université Med Khider Biskra, 2014.
- [15] P. Bodneir, J. Wang, « Microencapsulation of drugs with aqueous polymer dispersion», journal of pharmaceutical sciences, 2006.
- [16] H. G. Larth, J.W.Mays, « Modern methods of polymers characterization », New York, 1991.
- [17] A-F. Courgues, Lorenzon et J.M. Haudin, « Matériaux pour l'ingénieur » 2006.
- [18]: S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, 2005.

- [19] William D. Callister, Jr. science et génie des matériaux, John Wiley et Sons, Inc., 2006.
- [20]: Philippe GALEZ-Mesures Physiques Annecy-Polymères et composites, 2011.
- [23]: Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).
- [24]: J. Rietsch, B. Bouette. The compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures, 1990.
- [25]: J. Richeton, S. Ahzi, L. Daridon, Y. Rémond, A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures. Polymer, 46, 6035-6043, 2005.
- [26]. OCCHIELLO E., Polyurethanes : chemistry and technology, Wiley, New York, 2003.
- [27] JONES R.G., ANDO W., CHOJNOWSKI J. (Eds.), Silicon –containing Polymers, Kluwer
- [28]. Academic Publishers, Norwell, Dordrecht, 2001.
- [29]. T. Achibat, A. Boukenter, E. Duval, A. Mermet, M. Aboulfaraj, S. Etienne, C. G'Sell, Polymer, 36, 1995.
- [30]. P. Bourson, A. Dahoun, J. Martin, M. Ponçot, Dispositif de Détermination du Comportement Mécanique Local d'une Eprouvette de Matériau, Brevet, Dépôt n° 1159297, 14 octobre 2011.
- [31]. P.B. Bowden, The yield behavior of glassy polymers, R.N. Chap. in The physics of glassy polymers, R.N. Haward, Material Science Series, Applied Science Publishers LTD, London, p 286. 1973
- [32]. H.R. Brown, Macromolecules 24, 1991.
- [33]. F. Bueche, J. Appl. Polymer Sci. 4, 1960.
- [34]. D.S. Dugdale, J. Mech. Phys. Solids, 8, 1960.
- [35]. O.A. Hassan and M.C. Boyce, Polymer, 34, 5085. 1993
- [36]. L. Hubert, L. David, Y. Germain, R. Séguéla, G. Vigier, Matériaux et Techniques, 7-8, 29-32. 2000.
- [37]. T. Labour, G. Vigier, R. Séguéla, C. Gauthier, G. Orange, Journal of poly. Sci. Part B. Polym. Phys., 40, 31-328. 2002.

- [38] D. C. MILES et J. H. BRISTON, «Technologie des polymères», Traduit par P. T. MAC et D. V. QUANG, Dunod, Paris, pp : 133-160.1968.
- [39] E. POSTAIRE, « Les matières plastiques à usage pharmaceutique », Edition médicales internationales, Paris, pp: 145.2000.
- [40] .S. MARCEAU, "Architecture multi échelle et propriétés mécaniques de nanocomposites », Thèse de doctorat, Université de Savoie, France, pp :35.2003.
- [41] .« Connaissance de polyéthylène », Documentation technique de la société ELF ATCHEM, octobre 1995.
- [42] .J. P. TROTIGNE, J. VERDU, A. DOBRACZ et M. PIPERAND, « Matières plastiques, structures, propriétés, mise en œuvre, normalisation », Nathan, Paris, pp : 53-156. 1996.
- [43]. «Différents types de matières plastiques», Dossiers Enseignant voyage en industrie, CAPSCIENCE, pp1-5.2006.
- [44]. E.Koller, « Synthèse », Dictionnaire Encyclopédique des sciences des matériaux, Ed Dunod Paris, pp 480,559. 2008.
- [45]. J.H.Saunders.K.C.Frish, « polyurethanes: chemistry and technology », Interscience publisher, pp 368-375.1962.
- [46]. M.Biron, «Elastomères thermoplastiques », Techniques de l'ingénieur, vol M3400.2000.
- [47]. E. Thomas, Rush et Daniel, S.Raden, «Choisir ses catalyseurs pour mousse polyuréthanes»,Revue Caoutchoucs et Plastiques, N°610, 75-78.1981.
- [48]. L.Thiele,R.Becker « Catalytic mechanism of polyurethane formation», Adv.Urethane Sci.Techol, N°12, 59-85.1993.
- [49] .A.Lapraud, «Modification chimique des polyuréthanes thermoplastiques –Etude des réactions chimiques menant à l'auto réticulation et de micro organisation physique pour le contrôle des propriétés», thèse de doctorat, INSA Lyon, 15-19.2005.
- [50]. R.W.Lenz, «Organic chemistry of synthetic high polymers» Interscience Publishers INC ,1967 .
- [51] . Y.Marotel, «Polyuréthanes» , Techniques de l'ingénieur, vol AM 3425.2000.

- [52]. J.P.Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski, M.Piperaud, «Précis matières plastiques : structure, propriétés, mise en œuvre, normalisation», Ed Nathan, pp 126-127. 2006.
- [53] . J.Bost, «Matières plastiques. I.Chimie application», Techniques et documentation, Ed. Lavoisier, pp 105-388.1985.
- [54] .D.Mouton, «Ignifugation des mousses rigides de PU et PIR», Revue des caoutchoucs et plastiques, N° 578, 26.1978.
- [55] . M.Carrega et Coll., «Matériaux polymères»,2é édition L'Usine nouvelle-Dunod , pp 239-241.2007.
- [56] J.Charles Caudron, «Etude du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage», Ed ADEME, p 6.2003.
- [57] P. J. Herrera-franco, A. Valadez-gonzalez, A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites, Composites Part B: Engineering, 36 : 597-608. 2005.
- [58] . Y.A. El-Shekeil, S.M Sapuan, A. Khalina, E.S Zainudin, O.M Al-Shuja'a, Influence of chemical treatment on the tensile properties of kenaf fiber reinforced thermoplastic polyurethane composite, Express Polymer Letters, 6 : 1032–1040. 2012.
- [59] .L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, Die Ange wandte Makromolekulare Chemie, 108-116.1999.
- [60] . M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, L. Zaidi, Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites, Express Polymer Letters,1: 467–473.2007.
- [61] . M. Bengtsson, K. Oksman, The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites, Composites, Part A, 37: 752–765.2006.
- [62] . S. Boufi, M. Abdelmouleh, M.N. Belgacem, A. Dufresne, Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading, Composites Science and Technology, 67: 1627–1639.2007.
- [63] .R. Banat, M. Fares, Olive Oil Waste Filled High Density Polyethylene BioComposite: Mechanical, Morphological and Water Absorption Properties, International Journal of Composite Materials, 5: 133-141.2015.

- [64] J.A. Brydson, *Plastics Materials*, 6th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, pp.41, 1995.
- [65] S.Saha, S.Pal, *J. Biomech.* 17-467–478. 1984.
- [66] B.Kaczmarczyk, B.Morejko-Buz, A.Stolarzewicz, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370-899–903. 2001.
- [67] F.J. Boerio, J.L. Koenig, *J. Macromol. Sci. C7*-209. 1972.
- [68] G. Zifferer, A. Kornherr, *J. Chem. Phys.* 122, 204906. 2005.
- [69] P. Derreumaux, M. Dauchez, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 295-203. 1993.
- [70] M. Chhiba, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 326, 35. 1994.
- [71] F. Tristram, V. Durier, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 377, 47–56. 1996.
- [72] F. Tristram, V. Durier, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 378, 249. 1996.
- [73] M. Chhiba, F. Tristram, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.* 405, 113. 1997.
- [74] Z. Cherrak, P. Lagant, N. Benharrats, A. Semmoud, F. Hamdache, G. Vergoten, *Spectrochim. Acta A61*, 1419–1429. 2005.
- [75] V. Durier, F. Tristram, G. Vergoten, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 395–396, 81–90. 1997.
- [76] H.A. Willis, V.J.I. Zichy, P.J. Hendra, *Polymer* 10, 737. 1969.
- [77] X.S. Xu, *Opt. Commun.* 199, 89. 2001.
- [78] X. Xu, H. Ming, Q. Zhang, Y. Zhang, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 4, 237–242. 2002.
- [79] H. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.* 7, 1697–1714. 1993.
- [80] H. MasRosemal, S. MasHaris, S. Kathiresan, Mohan, *Pharm. Chem.* 2, 316–323. 2010.
- [81] A. Neppel, I.S. Butler, *J. Raman Spectrosc.* 15, 257–263. 1984.
- [82] P.R. Sundararajan, P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5025–5031. 1974.
- [83] D.J. Ward, G.R. Mitchell, *Phys. Scr. T57*, 153–160. 1995.
- [84] H. Tadokoro, K. Tai, M. Yokoyama, M. Kobayashi, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 11, 825. 1973.
- [85] M.A. Mora, M.F. Rubio-Arroyo, R. Salcedo, *Polymer* 35, 1078–1083. 1994.

- [86] F. Bosscher, G. ten Brinke, A. Eshuis, G. Challa, *Macromolecules* 15, 1364. 1982.
- [87] E. Schomaker, G. Challa, *Macromolecules* 22, 3337–3341. 1989.
- [88] M. Vacatello, P. J. Flory, *Macromolecules* 19, 405. 1986.
- [89] A. Jain, R. M. Mishra, P. Tandon, V. D. Gupta, *J. Macromol. Sci.* 45, 263. 2006.
- [90] S. K. Dirlikov, J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* 33, 551–555. 1979.
- [91] G. W. Ehrenstein F. Montagne, *Matériaux polymères : structure, propriétés et applications*, Edition Hermès science publications, 2000.
- [92] : J. Rietsch, B. Bouette. The compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures , 1 990.
- [93]: I. Teraoka, *Polymer Solutions, An introduction to physical properties*, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, 2002.
- [94] : Lakhdari, f. Synthèses de polymères photorésistants, mémoire de magister, . Université des sciences et de la technologie d'Oran. 2008.
- [95] Talal El Sayed, contribution à l'étude de polymères électro actifs par courant et fluage thermo stimulés, Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse , 1983.
- [96] MOHAMED DIFFALAH, étude des relaxations diélectriques dans le chlorure de polyvinyle par la méthode des courants de dépolarisation stimulés thermiquement .Thèse de magistère, Oran. octobre 1985.
- [97] . Y. Marotel, «Polyuréthanes» , *Techniques de l'ingénieur*, vol AM 3425. 2000.
- [98]. J. P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud, «Précis matières plastiques : structure, propriétés, mise en œuvre, normalisation», Ed Nathan, pp 126-127. 2006.
- [99] . J. Bost, «Matières plastiques. I. Chimie application», *Techniques et documentation*, Ed. Lavoisier, pp 105-388. 1985.
- [100] . D. Mouton, «Ignifugation des mousses rigides de PU et PIR», *Revue des caoutchoucs et plastiques*, N° 578, 26. 1978.
- [101] . M. Carrega et Coll., «Matériaux polymères», 2^e édition L'Usine nouvelle-Dunod , pp 239-241. 2007.

- [102] J.Charles Caudron, «Etude du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage», Ed ADEME,p 6.2003.
- [103] P. J. Herrera-franco, A. Valadez-gonzalez, A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites, *Composites Part B: Engineering*, 36 : 597-608. 2005.
- [104] . Y.A. El-Shekeil, S.M Sapuan, A. Khalina, E.S Zainudin, O.M Al-Shuja'a, Influence of chemical treatment on the tensile properties of kenaf fiber reinforced thermoplastic polyurethane composite, *Express Polymer Letters*, 6 : 1032–1040. 2012.
- [105] . L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, Die Ange wandte Makromolekulare Chemie, 108-116. 1999.
- [106] . M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, L. Zaidi, Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites, *Express Polymer Letters*, 1: 467–473.2007.
- [106] . M. Bengtsson, K. Oksman, The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites, *Composites, Part A*, 37: 752–765.2006.
- [107] . S. Boufi, M. Abdelmouleh, M.N. Belgacem, A. Dufresne, Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading, *Composites Science and Technology*, 67: 1627–1639.2007.
- [108] .R. Banat, M. Fares, Olive Oil Waste Filled High Density Polyethylene BioComposite: Mechanical, Morphological and Water Absorption Properties, *International Journal of Composite Materials*, 5: 133-141.2015.
- [109] . A.F. Koutsomitopoulou, J.C. Bénézet, A. Bergeret, G.C. Papanicolaou, Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA-matrix biocomposites, *Powder Technology*, 255: 10–16.2014.
- [110]. Zimmerman J., Polyamides, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 11, 315-380.1990.
- [111] . Benson S.W., Shaw R., *Organic Peroxides*, Wiley-Interscience Ed., New York, Vol. I, Chap. II, p. 128.1970.
- [112] . Guerin B., Polyamides, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites A* 3360,1-19.1994.
- [113]. Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y.1953.
- [114] . Williams I.G., *Flame retarded polyamides – development, types and applications*,

Plastic and Rubber Processing and Applications, 4(3) ,239-246.1984.

[115] . Hochberg A., Processings of SPE ANTEC, Detroit, MI, 1996.

[116] . Zedek Rezika, « Etude d'un transistor organique transparent avec PMMA comme isolant de grille», Mémoire de Magister en électronique, Université de Tizi-Ouzou.

[117]. Azzi Nadia, « Effet du vieillissement thermique sur la rigidité diélectrique du polyméthacrylate de méthyle », Mémoire de Magister en électrotechnique, Université de Tizi-Ouzou,2017.

[118] . Benabid Zouai Fatma Zohra, « Etude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/Maghnite en vue d'application comme revêtement », Thèse de Doctorat en sciences, Université de Sétif ,2015.

[119] . Abdelghani Laachachi, « Polyméthacrylate de méthyle (PMMA): Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés », Thèse de Doctorat en chimie, Université de Metz,2005.

[120]. D. C. Miles et J. H. Briston. Technologie des polymères. Paris : Dunod, 1968

[121]. J. Bost. Matières plastiques I : Chimie applications. 2^{ème} Edition, Paris : Techniques et Documentation-Lavoisier, 1992.

[122]. J. E. Mark, B. Erman and F. R. Eirich. The Science and Technology of Rubber. United Kingdom : Elsevier, Academic Press, 2005.

[123] . J. A. Brydson. Plastic Materials. London : Butterworth-Heinemann, 1999.

[124]. A. Ciesielski. An Introduction to Rubber technology. United Kingdom : Rapra Technology LTD, 1999.