

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



École Nationale Polytechnique d'Oran-Maurice Audin ENPO-MA
Formation d'ingénieurs

Domaine	Sciences et Technologies (ST)
Filière	Génie Mécanique
Spécialités	Systemes Énergétiques Productique Mécanique Construction Automobile

Cours de Matériaux 2

Dr. Benyamina Melouka

Maître de Conférences classe B

Département de Génie Mécanique

ENPO-MA

melouka.benyamina@enp-oran.dz

2023/2024

Préface

Depuis l'aube de l'humanité, les matériaux ont joué un rôle central dans notre quotidien et dans l'évolution de notre histoire. Au fil du temps, ces matériaux ont évolué pour devenir plus résistants et plus intelligents, conférant ainsi à notre environnement des fonctionnalités nouvelles et innovantes. Aujourd'hui, nous sommes entourés d'objets qui tirent parti des avancées matérielles, et il est essentiel de comprendre les différentes familles de matériaux, la démarche scientifique liée à la conception de nouveaux matériaux, ainsi que les enjeux liés à ces matériaux dans les domaines de l'environnement, de l'énergie, et des technologies de l'information et de la communication.

Un matériau peut être défini comme une substance d'origine naturelle ou artificielle utilisée et/ou conçue par l'homme pour fabriquer des objets, construire des bâtiments ou des machines. Les matériaux sont caractérisés par leur provenance (qu'ils proviennent d'êtres vivants ou non) ainsi que par leurs propriétés, qu'elles soient mécaniques (flexibilité ou rigidité), chimiques (perméabilité ou imperméabilité à l'eau) ou physiques (conductivité électrique ou thermique).

Les matériaux sont généralement classés en plusieurs grandes familles, chacune ayant ses propres caractéristiques et applications spécifiques. Il y a les matériaux organiques, issus des êtres vivants, et les matériaux minéraux ou inorganiques, comme les roches, les céramiques et le verre. On trouve également les matériaux métalliques et les matériaux plastiques, qui proviennent en général de combustibles fossiles, tels que le pétrole. Enfin, les matériaux composites combinent plusieurs matériaux de familles différentes afin d'obtenir des propriétés variées.

Ce document constitue le support de cours intitulé « Matériaux 2 », conforme aux programmes officiels de la formation d'ingénieurs, destiné aux étudiants de première année filière de génie mécanique.

Ce polycopié est conçu comme étant un guide d'apprentissage sur les matériaux polymères, les composites, les céramiques et les verres. Il vise à fournir une introduction approfondie à ces familles de matériaux, en abordant leur histoire, leur synthèse, leur structure, leurs propriétés, ainsi que leurs mécanismes de déformation et de rupture.

Ce polycopié a été conçu dans le but de fournir aux étudiants une compréhension approfondie des différents types de matériaux. L'importance de ce cours réside dans la compréhension des propriétés distinctives de ces matériaux, ainsi que dans l'application de ces connaissances pour résoudre des problèmes techniques complexes.

À la fin de ce cours, les étudiants seront capables de :

- Comprendre la composition structurale et les propriétés des différents matériaux
- Appliquer des connaissances théoriques à des scénarios réels, tels que la sélection de matériaux, la mise en œuvre et la conception de produit.
- Analyser les facteurs influençant le comportement mécanique des polymères.
- Identifier et décrire les mécanismes de déformation et de rupture des matériaux.

En étudiant les propriétés physiques, mécaniques et chimiques de ces matériaux, les étudiants seront en mesure d'identifier les usages appropriés et d'optimiser leur performance dans des applications spécifiques.

Le polycopié est réparti en six chapitres, chacun couvrant un aspect spécifique des trois familles des matériaux : polymères, composites et céramiques. Voici un aperçu du contenu de chaque chapitre :

Chapitre 01 : Introduction aux matériaux polymères

Ce chapitre présente une vue d'ensemble des matériaux polymères en mettant en lumière leur histoire, leur structure, et leur mode de formation. Il explore le concept de macromolécule, le processus de polymérisation, ainsi que les différentes classifications des polymères selon leur structure chimique et leurs propriétés physiques. Il aborde également la masse macromoléculaire et les forces de cohésion qui influencent les caractéristiques des polymères.

Chapitre 02 : Synthèse et mise en forme des polymères

Ce chapitre aborde les différentes méthodes de synthèse des polymères ainsi que les procédés industriels de mise en forme. Il décrit des techniques telles que l'injection, l'extrusion, et le thermoformage, qui permettent de transformer les polymères en produits finis. L'accent est mis sur les procédés spécifiques qui influencent la structure et les propriétés des polymères.

Chapitre 03 : Structure et propriétés des polymères

Dans ce chapitre, l'accent est mis sur la relation entre la structure et les propriétés des polymères. Il explore les polymères semi-cristallins et amorphes, en décrivant l'organisation de leurs chaînes macromoléculaires. Les transitions physiques telles que la température de fusion et la transition vitreuse sont également abordées, en relation avec les propriétés mécaniques et thermiques des polymères.

Chapitre 04 : Mécanismes de déformation et de rupture des polymères solides

Ce chapitre analyse les mécanismes de déformation et de rupture dans les polymères solides. Il explore le comportement mécanique sous contrainte, l'influence de la température, et les processus de déformation plastique et élastique. Les différents mécanismes de rupture, tels que le crazing et la fissuration, sont également étudiés, en particulier dans les polymères semi-cristallins.

Chapitre 05 : Les matériaux composites

Ce chapitre se concentre sur les matériaux composites, définissant leurs constituants et leur structure. Il aborde les avantages de l'utilisation de composites, la synergie entre les différents matériaux, ainsi que les procédés de fabrication spécifiques, tels que le moulage et l'enroulement filamentaire. Les propriétés mécaniques et les lois de mélange utilisées pour prédire les performances des composites sont également décrites.

Chapitre 06 : Les matériaux céramiques et les verres

Ce dernier chapitre introduit les matériaux céramiques et les verres, en explorant leurs propriétés uniques et leurs structures atomiques. Il présente les techniques de fabrication, la classification des céramiques et des verres, ainsi que leurs applications industrielles. Les propriétés physiques et mécaniques, ainsi que la microstructure des céramiques et la structure amorphe des verres, sont également abordées.

Table de matières

Chapitre 1 : INTRODUCTION AUX MATERIAUX POLYMERES	1
1 Introduction	1
2 Historique	2
3 Notion de macromolécule	3
3.1 Monomère	3
3.2 Macromolécule	3
3.3 La polymérisation	4
3.4 Motif de répétition	4
3.5 Polymère	5
4 Structure des différents polymères	6
4.1 Liaisons covalentes	6
4.2 Liaisons ioniques	6
4.3 Liaisons hydrogène	7
4.4 Forces de Van Der Waals	7
5 Masse macromoléculaire	8
5.1 Le degré de polymérisation (DP)	8
5.2 Masse moléculaire en nombre (Mn)	9
5.3 Degré de polymérisation en nombre (DPn)	9
5.4 La masse molaire moyenne en masse (Mw)	9
5.5 Degré de polymérisation en poids (DPw)	10
5.6 Polydispersité (I)	10
5.7 Masse moyenne d'ordre z (Mz)	10
5.8 Masse moyenne en viscosité (Mv)	10
6 Classification des polymères	11
6.1 Selon leur dimensionnalité et architecture	11
6.2 Selon la disposition des monomères	12
6.3 Selon la tacticité	13
6.4 Selon l'état physique : amorphe, semi-cristallin	14
6.5 Selon l'origine	15
6.6 Selon les propriétés	15
a) Polymères thermoplastiques	16
b) Polymères thermodurcissables	16
c) Élastomères	17
Exercices d'application sur les matériaux polymères	18
Chapitre 2 : SYNTHÈSE ET MISE EN FORME DES POLYMERES	25
1 Introduction	25

2	La synthèse des polymères	26
3	Processus de mise en forme des polymères	29
3.1	Le procédé d'injection	29
3.2	Le procédé d'injection-soufflage	31
3.3	Le procédé extrusion	32
3.4	Le procédé extrusion soufflage	34
3.5	Le procédé de thermoformage	35
3.6	Calandrage	36
3.7	ROTO moulage	37
	Exercices sur la synthèse et de la mise en forme des polymères.	38
	Chapitre 3 : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES POLYMÈRES	40
1	Introduction	40
2	Les polymères semi-cristallins	40
2.1	Assemblage régulier de chaînes macromoléculaires, les réseaux de Bravais et le motif	42
2.2	Les règles d'empilements cristallins de polymère	44
2.3	Le taux de cristallinité	45
a)	Le taux de cristallinité en volume	46
b)	Le taux de cristallinité en masse	46
c)	Détermination expérimentale	46
d)	Facteurs influençant le taux de cristallinité	47
e)	Relation avec les propriétés du matériau	47
f)	Importance du contrôle du taux de cristallinité	47
3	Le polymère amorphe	47
4	Polymères fortement anisotrope	48
5	État physique – la Transition vitreuse T_g et la Température de fusion T_m	49
a)	Polymères Amorphes	50
b)	Polymères Semi-Cristallins	50
c)	Polymères Cristallins	51
	Exercices d'application sur les structures et propriétés des polymères.	52
	Chapitre 4 : MECANISMES DE DEFORMATION ET DE RUPTURE DES POLYMERES SOLIDES	55
1	Introduction	55
2	Microstructure et morphologie des polymères semi-cristallins	56
3	Comportements mécaniques des polymères	57
3.1	Le comportement contrainte-déformation des polymères	57
3.2	Influence de la température sur le module d'Young	60
4	Mécanismes d'endommagement	61
4.1	Régime élastique	
4.1.1	Origine Atomique de l'Élasticité Domaine d'élasticité et de plasticité	61
4.1.2	Domaine d'élasticité et de plasticité	61
4.1.3	Compréhension atomique	62
4.1.4	Force Interatomique résultante	62
4.1.5	Comportement à l'équilibre	62

4.1.6	Module de Young et estimation des raideurs	62
4.1.7	Élasticité enthalpique et élasticité entropique	64
4.2	Les Mécanismes de Déformation Plastique : Cisaillement Local et Global	65
4.2.1	Cisaillement Local	65
4.2.2	Cisaillement Global	65
	a) Effet des défauts et cas des polymères multi-phasés	66
	b) Effet des "grandes" déformations	66
4.2.3	Le crazing	67
	a) Nucléation des craquelures	67
	b) Croissance des craquelures	68
	c) Rupture des craquelures	68
5	Les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins	69
5.1	Déformation de la phase cristalline	69
5.2	Déformation des empilements de lamelles	70
5.3	Déformation des sphérolites	71
	Exercices d'Application sur la Déformation et la Rupture des Polymères.	74
	Chapitre 5 : LES MATERIAUX COMPOSITES	76
1	Introduction	76
2	Définition et avantage des composites	76
3	Synergies et améliorations obtenues avec les composites	77
4	Les constituants du matériau composite	78
	4.1 La Matrice	78
	4.2 Renforts fibres	79
5	Principales familles de composites	81
6	Mise en œuvre des composites	83
	6.1 Le moulage au contact	83
	6.2 Le moulage par projection	83
	6.3 Enroulement filamentaire	84
	6.4 Le moulage par pultrusion	85
	6.5 Moulage par injection R.T.M	86
7	Propriétés mécaniques des composites	87
	7.1 Homogénéisation micromécanique	87
	7.2 Loi des mélanges	87
	7.2.1 Fractions volumiques	87
	7.2.2 Fractions massiques	88
	7.2.3 Relation entre fractions volumiques et fractions massiques	89
	7.3 Détermination des propriétés élastiques d'un pli unidirectionnel	90
	7.3.1 Module d'élasticité longitudinal	90
	7.3.2 Module d'élasticité transversal	91
	7.3.3 Module de cisaillement	94
	7.3.4 Coefficient de Poisson	96
	7.3.5 Méthodes analytiques pour la détermination des modules d'élasticité du pli	96
	Exercices d'Application sur les Composites	97

Chapitre 6 : LES MATERIAUX CERAMIQUES ET LES VERRES	103
1 Introduction	103
2 Définition des Matériaux Céramiques	103
2.1 Classification des Matériaux Céramiques	104
2.2 Liaisons interatomiques des matériaux	106
3 Les Verres	107
3.1 Définition et Classification des Verres	107
3.2 Applications des Verres	108
4 Propriétés des Matériaux Céramiques et Verres	109
4.1 Propriétés Physiques	109
4.2 Propriétés Mécaniques	110
5 Structure Cristalline des Céramiques	114
5.1 Microstructure des Céramiques	114
5.2 Structure Amorphe des Verres	114
6 Techniques de Fabrication	115
6.1 Fabrication des Céramiques	115
6.2 Fabrication des Verres	115

Bibliographie

Chapitre 1

INTRODUCTION AUX MATERIAUX POLYMERES

1. Introduction

Ce chapitre propose une introduction générale aux matériaux polymères, en mettant l'accent sur leur histoire, la notion de macromolécule, la cohésion des systèmes macromoléculaires, la masse macromoléculaire et la classification des polymères.

Les polymères sont des matériaux organiques, polyvalents et omniprésents qui ont révolutionné de nombreux aspects de notre vie moderne, ils peuvent être classés en deux catégories principales : les polymères naturels et les polymères synthétiques. Les polymères naturels, comme la cellulose et la soie, sont présents dans la nature et peuvent être extraits de sources renouvelables telles que les plantes et les animaux. Les polymères synthétiques, en revanche, sont fabriqués par l'homme à partir de matières premières pétrochimiques ou d'autres sources.

L'utilisation croissante des polymères dans divers secteurs industriels et de conception de systèmes et dispositifs est due à plusieurs facteurs clés. Tout d'abord, les polymères offrent une large gamme de propriétés physiques et chimiques, ce qui permet aux ingénieurs et aux concepteurs de les adapter aux besoins spécifiques de chaque application. De plus, les polymères sont généralement légers, ce qui les rend attrayants pour les applications nécessitant des matériaux à faible poids. Ils présentent également une bonne résistance à la corrosion, une grande flexibilité et une capacité d'isolation électrique, ce qui les rend polyvalents dans de nombreux domaines.

La diversité des architectures macromoléculaires disponibles dans les polymères est un autre aspect important de leur popularité croissante. Les polymères peuvent être synthétisés à partir de différentes chimies de polymérisation, ce qui permet de créer des structures moléculaires uniques. Ces architectures macromoléculaires peuvent être contrôlées pour obtenir des propriétés spécifiques, telles que la résistance mécanique, la flexibilité, la conductivité électrique, etc.

Les procédés d'élaboration et de mise en œuvre des polymères jouent également un rôle crucial dans la génération de microstructures et de morphologies spécifiques, qui influencent à leur tour les comportements physiques des matériaux. Les techniques de traitement des polymères, telles que l'extrusion, l'injection, le moulage par compression, permettent de fabriquer des pièces complexes avec

précision et efficacité. Ces procédés permettent également d'introduire des charges, des additifs ou des renforts pour améliorer les propriétés des polymères.

La relation entre la structure et les propriétés des polymères est essentielle pour comprendre leur comportement dans différentes applications. En étudiant les propriétés chimiques, physiques et mécaniques des polymères. Les scientifiques et les ingénieurs peuvent sélectionner les matériaux appropriés pour une conception optimale. La connaissance approfondie des polymères et de la science des matériaux permet de choisir les bonnes combinaisons de monomères, de polymères et d'additifs pour obtenir les propriétés désirées.

Enfin, la durabilité des solutions polymères est un aspect crucial dans de nombreuses applications. Les polymères peuvent être conçus pour être résistants aux conditions environnementales, à la dégradation chimique, à la chaleur, etc. Comprendre les mécanismes de vieillissement et de dégradation des polymères permet de développer des solutions durables et de prolonger la durée de vie des produits.

La place croissante des polymères dans de nombreuses applications est due à leur diversité de propriétés, à la flexibilité de leurs architectures macromoléculaires, à la maîtrise des procédés de fabrication et à la compréhension approfondie de la relation structure-propriétés. Ces facteurs permettent aux polymères d'être utilisés de manière efficace et durable dans des domaines tels que le transport, l'environnement, l'énergie, l'ingénierie médicale, et bien d'autres encore.

2. Historique

L'histoire des matériaux polymères remonte à des milliers d'années, avec des exemples de polymères naturels utilisés par les anciennes civilisations. Cependant, la science des polymères telle que nous la connaissons aujourd'hui a commencé à se développer au XIXe siècle. Voici un aperçu de l'historique des matériaux polymères.

- Les premières utilisations connues des polymères remontent à l'Antiquité. Les civilisations anciennes utilisaient des matériaux naturels tels que la cire d'abeille, la résine et le caoutchouc pour diverses applications. Par exemple, les Égyptiens utilisaient la cire d'abeille pour sceller des documents et fabriquaient des objets en caoutchouc naturel.
- 19e siècle : L'ère moderne des polymères a véritablement commencé au 19e siècle avec la découverte du premier polymère synthétique, le Parkesine (ou Xylonite). Inventé par Alexander Parkes en 1855, le Parkesine était fabriqué à partir de nitrocellulose et de camphre, et il pouvait être moulé en différentes formes. Cependant, il était inflammable et cher à produire, limitant ainsi sa commercialisation.
- Années 1900-1920 : Pendant cette période, plusieurs polymères importants ont été découverts. En 1907, Leo Baekeland a inventé la bakélite, le premier plastique entièrement synthétique, à partir de la réaction de phénol et de

formaldéhyde. La bakélite était résistante à la chaleur et à l'électricité, ce qui en faisait un matériau idéal pour les applications industrielles et électroniques.

- **Années 1930-1950 :** Au cours de cette période, les développements majeurs ont été réalisés dans le domaine des polymères synthétiques. Le polyéthylène a été découvert en 1933 par Eric Fawcett et Reginald Gibson, et il est devenu l'un des plastiques les plus couramment utilisés. En 1935, Wallace Carothers a inventé le nylon, le premier polymère synthétique à chaîne linéaire, qui a révolutionné l'industrie textile.
- **Années 1950-1960 :** La recherche sur les polymères s'est intensifiée pendant cette période, avec des développements importants dans le domaine des polymères en chaîne ramifiée et des polymères en bloc. Par exemple, le polypropylène a été développé en 1951 par Giulio Natta et Karl Ziegler, tandis que le polystyrène expansé (PSE) a été inventé en 1954.
- **Depuis les années 1960 :** de nombreux nouveaux polymères ont été découverts et développés, et les applications des polymères se sont diversifiées dans divers domaines tels que l'emballage, l'automobile, l'aérospatiale, l'électronique, la médecine et bien d'autres encore. De nouveaux procédés de fabrication et de transformation des polymères ont également été développés pour répondre aux besoins croissants de l'industrie.

Au fil du temps, la recherche continue dans le domaine des polymères a permis de créer une grande variété de matériaux avec des propriétés et des applications diverses. Les polymères sont devenus indispensables dans notre vie quotidienne et continuent de jouer un rôle crucial dans le développement technologique et industriel.

3. Notion de macromolécule

La notion de macromolécule est essentielle pour comprendre les polymères.

- 3.1 Monomère :** Un monomère est une unité chimique de base qui peut se lier à d'autres monomères pour former une macromolécule. Les monomères sont souvent des petites molécules organiques qui ont des groupes réactifs capables de former des liaisons covalentes avec d'autres monomères lors d'une réaction de polymérisation.
- 3.2 Macromolécule :** Une macromolécule est une molécule de grande taille formée par la répétition de monomères liés entre eux par des liaisons chimiques. Les macromolécules peuvent être des polymères, Exemple : l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ conduit au polyéthylène $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$ (Figure. 1.1).

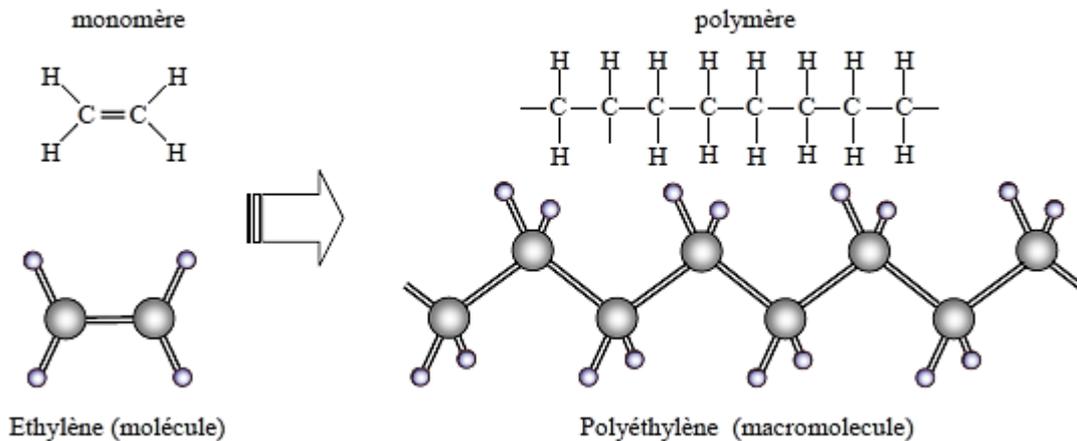


Figure. 1.1 : La forme schématique de la chaîne de polyéthylène ; le carbone C (grande sphère) et l'hydrogène H (petite sphère).

3.3 La polymérisation : est le processus par lequel les monomères se lient pour former des chaînes polymères. Les polymères peuvent être synthétiques, fabriqués par l'homme, ou naturels, présents dans la nature.

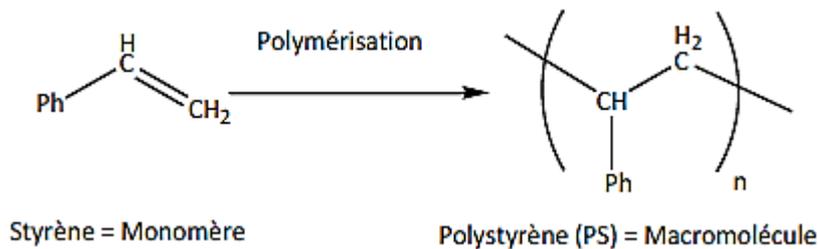


Figure. 1.2 : La forme schématique de la chaîne Styrene

3.4 Motif de répétition : Un motif de répétition, également appelé unité répétitive, est la séquence spécifique de monomères qui se répète dans une macromolécule polymère.



Figure. 1.3 : La forme schématique de motif de répétition de Styrene

C'est la structure de base qui se reproduit tout au long de la chaîne polymère. Par exemple, le polystyrène est synthétisé à partir de son monomère : le styrène. Le nombre n de motifs est appelé degré de polymérisation (D_p). Il s'agit d'une valeur moyenne sur un échantillon donné.

3.5 Polymère : Un polymère est une macromolécule composée de nombreux monomères répétés de manière covalente. Quelques exemples de polymères sont illustrés sur le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Quelques exemples de polymères

Formule développée du motif monomère	Appellation courante et Abréviation normalisée	Noms commerciaux et applications
$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Polyéthylène (PE)	Lactène, Hostalen, Dowlex Sacs plastiques (PEHD/PEBD) Réservoirs de voitures, bouteilles, flacons, bidons, films d'emballage, minidoses
$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ CH ₃	Polypropylène (PP)	Appryl, Novolen Films d'emballage alimentaire, bouteilles rigides, intérieur de lave-vaisselle, cordes et ficelles
$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ Cl	Polychlorure de vinyle (PVC)	Lacovyl, Vinidur, Vinnolit Tuyauterie, bouteilles d'eau minérale, barrières extérieures, films d'emballage alimentaire
$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 	Polystyrène (PS)	Lacq rène, Novodur, Styrol PS : emballages, pots de yaourt, armoire de toilette, cassettes audio, brosses à dents. PS expansé : emballage, boîtes à oeufs, isolants
$\text{—CH}_2\text{—C—}$ CH ₃ C=O O CH ₃	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Plexiglas, Altuglas, Lucryl... Plaques pour vitres, globes, feux arrière de voiture, lentilles d'appareils photo
$\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$	Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	Téflon, Hostafon Tuyaux, joints et raccords. Robinets et vannes pour matériel de laboratoire, revêtements anti-adhérents

4. Structure des différents polymères

Les liaisons chimiques jouent un rôle fondamental dans la cohésion des polymères. Différents types de liaisons chimiques peuvent être présents dans les polymères, et ils contribuent à déterminer les propriétés et la résistance du matériau. Voici quelques-unes des liaisons chimiques importantes dans les polymères :

4.1 Liaisons covalentes : Les liaisons covalentes sont les liaisons chimiques les plus courantes dans les polymères. Elles se forment lorsque les atomes partagent des électrons (e^- de valence), pour compléter leur configuration électronique et former un doublet d'électrons liant les atomes (Figure 1.4).

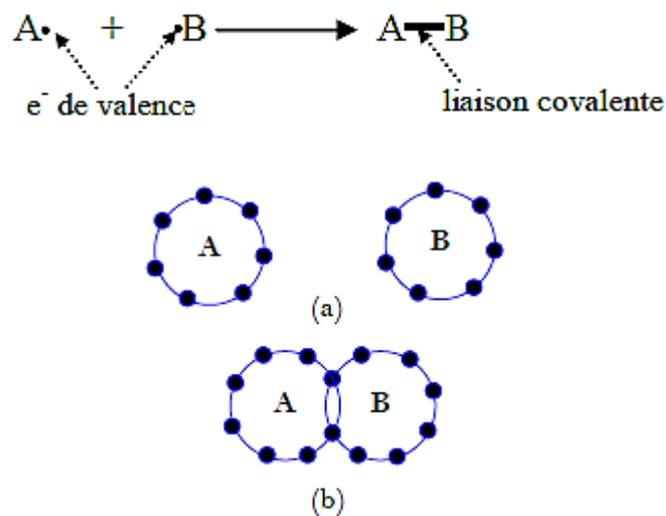


Figure 1.4 : Représentation de la liaison covalente entre deux atomes (a) avant la liaison, (b) les deux atomes à l'état lié

Les polymères covalents, tels que le polyéthylène et le polypropylène, sont constitués de chaînes de monomères reliées par des liaisons covalentes. Ces liaisons sont fortes et confèrent une bonne résistance à la traction et à la déformation.

4.2 Liaisons ioniques : Les polymères ioniques, tels que les polyamides et les polyesters, contiennent des liaisons ioniques entre les groupes fonctionnels opposés. Dans ces liaisons, les atomes cèdent ou acceptent des électrons, formant ainsi des ions chargés positivement et négativement qui s'attirent mutuellement. Les liaisons ioniques contribuent à la cohésion et à la stabilité du matériau. Les atomes perdent ou gagnent un ou plusieurs électrons et deviennent ainsi des ions négatifs ou positifs alors que la liaison covalente implique un partage d'électrons.

Exemple : la liaison ionique entre un atome de lithium (Li) et un atome de fluor (F), qui se combinent pour donner le fluorure de lithium, LiF (Figure 1.5).

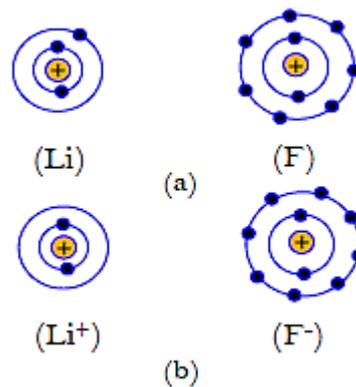


Figure 1.5 : Formation d'une liaison ionique entre un atome de fluor (F) et un atome de lithium (Li) : (a) structure électronique avant liaison, (b) structure électronique après liaison

4.3 Liaisons hydrogène : Les liaisons hydrogène sont des interactions faibles mais significatives dans les polymères. Elles se produisent entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (comme l'oxygène ou l'azote) et un autre atome électronégatif. Les liaisons hydrogène peuvent se former entre différentes chaînes polymères ou à l'intérieur de la même chaîne, contribuant à la cohésion et à la résistance du matériau.

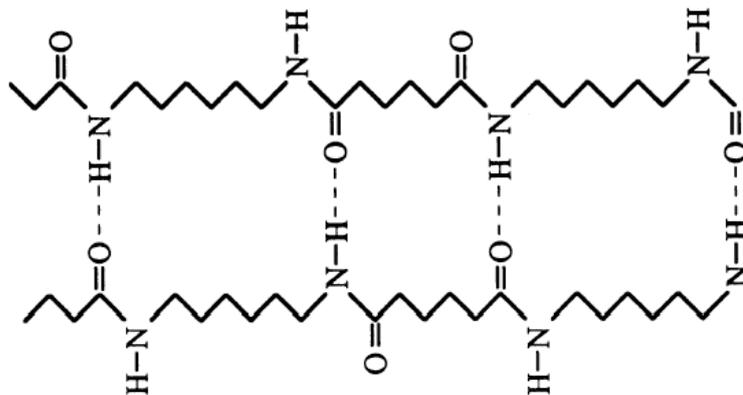


Figure 1.6 : Liaison d'hydrogène : nylon 6/6

L'exemple du nylon 6/6 (Figure 1.6) appartenant à la famille des polyamides illustre parfaitement les interactions hydrogène.

4.4 Forces de Van Der Waals : Les forces de Van Der Waals sont des interactions faibles qui se produisent entre toutes les molécules, y compris les polymères. Elles sont dues aux fluctuations temporaires de la distribution électronique autour des atomes et des molécules. Les forces de Van Der Waals comprennent les forces de dispersion, les forces dipôle-dipôle et les forces dipôle-dipôle induites. La liaison de Van Der Waals s'établit à l'état solide entre les molécules ainsi polarisées ; elle est donc due à l'attraction entre ces dipôles (Figure 1.7).

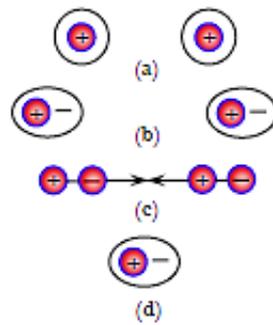


Figure 1.7 : Liaison de van der Walls : (a) molécules neutres, (b) création d'un dipôle induit, (c) force de liaison, (d) molécule polarisée : le dipôle existe en permanence.

En combinant ces différentes liaisons chimiques, les polymères acquièrent une cohésion globale qui détermine leurs propriétés physiques et mécaniques.. La nature et la force des liaisons chimiques dépendent de la structure chimique du polymère, notamment du type de monomères et de la configuration spatiale des chaînes polymères.

5. Masse macromoléculaire

La masse macromoléculaire fait référence à la masse totale d'une macromolécule, telle qu'un polymère. Elle est généralement exprimée en termes de poids moléculaire, qui est une mesure de la masse relative d'une macromolécule par rapport à une unité de référence, souvent l'unité de masse atomique est le gramme par mole (g/mol).

Dans un échantillon de polymère linéaire le nombre de chaînes macromoléculaires est très grand et leur nombre de motifs est variable. La détermination des masses molaires se fait alors à l'aide de moyennes statistiques.

5.1 Le degré de polymérisation (DP) est une mesure de la longueur moyenne des chaînes polymères formées lors du processus de polymérisation. Il indique le nombre moyen de monomères qui composent une chaîne polymère.

Soit DP le degré de polymérisation d'une macromolécule (i unités constitutives) et M_0 la masse du monomère de base

$$DP = \frac{M_i}{M_0} \quad (1.1)$$

En supposant que le nombre total de chaînes de masse M_i est égal à N_i

La fraction molaire en nombre de ces chaînes sera :

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (1.2)$$

Et la fraction massique de ces chaînes :

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad (1.3)$$

On peut alors calculer la masse molaire moyenne en pondérant à l'aide de w_i ou de w_i

- 5.2 Masse moléculaire en nombre (Mn) :** La masse moléculaire en nombre représente la moyenne des masses des macromolécules individuelles dans un échantillon de polymère. Elle est déterminée en mesurant le nombre de macromolécules dans différentes gammes de poids moléculaire et en calculant la moyenne pondérée. La Mn donne une indication de la taille des macromolécules individuelles dans l'échantillon (Figure 1.6).

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1.4)$$

- 5.3 Degré de polymérisation en nombre (DPn) :** C'est le nombre moyen de monomères dans une chaîne polymère. Il est calculé en divisant la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) par la masse moléculaire du monomère. Le DPn donne une indication de la longueur moyenne des chaînes polymères dans un échantillon de polymère.

$$DP_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} \quad (1.5)$$

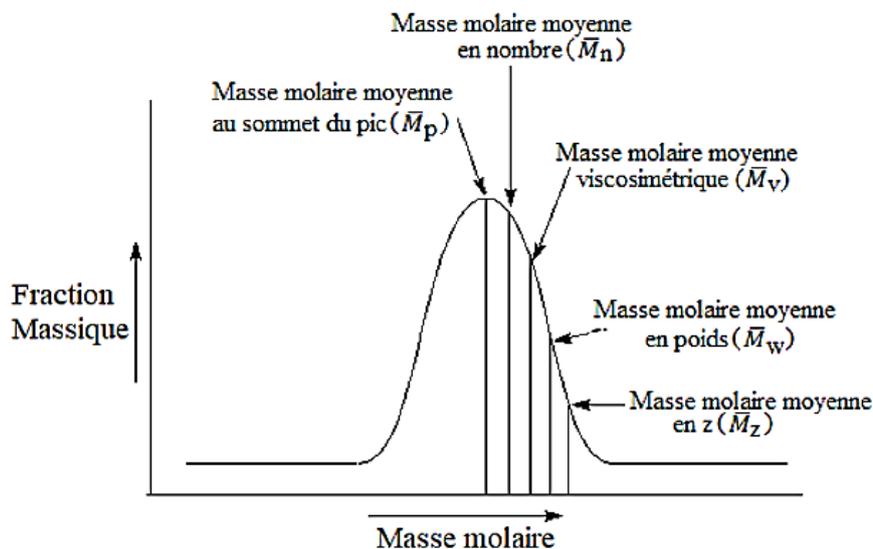


Figure 1.8 : Distribution et relation entre les masses molaires moyennes d'un polymère poly dispersé

- 5.4 La masse molaire moyenne en masse (Mw) est une mesure de la masse moyenne des molécules d'un échantillon de polymère, exprimée en unités de masse moléculaire (g/mol). Elle est calculée en prenant en compte la**

distribution des masses moléculaires des polymères présents dans l'échantillon.

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1.6)$$

- 5.5 Degré de polymérisation en poids (DP_w) :** C'est le poids moyen des monomères dans une chaîne polymère. Il est calculé en divisant la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) par la masse moléculaire du monomère. Le DP_w tient compte de la distribution des masses moléculaires des chaînes polymères dans un échantillon de polymère.

$$DP_w = \frac{\overline{M}_w}{M_0} \quad (1.7)$$

- 5.6 Polydispersité (I) :** La polydispersité est un paramètre qui décrit la distribution des poids moléculaires dans un échantillon de polymère. Elle est calculée en divisant la M_w par la M_n. Une Polydispersité (I) élevée indique une distribution large des poids moléculaires, ce qui signifie que les macromolécules dans l'échantillon ont des tailles très différentes. Une Polydispersité (I) faible indique une distribution étroite, avec des macromolécules de poids moléculaire similaire.

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{DP_w}{DP_n} \quad (1.8)$$

- 5.7 Masse moyenne d'ordre z (M_z) :** La M_z est une mesure de la masse moyenne des macromolécules dans un échantillon de polymère, en prenant en compte l'ordre z. L'ordre z est généralement supérieur à 1 et peut représenter des masses moléculaires plus élevées dans la distribution.

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad \text{ou} \quad \overline{M}_z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} \quad (1.9)$$

- 5.8 Masse moyenne en viscosité (M_v) :** La M_v est une estimation de la masse moléculaire moyenne d'un polymère, basée sur sa viscosité intrinsèque. La viscosité intrinsèque est une mesure de la résistance d'un polymère à l'écoulement et est liée à sa masse moléculaire. La M_v est souvent utilisée pour caractériser les polymères en solution.

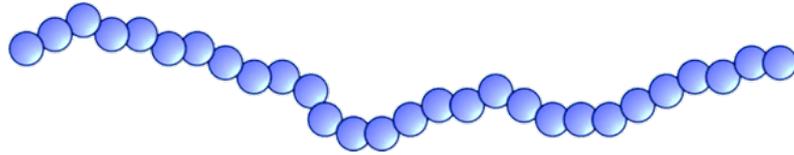
$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[\sum w_i M_i^{\alpha} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (1.10)$$

6. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés en différentes catégories :

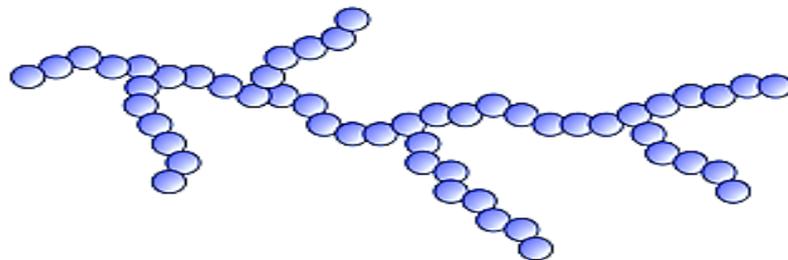
6.1 Selon leur dimensionnalité et architecture

a) Polymères linéaires



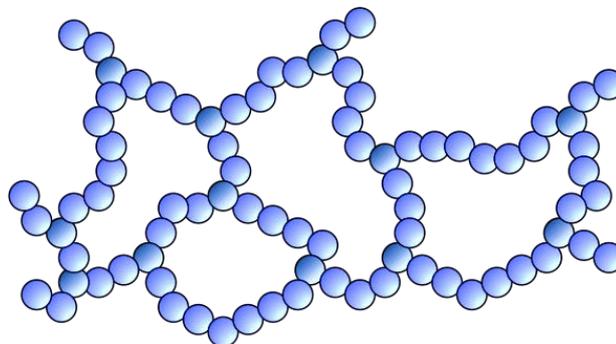
Les monomères se lient les uns aux autres de manière linéaire, formant ainsi une chaîne continue. L'exemple classique de polymère linéaire est le PE haute densité (PE-HD) est constitué de macromolécules linéaires.

b) Polymères ramifiés



Ce sont des polymères dans lesquels des chaînes latérales (ou ramifications) sont présentes le long de la chaîne principale. Ces ramifications peuvent être courtes ou longues. le PE basse densité (PE-BD) est formé de macromolécules très fortement ramifiées.

c) Polymères réticulés



Ce sont des polymères dans lesquels les chaînes polymériques sont fortement liées entre elles par des liaisons chimiques supplémentaires, formant ainsi un réseau tridimensionnel. Cela confère aux polymères réticulés des propriétés de rigidité et de résistance supérieures. Un exemple courant de polymère réticulé est le caoutchouc vulcanisé.

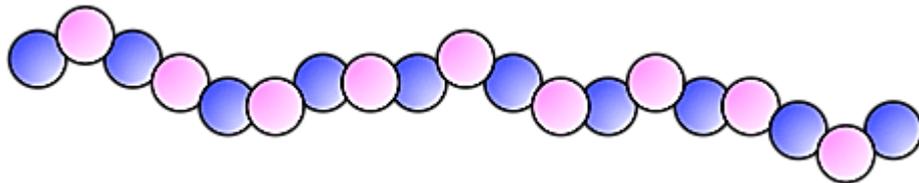
6.2 Selon la disposition des monomères

6.2.1 Homopolymère : Un homopolymère est un polymère constitué d'une seule espèce de monomère. Les chaînes polymères sont formées par la répétition du même monomère. Les homopolymères peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés, selon la structure de leurs chaînes polymères. Voici quelques exemples courants de homopolymères :

- Polyéthylène (PE) : un homopolymère linéaire formé par la répétition du monomère d'éthylène.
- Polystyrène (PS) : un homopolymère aromatique linéaire formé par la répétition du monomère de styrène.
- Polypropylène (PP) : un homopolymère linéaire formé par la répétition du monomère de propylène.

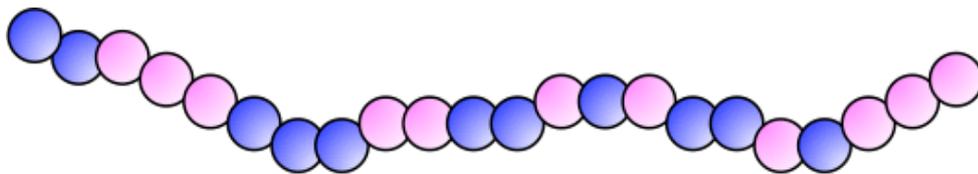
6.2.2 Copolymère : Un copolymère est un polymère formé à partir de deux ou plusieurs monomères différents. Les monomères peuvent être enchaînés de différentes manières, ce qui conduit à différentes architectures de copolymères. Voici les principaux types de copolymères :

a) Copolymère alterné :



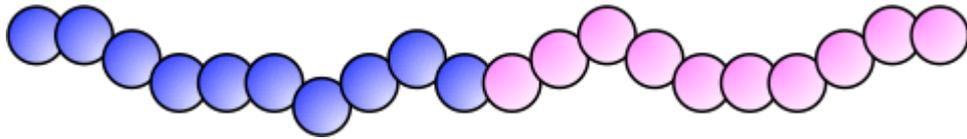
Les monomères différents sont arrangés d'une manière répétitive le long de la chaîne polymère. Les séquences des monomères sont prévisibles et spécifiques.

b) Copolymère aléatoire (statique) :



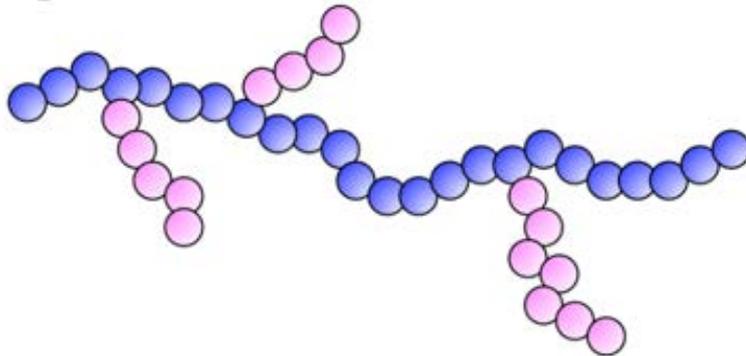
Les monomères différents sont incorporés de manière aléatoire dans la chaîne polymère. La séquence des monomères est irrégulière et peut varier le long de la chaîne.

c) Copolymère en blocs :



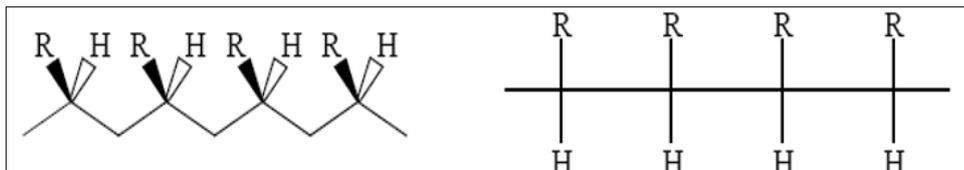
Les monomères différents sont disposés en blocs distincts le long de la chaîne polymère. Ces blocs peuvent se répéter de manière régulière, créant ainsi des régions de monomères identiques.

d) Copolymère greffé :

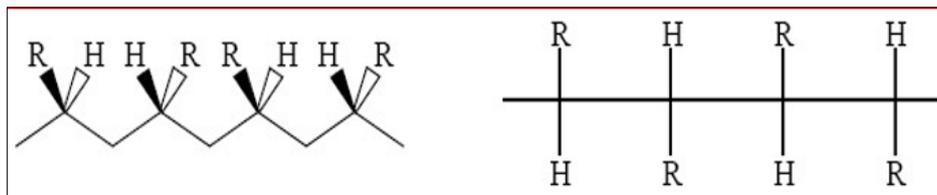


Les monomères différents sont greffés sur une chaîne polymère principale. Les monomères greffés peuvent former des ramifications ou des groupes latéraux le long de la chaîne principale.

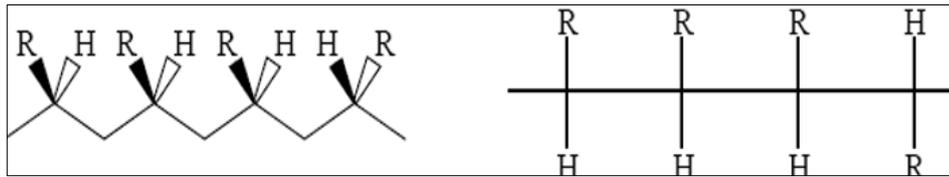
6.3 Selon la tacticité



Si tous les groupes substituants sont tous devant ou derrière le plan, le polymère sera appelé **Iso tactique**.



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



Là où les substituants sont disposés aléatoirement devant et derrière la chaîne carbonée, le polymère est nommé **Atactique**.

6.4 Selon l'état physique : amorphe, semi-cristallin

Les polymères peuvent exister dans deux états de structure différents : amorphe et cristallin. Ces états dépendent de la manière dont les chaînes polymères sont organisées à l'échelle moléculaire.

Un polymère amorphe (Figure 1.9 (a)) est caractérisé par une structure désordonnée à l'échelle moléculaire. Les chaînes polymères sont entremêlées de manière aléatoire, ce qui donne un matériau sans arrangement régulier. Les polymères amorphes ont tendance à être transparents et présentent des propriétés mécaniques flexibles. En raison de leur structure désordonnée, ils ont généralement une température de transition vitreuse (T_g) plutôt qu'une température de fusion.

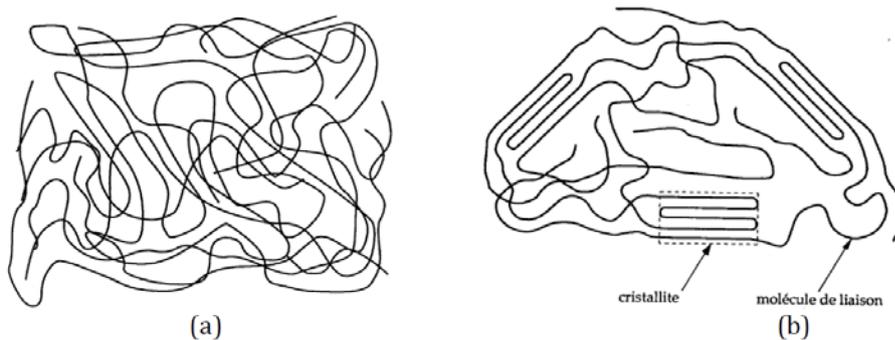


Figure. 1.9. Structures des polymères (a) amorphe et (b) semi-cristallin

D'autre part, **un polymère cristallin** est caractérisé par une structure ordonnée à l'échelle moléculaire. Les chaînes polymères s'organisent en arrangements réguliers, formant des régions cristallines distinctes. Ces régions cristallines sont séparées par des zones amorphes. Les polymères cristallins ont tendance à être opaques et rigides, avec une température de fusion définie. Leur résistance mécanique est généralement plus élevée que celle des polymères amorphes en raison de leur structure plus ordonnée.

Il est important de noter que la plupart des polymères ne sont pas complètement amorphes ou cristallins, mais se situent quelque part entre les deux extrêmes. La structure et les propriétés d'un polymère donné peuvent être influencées par différents facteurs, tels que la nature des monomères

constitutifs, les conditions de polymérisation et les traitements postérieurs tels que le refroidissement, l'étirage ou le traitement thermique.

6.5 Selon l'origine

Les polymères peuvent être classés en trois catégories principales selon l'origine : naturels, artificiels et synthétiques.

Les polymères naturels sont dérivés de sources biologiques, les polymères artificiels sont modifiés à partir de polymères naturels, et les polymères synthétiques sont entièrement fabriqués à partir de monomères synthétiques. Chaque catégorie de polymères a ses propres caractéristiques et applications spécifiques.

a) **Les polymères naturels** sont présents dans la nature et sont généralement dérivés de sources biologiques. Les exemples courants de polymères naturels comprennent la cellulose, le caoutchouc naturel, la soie, la laine. Ces polymères sont produits par des organismes vivants ou peuvent être extraits de matières premières naturelles telles que les plantes ou les animaux.

b) **Les polymères artificiels** sont créés par l'homme en modifiant ou en transformant des polymères naturels. Par exemple, la rayonne est un polymère artificiel fabriqué à partir de la cellulose extraite du bois. Les polymères artificiels conservent certaines caractéristiques des polymères naturels, mais ils subissent des processus de transformation pour les rendre plus adaptés à certaines applications spécifiques.

c) **Les polymères synthétiques**, quant à eux, sont entièrement fabriqués en laboratoire ou en usine à partir de monomères synthétiques. Ces monomères sont chimiquement transformés pour former des polymères. Les exemples bien connus de polymères synthétiques incluent le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène et le PVC. Les polymères synthétiques offrent une large gamme de propriétés et peuvent être fabriqués avec précision pour répondre à des besoins spécifiques.

Il est important de noter que la distinction entre polymères artificiels et polymères synthétiques peut parfois être floue, car certains polymères artificiels sont produits en modifiant des polymères naturels, tandis que d'autres sont créés à partir de monomères synthétiques.

6.6 Selon les propriétés

Les polymères peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leurs propriétés et de leur comportement thermique. Les principales catégories sont les polymères thermoplastiques, les polymères thermodurcissables et les élastomères. Voici une description de chaque catégorie :

- a) **Polymères thermoplastiques** : Les polymères thermoplastiques sont des polymères qui fondent lorsqu'ils sont chauffés et se solidifient lorsqu'ils sont refroidis. Ils peuvent être ramollis et façonnés plusieurs fois par chauffage et refroidissement successifs sans subir de dégradation chimique significative. Les exemples courants de polymères thermoplastiques incluent le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PET, etc. Les polymères thermoplastiques sont largement utilisés dans diverses applications, notamment l'emballage, l'automobile, l'électronique et les produits de consommation.

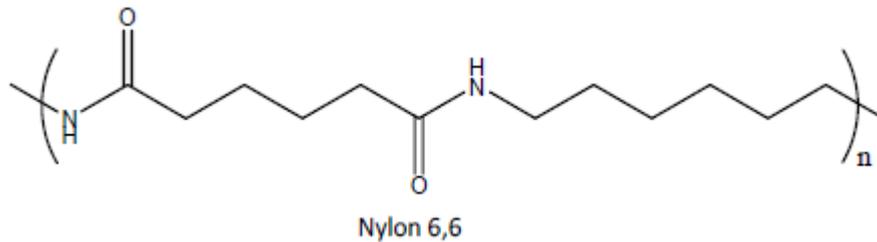


Figure. 1.10 : polymère thermoplastique Nylon 6,6

La plupart des polymères à chaînes linéaires ou ramifiées sont des thermoplastiques.

- b) **Polymères thermodurcissables** : Les polymères thermodurcissables, également appelés résines thermodurcissables, sont des polymères qui subissent une réaction chimique irréversible lorsqu'ils sont chauffés. Cette réaction chimique, appelée réticulation, forme une structure tridimensionnelle solide qui ne fond pas lorsqu'elle est chauffée à nouveau. Les polymères thermodurcissables présentent généralement une résistance élevée, une stabilité thermique élevée et une excellente résistance chimique. Ils sont couramment utilisés dans les composites, les adhésifs, les revêtements résistants à la chaleur, etc. Les exemples de polymères thermodurcissables comprennent l'époxy, le polyester insaturé, l'urée-formaldéhyde, le phénol-formaldéhyde, etc.

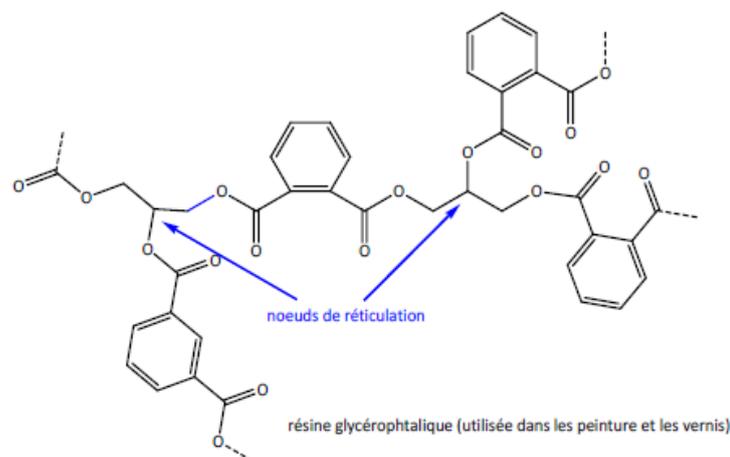


Figure. 1.11 : polymère thermodurcissable résine glycérophthalique

Les polymères à structure fortement réticulée (réseau) sont des thermodurcissables.

- c) **Élastomères** : Les élastomères sont des polymères qui ont des propriétés élastiques, ce qui signifie qu'ils peuvent subir une déformation importante sous contrainte, puis revenir à leur forme d'origine lorsque la contrainte est relâchée. Les élastomères sont généralement amorphes et présentent une structure moléculaire enchevêtrée qui leur confère leur élasticité. Ils ont une faible rigidité et une bonne résilience. Les exemples courants d'élastomères comprennent le caoutchouc naturel, le caoutchouc de silicone, le caoutchouc nitrile, le caoutchouc butyle, etc. Les élastomères sont utilisés dans des applications telles que les pneus, les joints d'étanchéité, les produits en caoutchouc, etc.

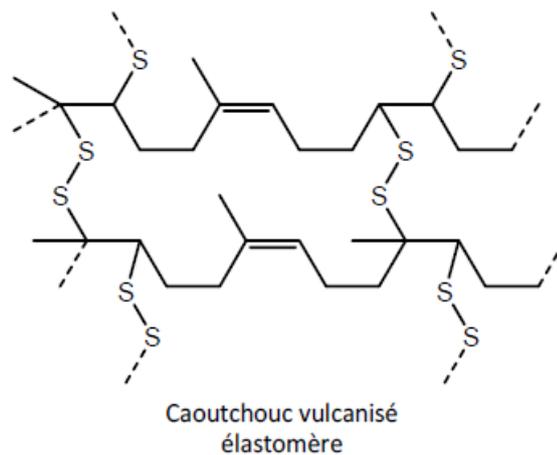


Figure. 1.12 : exemple d'élastomère Caoutchouc Vulcanisé

Les polymères à structure faiblement réticulée (réseau lâche, taux de réticulation de l'ordre de 1 pour 100 ou 1000) sont des élastomères.

Exercices d'application sur les matériaux polymères

Exercice 1 :

Enoncé : Un échantillon de polyéthylène (PE) est composé de deux fractions :

Fraction 1 : $M_n = 50\,000$ g/mol, $M_w = 75\,000$ g/mol, proportion = 60%

Fraction 2 : $M_n = 150\,000$ g/mol, $M_w = 200\,000$ g/mol, proportion = 40%

Questions :

- a) Calculez la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) et en poids (M_w) de l'échantillon de PE.
- b) Calculez la polydispersité (I) de l'échantillon de PE.
- c) Expliquez comment la polydispersité de l'échantillon de PE affecte ses propriétés mécaniques.

Formules :

$M_n = \sum(w_i M_{ni})$ où w_i est la proportion de chaque fraction et M_{ni} est la masse moléculaire moyenne en nombre de chaque fraction.

$M_w = \sum(w_i M_{wi})$ où w_i est la proportion de chaque fraction et M_{wi} est la masse moléculaire moyenne en poids de chaque fraction.

$$I = M_w / M_n$$

Solution :

$$a) M_n = (0.6 \cdot 50\,000 \text{ g/mol}) + (0.4 \cdot 150\,000 \text{ g/mol}) = 90\,000 \text{ g/mol}$$

$$M_w = (0.6 \cdot 75\,000 \text{ g/mol}) + (0.4 \cdot 200\,000 \text{ g/mol}) = 135\,000 \text{ g/mol}$$

$$b) I = 135\,000 \text{ g/mol} / 90\,000 \text{ g/mol} = 1.5$$

c) Une polydispersité élevée indique une distribution large des masses moléculaires, ce qui peut affecter les propriétés mécaniques du PE. Par exemple, un PE avec une polydispersité élevée peut avoir une résistance à la traction plus faible et une flexibilité plus élevée.

Exercice 2 :

Enoncé : Un polymère est synthétisé par polymérisation par condensation de deux monomères :

Monomère 1 : Acide adipique (HOOC-(CH₂)₄-COOH)

Monomère 2 : Hexaméthylène diamine (H₂N-(CH₂)₆-NH₂)

Questions :

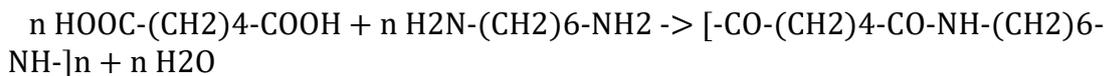
- Écrivez la réaction de polymérisation et la formule développée du polymère.
- Quel est le nom de ce polymère ?
- Expliquez comment les liaisons hydrogène affectent les propriétés mécaniques de ce polymère.

Formules :

La réaction de polymérisation par condensation implique l'élimination d'une petite molécule, généralement de l'eau.

Solution :

- Réaction de polymérisation :



Formule développée : $[-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-]_n$

- Le nom de ce polymère est le nylon 6,6.
- Les liaisons hydrogène entre les chaînes de nylon 6,6 contribuent à sa résistance à la traction et à sa rigidité.

Exercice 3 :

Enoncé : Un échantillon de polystyrène (PS) a une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de 100 000 g/mol et un degré de polymérisation en nombre (DP_n) de 1000.

Questions :

- Quelle est la masse moléculaire du monomère styrène ?

b) Calculez la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) du PS si sa polydispersité (I) est de 1,8.

c) Expliquez comment la masse moléculaire du PS affecte sa température de transition vitreuse (T_g).

Formules :

$M_n = DP_n \cdot M_0$ où M_0 est la masse moléculaire du monomère.

$M_w = I \cdot M_n$

Solution :

a) $M_0 = M_n / DP_n = 100\,000 \text{ g/mol} / 1000 = 100 \text{ g/mol}$

b) $M_w = I \cdot M_n = 1,8 \cdot 100\,000 \text{ g/mol} = 180\,000 \text{ g/mol}$

c) Une masse moléculaire plus élevée du PS entraîne une T_g plus élevée. Cela est dû au fait que les chaînes plus longues ont plus d'interactions intermoléculaires, ce qui rend le polymère plus rigide et plus difficile à déplacer.

Exercice 4 :

Enoncé : Un polymère est synthétisé par polymérisation par addition de monomères d'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

Questions :

a) Écrivez la réaction de polymérisation et la formule développée du polymère.

b) Quel est le nom de ce polymère ?

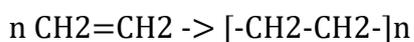
c) Expliquez comment la ramification des chaînes polymères affecte les propriétés mécaniques du polyéthylène.

Formules :

La réaction de polymérisation par addition implique l'ouverture de la double liaison du monomère.

Solution :

a) Réaction de polymérisation :



Formule développée : $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$

- b) Le nom de ce polymère est le polyéthylène (PE).
- c) La ramification des chaînes polymères réduit la résistance à la traction et augmente la flexibilité du PE. Les chaînes ramifiées ont moins d'interactions intermoléculaires, ce qui les rend plus faciles à déplacer.

Exercice 5 :

Enoncé : Un échantillon de polypropylène (PP) a une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) de 250 000 g/mol et une polydispersité (I) de 2.

Questions :

- a) Calculez la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) du PP.
- b) Expliquez comment la polydispersité du PP affecte sa résistance à la traction et sa flexibilité.
- c) Expliquez comment la cristallinité du PP affecte ses propriétés mécaniques.

Formules :

$$M_n = M_w / I$$

Solution :

- a) $M_n = M_w / I = 250\,000 \text{ g/mol} / 2 = 125\,000 \text{ g/mol}$
- b) Une polydispersité élevée indique une distribution large des masses moléculaires, ce qui peut affecter les propriétés mécaniques du PP. Par exemple, un PP avec une polydispersité élevée peut avoir une résistance à la traction plus faible et une flexibilité plus élevée.
- c) La cristallinité du PP augmente sa résistance à la traction et sa rigidité. Les régions cristallines sont plus denses et plus difficiles à déformer que les régions amorphes.

Exercice 6 :

Enoncé : Un polymère est synthétisé par polymérisation par condensation de deux monomères :

Monomère 1 : Acide téréphtalique ($\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$)

Monomère 2 : Éthylène glycol ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$)

Questions :

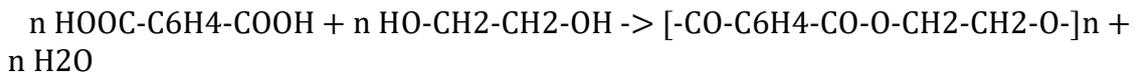
- a) Écrivez la réaction de polymérisation et la formule développée du polymère.
- b) Quel est le nom de ce polymère ?
- c) Expliquez comment les liaisons hydrogène affectent les propriétés mécaniques de ce polymère.

Formules :

La réaction de polymérisation par condensation implique l'élimination d'une petite molécule, généralement de l'eau.

Solution :

- a) Réaction de polymérisation:



Formule développée: $[-\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]_n$

- b) Le nom de ce polymère est le polyéthylène téréphtalate (PET).
- c) Les liaisons hydrogène entre les chaînes de PET contribuent à sa résistance à la traction et à sa rigidité.

Exercice 7 :

Enoncé : Un échantillon de polymère a une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de 80 000 g/mol et une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) de 120 000 g/mol.

Questions :

- a) Calculez la polydispersité (I) de ce polymère.
- b) Expliquez comment la polydispersité affecte la viscosité du polymère en solution.
- c) Expliquez comment la polydispersité affecte la résistance à la traction du polymère.

Formules :

$$I = M_w / M_n$$

Solution :

- a) $I = M_w / M_n = 120\,000 \text{ g/mol} / 80\,000 \text{ g/mol} = 1.5$

b) Une polydispersité élevée indique une distribution large des masses moléculaires, ce qui peut affecter la viscosité du polymère en solution. Par exemple, un polymère avec une polydispersité élevée peut avoir une viscosité plus élevée en solution.

c) Une polydispersité élevée indique une distribution large des masses moléculaires, ce qui peut affecter la résistance à la traction du polymère. Par exemple, un polymère avec une polydispersité élevée peut avoir une résistance à la traction plus faible.

Exercice 8 :

Enoncé : Un polymère est synthétisé par polymérisation par addition de monomères de styrène ($C_6H_5-CH=CH_2$).

Questions :

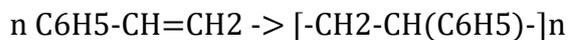
- Écrivez la réaction de polymérisation et la formule développée du polymère.
- Quel est le nom de ce polymère ?
- Expliquez comment la température de transition vitreuse (T_g) du polystyrène affecte ses propriétés mécaniques.

Formules :

La réaction de polymérisation par addition implique l'ouverture de la double liaison du monomère.

Solution :

- a) Réaction de polymérisation :



Formule développée : $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$

- b) Le nom de ce polymère est le polystyrène (PS).

c) La T_g du PS est la température à laquelle le polymère passe d'un état rigide à un état plus souple. Au-dessus de sa T_g , le PS est plus flexible et moins résistant à la traction.

Exercice 9 :

Enoncé : Un échantillon de polyéthylène (PE) a une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de 60 000 g/mol et un degré de polymérisation en nombre (DP_n) de 2000.

Questions :

- a) Quelle est la masse moléculaire du monomère éthylène ?
- b) Calculez la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) du PE si sa polydispersité (I) est de 1,6.
- c) Expliquez comment la masse moléculaire du PE affecte sa résistance à la traction et sa flexibilité.

Formules :

$M_n = DP_n \cdot M_0$ où M_0 est la masse moléculaire du monomère.

$M_w = I \cdot M_n$

Solution :

- a) $M_0 = M_n / DP_n = 60\,000 \text{ g/mol} / 2000 = 30 \text{ g/mol}$
- b) $M_w = I \cdot M_n = 1,6 \cdot 60\,000 \text{ g/mol} = 96\,000 \text{ g/mol}$
- c) Une masse moléculaire plus élevée du PE entraîne une résistance à la traction plus élevée et une flexibilité plus faible. Cela est dû au fait que les chaînes plus longues ont plus d'interactions intermoléculaires, ce qui rend le polymère plus rigide et plus difficile à déplacer.

Chapitre 2

SYNTHESE ET MISE EN FORME DES POLYMERES

1. Introduction

Ce chapitre aborde les méthodes de synthèse des polymères, en explorant la polymérisation par étape et la polymérisation en chaîne. Il présente également les processus de mise en forme des polymères, tels que l'extrusion, le calandrage, le thermoformage, le moulage par compression, le moulage par injection, et bien d'autres.

La synthèse et la mise en forme des polymères sont des étapes essentielles dans la fabrication de nombreux matériaux plastiques et polymères. Ces processus permettent de créer des polymères à partir de monomères et de leur donner la forme souhaitée pour répondre aux besoins spécifiques d'une application donnée. Cette introduction abordera brièvement les principes de base de la synthèse et de la mise en forme des polymères.

La synthèse des polymères implique la réaction chimique de monomères pour former des chaînes polymériques. Les monomères sont des petites molécules organiques qui contiennent des groupes réactifs capables de se lier les uns aux autres par des liaisons covalentes. Cette réaction chimique, appelée polymérisation, peut être réalisée par divers mécanismes, notamment la polymérisation en chaîne, la polymérisation par étapes et la polymérisation par ouverture de cycle. Chaque méthode de polymérisation a ses propres conditions de réaction et peut être adaptée pour produire différentes structures et propriétés polymériques.

Une fois que les polymères sont synthétisés, ils sont souvent transformés en produits finis grâce à la mise en forme qui consiste à donner au matériau la forme et la structure désirées. Cela peut être réalisé par des procédés tels que l'extrusion, l'injection, le moulage par compression, l'extrusion-soufflage, le thermoformage, l'usinage et bien d'autres. Chaque méthode de mise en forme offre des avantages et des limitations spécifiques en termes de complexité de forme, de précision dimensionnelle, de coût, de temps de cycle, etc.

Lors de la mise en forme des polymères, des paramètres tels que la température, la pression, la vitesse de déformation et les conditions de refroidissement sont contrôlés pour obtenir les propriétés souhaitées du produit final. Les polymères peuvent également subir des traitements postérieurs tels que le durcissement, le laminage, le revêtement, le polissage, etc., pour améliorer davantage leurs propriétés physiques, mécaniques ou esthétiques.

La synthèse des polymères implique la réaction chimique de monomères pour former des chaînes polymériques, tandis que la mise en forme des polymères consiste à donner aux matériaux la forme et la structure désirées. Ces processus jouent un rôle crucial dans la fabrication de divers produits plastiques et polymères que nous utilisons dans notre vie quotidienne.

Il est à noter que la synthèse et la mise en forme des polymères peuvent être des sujets complexes et détaillés, et des approfondissements spécifiques peuvent être nécessaires pour mettre en évidence certains détails et besoins particuliers.

2. La synthèse des polymères

La synthèse des polymères est le processus de formation de longues chaînes polymériques à partir de monomères. Il existe plusieurs méthodes de synthèse des polymères, qui varient en fonction des monomères utilisés et du mécanisme réactionnel impliqué. Voici quelques-unes des méthodes de synthèse des polymères les plus couramment utilisées :

2.1 Polymérisation en chaîne : La polymérisation en chaîne est un processus dans lequel les monomères réagissent entre eux pour former une chaîne polymérique. Il existe deux types principaux de polymérisation en chaîne :

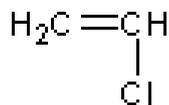
La polymérisation par addition et la polymérisation par condensation. Dans la polymérisation par addition, les monomères s'ajoutent successivement pour former la chaîne polymère.

La polymérisation par condensation, les monomères réagissent en éliminant une petite molécule, (H_2O , HCl ,...)

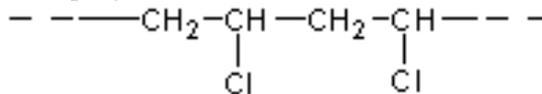
Polymérisation par addition

Exemple 1 : Le poly (chlorure de vinyle)

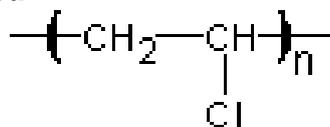
Le chlorure de vinyle



Monomère, conduit au polymère

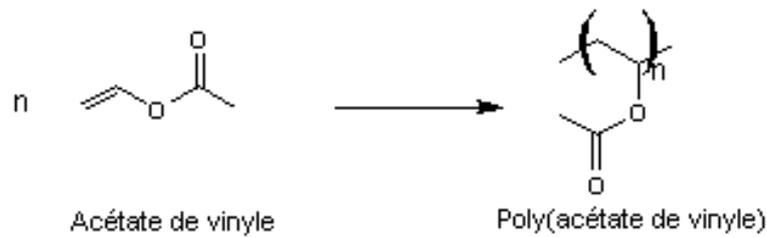


où



Appelé poly (chlorure de vinyle) ; n est l'indice de polymérisation. La partie entre parenthèses dans la formule étant le motif du polymère.

Exemple 2 : Le poly (acétate de vinyle)

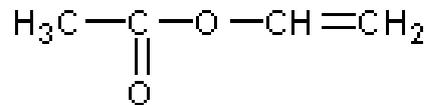


Remarque :

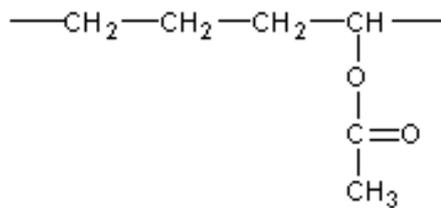
S'il y a 2 monomères (très exceptionnellement 3), c'est une copolymérisation :

Exemple:

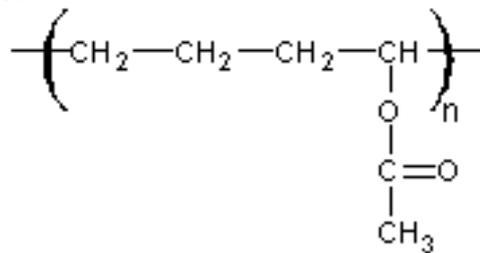
L'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ et l'acétate de vinyle



Conduisent au polyéthylène vinylacétate (films étirables).



où



a) Polymérisation par condensation

Réaction entre 2 molécules, avec élimination d'une petite molécule (H_2O , HCl ,...) qui se répète un grand nombre de fois pour donner un composé de masse molaire élevée.

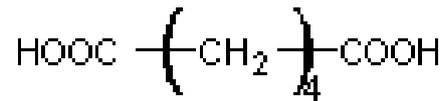
Exemple :

Le nylon

L'acide adipique



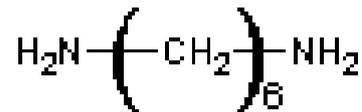
où



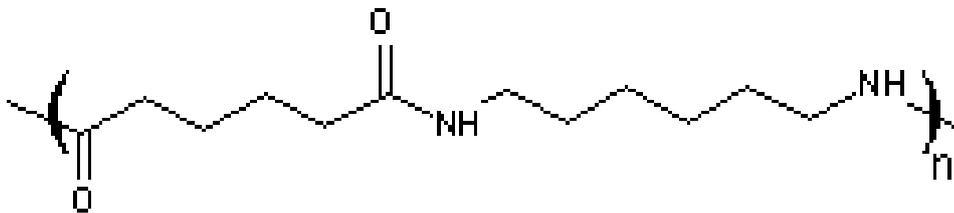
Et l'hexaméthylène diamine



où



donnent



- c) **Polymérisation par étapes** : La polymérisation par étapes est un processus dans lequel les monomères réagissent progressivement pour former des unités répétitives dans la chaîne polymérique. Cette méthode de synthèse implique généralement plusieurs étapes de réaction, et des molécules plus complexes peuvent être formées pendant le processus.
- d) **Polymérisation par ouverture de cycle** : La polymérisation par ouverture de cycle est utilisée pour les polymères cycliques ou les polymères formés à partir de cycles. Dans ce processus, les cycles sont ouverts et les monomères réagissent pour former des chaînes linéaires ou ramifiées.
- e) **Polymérisation radicalaire** : La polymérisation radicalaire est une méthode courante utilisée pour la synthèse de nombreux polymères, tels que le polyéthylène et le polystyrène. Elle implique la génération de radicaux libres qui initient la réaction en chaîne, où les monomères réagissent successivement pour former une chaîne polymérique.
- f) **Polymérisation par coordination** : La polymérisation par coordination est utilisée pour les polymères tels que les polyoléfines. Elle implique l'utilisation de catalyseurs complexes pour faciliter la réaction entre les monomères et former les chaînes polymériques.

Ces méthodes de synthèse des polymères peuvent être réalisées dans des conditions spécifiques, telles que des températures, des pressions et des solvants contrôlés, afin d'obtenir des polymères avec des propriétés spécifiques. Les paramètres de réaction peuvent être ajustés pour influencer la taille des chaînes polymériques, la distribution des masses moléculaires, la structure chimique et les propriétés finales du polymère.

3 Processus de mise en forme des polymères

Le processus de mise en forme des polymères permet de donner aux matériaux polymériques la forme et la structure souhaitées pour répondre aux besoins spécifiques des applications. Voici quelques-uns des processus de mise en forme des polymères les plus couramment utilisés :

- L'injection.
- L'extrusion.
- L'injection soufflage.
- L'extrusion soufflage.
- Le thermoformage.
- Le roto moulage

3.1 Le procédé d'injection

Également connu sous le nom de moulage par injection, est l'un des principaux processus de mise en forme des polymères (Figure. 2.1). Voici les étapes générales du procédé d'injection (Figure 2.1) :

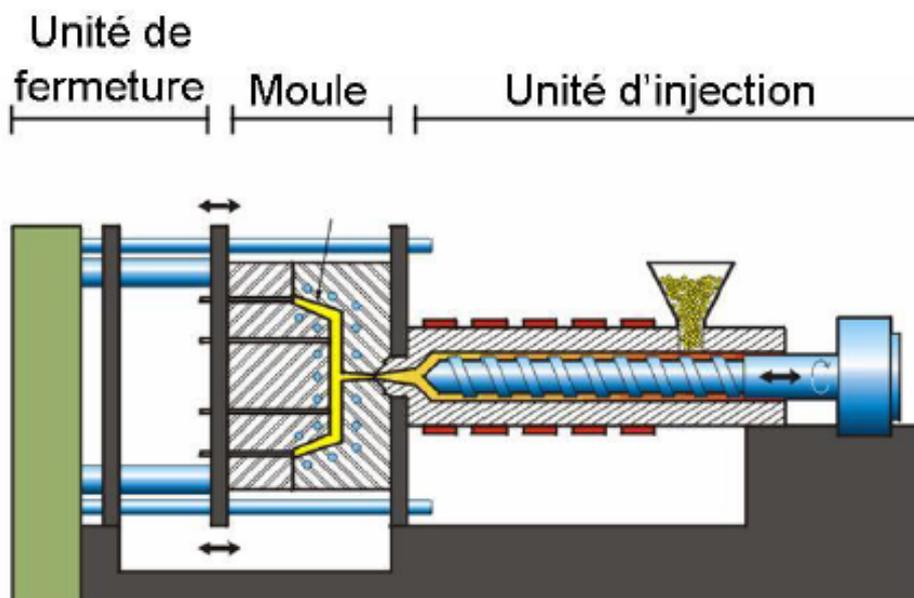
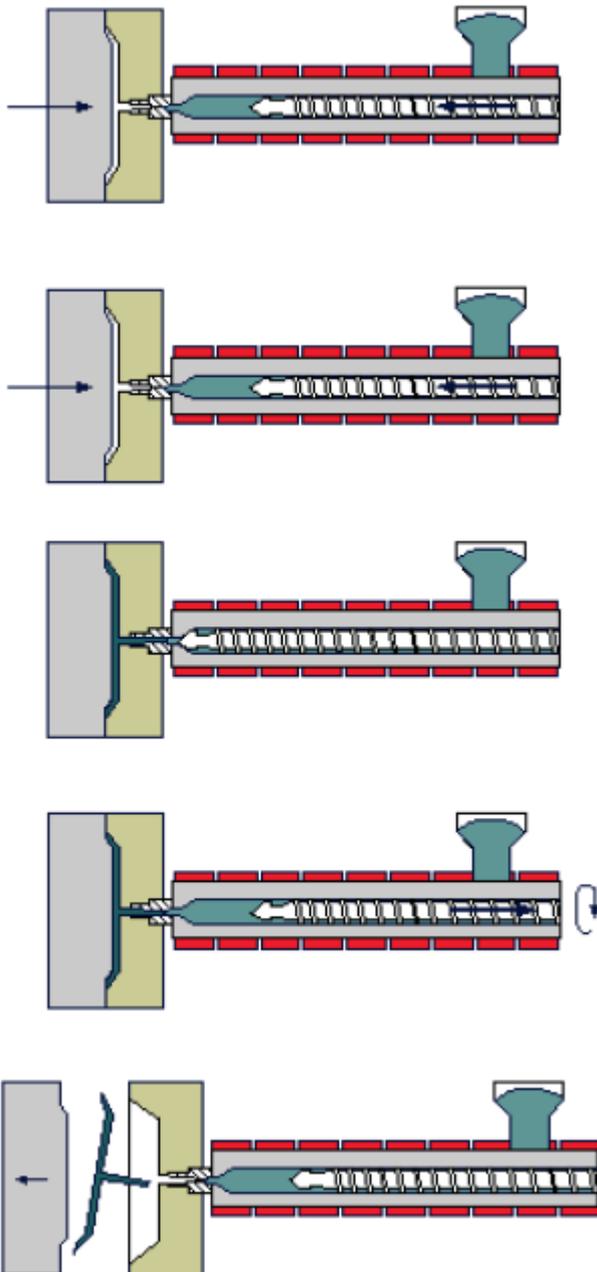


Figure. 2.1 Unité d'une presse d'injection

Préparation du moule : Tout d'abord, un moule est préparé en fonction de la forme et des dimensions souhaitées de la pièce en plastique. Le moule est souvent composé de deux parties, la partie fixe et la partie mobile, qui s'ouvrent et se ferment pour permettre l'injection et l'éjection de la pièce.

1. Préparation des matières premières : Le matériau polymère sous forme de granulés, également appelé matière première, est préparé



2. Fusion et injection : Les granulés de matériau polymère sont introduits dans un cylindre chauffé de la machine de moulage par injection. À l'intérieur du cylindre, une vis sans fin tourne et fait fondre les granulés en matériau fondu. Le matériau fondu est poussé sous haute pression à travers la vis et injecté dans la cavité du moule par une buse. La pression élevée garantit le remplissage complet de la cavité du moule.

3. Refroidissement : Une fois que la cavité du moule est remplie de matériau fondu, le matériau est laissé à refroidir et à se solidifier à l'intérieur du moule. Le temps de refroidissement dépend de la nature du matériau et de la taille de la pièce.

4. Ouverture du moule et éjection : Une fois que le matériau a été refroidi et solidifié, le moule est ouvert, généralement en séparant la partie fixe et la partie mobile. La pièce moulée est éjectée du moule.

Figure 2.2 : Les différentes phases du cycle d'injection

Finition : Après l'éjection, la pièce moulée peut nécessiter des opérations de finition supplémentaires, telles que le polissage ou le fraisage, pour éliminer les bavures, améliorer les surfaces ou ajuster les dimensions.

Le procédé d'injection est généralement réalisé à l'aide d'une machine de moulage par injection qui contrôle et régule les paramètres tels que la température, la pression, le temps de refroidissement, la vitesse d'injection, etc. Ces paramètres sont ajustés en fonction des caractéristiques du matériau et des exigences de la pièce pour obtenir une pièce moulée de haute qualité.

Le procédé d'injection est largement utilisé dans diverses industries pour la production de pièces en plastique, allant des composants automobiles aux appareils électroniques, aux jouets et aux emballages.



Figure 2.3 : Exemples de pièces obtenues par injection plastique

3.2 Le procédé d'injection-soufflage

Également appelé moulage par injection-soufflage, est une méthode de mise en forme des polymères utilisée pour produire des objets creux tels que des bouteilles, des récipients et des conteneurs.

Voici les étapes générales du procédé d'injection-soufflage :

- a) Préparation du moule : Tout d'abord, un moule spécifique est préparé pour le produit final souhaité. Le moule est généralement composé de deux parties, une partie fixe et une partie mobile, qui s'ouvrent et se ferment pour permettre le processus d'injection-soufflage.
- b) Injection : Dans la première étape, un préforme en polymère est fabriquée par un processus d'injection. La préforme est une petite pièce creuse en forme de tube, généralement en forme de bâtonnet. La préforme est fabriquée en injectant un matériau polymère fondu dans un moule spécifique, où il se solidifie pour former la préforme.
 
- c) Transfert du moule d'injection au moule de soufflage : Une fois la préforme refroidie et solidifiée, elle est transférée du moule d'injection au moule de soufflage. Le moule de soufflage est également

constitué de deux parties, une partie fixe et une partie mobile, qui se rapprochent pour maintenir la préforme.

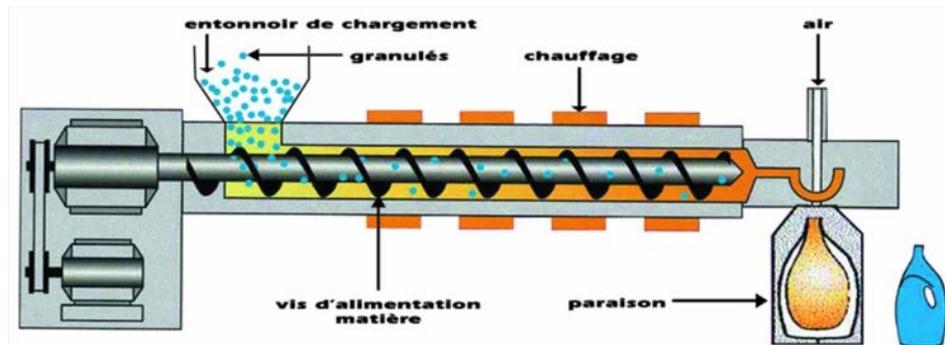


Figure. 2.4 : Unité Le procédé d'injection-soufflage

- d) Soufflage : Dans cette étape, de l'air comprimé est injecté dans la préforme à travers une tige d'extension. L'air comprimé pousse la paroi de la préforme contre les parois du moule de soufflage, ce qui entraîne l'expansion de la préforme et la formation de la pièce finale. La pression de soufflage est maintenue pendant un certain temps pour permettre à la pièce de se solidifier dans la forme du moule.
- e) Refroidissement et démoulage : Une fois que la pièce a été suffisamment refroidie et solidifiée, le moule de soufflage est ouvert et la pièce finale est éjectée

Le procédé d'injection-soufflage permet de produire des pièces creuses en plastique avec une excellente précision dimensionnelle, une bonne résistance et une grande efficacité de production. Il est largement utilisé dans l'industrie de l'emballage pour la fabrication de bouteilles en plastique, de flacons, de récipients et d'autres contenants creux.

3.3 Le procédé extrusion

Le procédé d'extrusion est une méthode de mise en forme des polymères qui permet de créer des formes continues telles que des profilés, des tubes, des feuilles et des films. C'est l'un des procédés les plus couramment utilisés pour la production de produits en plastique.

Voici les étapes générales du procédé d'extrusion :

- a) Préparation du matériau : Le matériau polymère, généralement sous forme de granules ou de poudre, est préparé en fonction des propriétés requises du produit final. Il peut également être mélangé avec des additifs tels que des colorants, des stabilisateurs, des agents de renforcement, etc.
- b) Alimentation et fusion : Le matériau polymère est introduit dans une trémie située à l'extrémité d'une extrudeuse. L'extrudeuse est une machine équipée d'une vis sans fin qui transporte le matériau le long d'un cylindre chauffé.

Lorsqu'il se déplace le long de la vis sans fin, le matériau est chauffé et fondu par la chaleur provenant des éléments chauffants.

- c) Extrusion : Le matériau fondu est poussé à travers une filière, qui est une ouverture de forme spécifique située à la sortie de l'extrudeuse. La filière détermine la forme et les dimensions finales du produit extrudé. Le matériau fondu est forcé à travers la filière à l'aide de la pression exercée par la rotation de la vis sans fin.

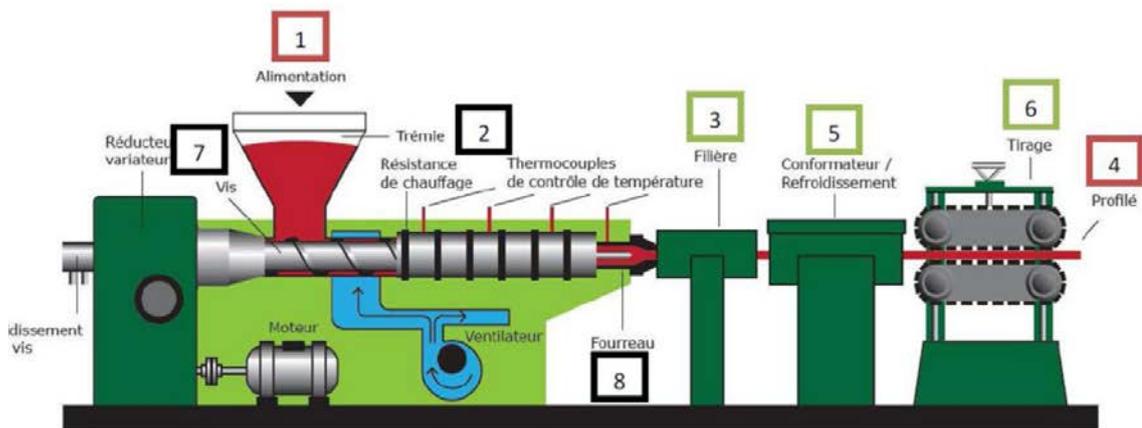


Figure. 2.5 : Le procédé d'extrusion

- d) Refroidissement : Une fois que le matériau fondu passe à travers la filière, il est refroidi rapidement pour le solidifier. Cela peut être réalisé à l'aide d'un système de refroidissement à l'air, à l'eau ou d'un dispositif de refroidissement par contact avec des rouleaux.
- e) Calibrage et étirage (facultatif) : Dans certains cas, le produit extrudé peut nécessiter un calibrage et un étirage supplémentaires pour obtenir des dimensions précises et une meilleure homogénéité. Cela peut être réalisé en faisant passer le produit extrudé à travers des dispositifs de calibrage et des unités d'étirage.
- f) Coupe et enroulement : Une fois que le produit extrudé a été refroidi et calibré, il peut être coupé en longueurs désirées à l'aide d'une scie, d'une lame ou d'un autre dispositif de coupe. Les produits extrudés tels que les profilés peuvent également être enroulés sur des bobines ou coupés en longueurs spécifiques.

Le procédé d'extrusion permet de produire des produits en plastique de formes variées et de dimensions précises de manière continue. Il est largement utilisé dans de nombreuses industries, notamment l'emballage, la construction, l'automobile, l'électronique et bien d'autres.

Les paramètres tels que la température, la pression, la vitesse d'extrusion et la conception de la filière doivent être soigneusement contrôlés pour obtenir des produits extrudés de haute qualité.

3.4 Le procédé extrusion soufflage

Le procédé d'extrusion-soufflage est une méthode de mise en forme des polymères utilisée pour produire des objets creux tels que des bouteilles, des réservoirs et des contenants. Il combine les étapes de l'extrusion et du soufflage pour obtenir la forme souhaitée du produit final (Figure. 2.6).

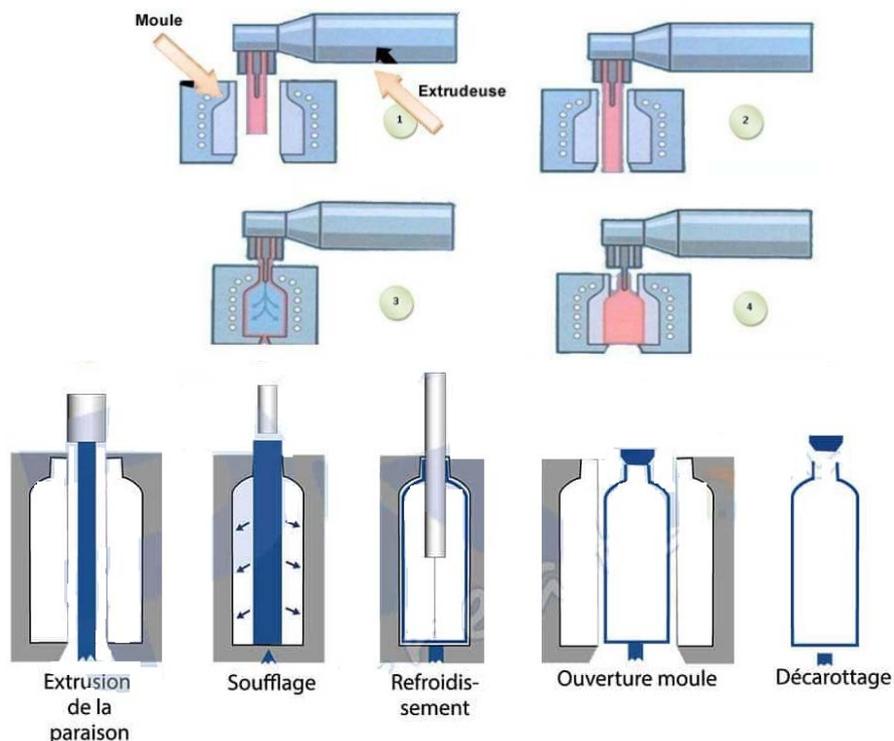


Figure. 2.6 : Les étapes du procédé d'extrusion soufflage

On fabrique un tube par extrusion. On enferme ce tube chaud à l'intérieur d'un moule et on y envoie un jet d'air comprimé qui le pousse contre les parois du moule.

Le procédé d'extrusion-soufflage est couramment utilisé pour la production de bouteilles en plastique, de réservoirs, de contenants et d'autres objets creux. Il offre une efficacité de production élevée et permet d'obtenir des produits finaux avec une précision dimensionnelle élevée.

La différence entre Injection-Soufflage :et Extrusion-Soufflage :

Injection-Soufflage

1. Le plastique fondu est injecté à travers une **buse** dans un **moule** pour créer une petite pièce appelée **préforme** (elle ressemble à un tube solide).

2. Cette préforme est ensuite placée dans un autre moule, et de l'air est soufflé à l'intérieur pour l'agrandir et lui donner la forme finale (comme une bouteille).

Extrusion-Soufflage :

1. Le plastique fondu est poussé à travers une **filière** (une sorte de petite ouverture) pour former un tube appelé **paraison** (un tube creux).
2. Ce tube est ensuite placé dans un moule, et de l'air est soufflé pour gonfler le tube jusqu'à ce qu'il prenne la forme du moule (comme pour un bidon ou un grand récipient).

3.5 Le procédé de thermoformage

C'est une méthode de mise en forme des polymères dans laquelle un matériau polymère chauffé est moulé à la forme souhaitée en utilisant la chaleur, la pression ou le vide. Il est couramment utilisé pour fabriquer des pièces à parois minces telles que des emballages, des plateaux, des boîtiers et des pièces de protection.

Les étapes générales du procédé de thermoformage :

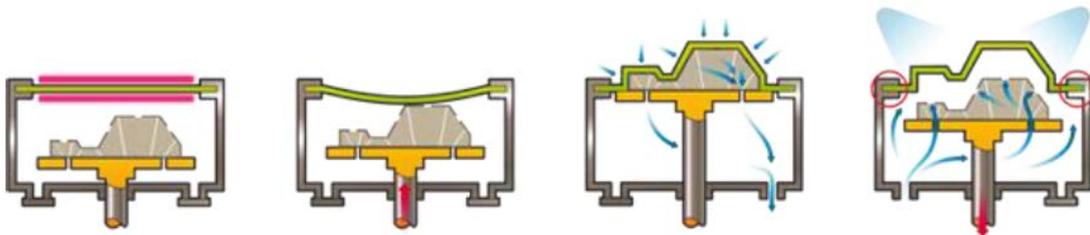


Figure. 2.7 : Les étapes du procédé thermoformage

- a) Préparation du matériau : Le matériau polymère est généralement utilisé sous forme de feuille ou de film. Il peut s'agir de polymères thermoplastiques tels que le polystyrène, le PVC, le PET, l'ABS, etc. La feuille de matériau polymère est généralement chauffée pour la rendre malléable et prête à être formée.
- b) Chauffage de la feuille : La feuille de matériau polymère est chauffée à une température spécifique pour la rendre suffisamment souple pour le processus de formage. Cela peut être réalisé à l'aide de sources de chaleur telles que des éléments chauffants infrarouges, des radiateurs ou des fours.
- c) Moulage à la forme désirée : Une fois que la feuille de matériau polymère est chauffée, elle est placée sur un moule préalablement préparé. Le moule peut être en métal ou en matériau composite et a la forme et les dimensions souhaitées pour la pièce finale. Une fois la feuille positionnée sur le moule, la chaleur et la pression sont appliquées pour former la feuille selon le contour

du moule. Cela peut être réalisé à l'aide d'une presse à vide, d'un moule à pression ou d'autres méthodes appropriées.

- d) Refroidissement et solidification : Une fois que la forme souhaitée a été obtenue, la feuille de matériau polymère est refroidie rapidement pour la solidifier et conserver sa forme. Cela peut être réalisé en utilisant des systèmes de refroidissement à l'air, à l'eau ou par contact avec des rouleaux refroidissants (Figure 2.8).
- e) Éjection et finition : Une fois que la pièce thermoformée est suffisamment refroidie et solidifiée, elle est éjectée du moule. La pièce peut ensuite être soumise à des opérations de finition supplémentaires, telles que, le perçage ou le découpage pour obtenir la forme finale et les dimensions précises.



Figure. 2.8 : Objets mise en œuvre avec le procédé thermoformage

Le procédé de thermoformage est apprécié pour sa flexibilité, sa rapidité et son coût relativement faible par rapport à d'autres méthodes de fabrication. Il permet de produire des pièces de formes simples à complexes avec des détails fins et une grande précision dimensionnelle.

Le thermoformage est largement utilisé dans des secteurs tels que l'emballage alimentaire, les produits pharmaceutiques, l'industrie automobile, l'industrie électronique, etc.

3.6 Calandrage

Le calandrage est un processus de mise en forme des polymères dans lequel une matière plastique fondue est comprimée et étirée entre deux rouleaux chauffés pour former une feuille continue de polymère (Figure. 2.10).

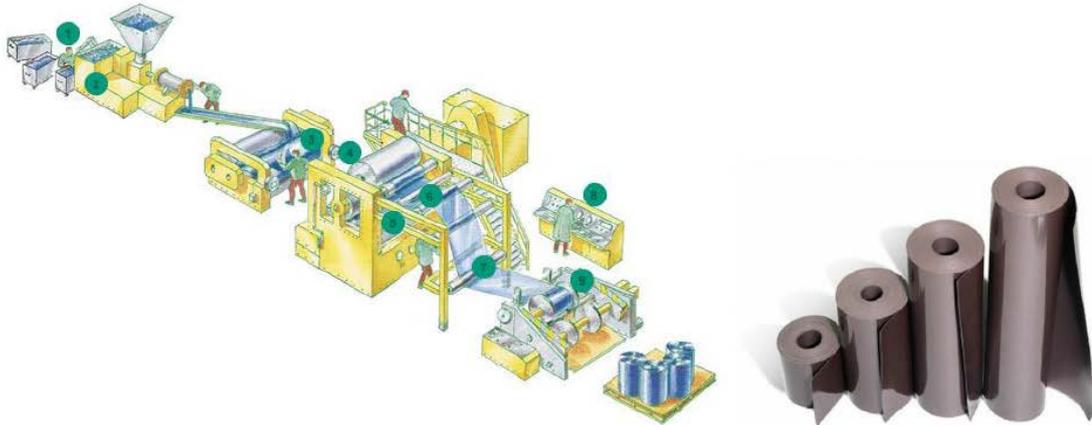


Figure. 2.9 : Schéma d'une chaîne de calandrage

Les rouleaux utilisés dans le calandrage peuvent avoir différentes configurations et températures en fonction du matériau à traiter et de l'effet souhaité. Les matériaux couramment calandrés incluent le plastique, le caoutchouc, les métaux, le papier et les textiles.

Le processus de calandrage permet d'obtenir des produits finis avec des propriétés spécifiques telles que la résistance, la flexibilité, la transparence ou l'imperméabilité. Il peut également être utilisé pour imprimer des motifs, des textures ou des motifs sur le matériau calandré.

Le calandrage est largement utilisé dans de nombreuses industries, notamment l'industrie du plastique pour la production de films plastiques, l'industrie du caoutchouc pour la fabrication de pneus et de produits en caoutchouc, et l'industrie du papier pour la fabrication de papier et de carton.

3.7 Roto moulage

Le roto moulage, également connu sous le nom de moulage par rotation, est un procédé de mise en forme des polymères pour produire des pièces creuses de grande taille.

Dans ce procédé, une poudre de polymère est introduite dans un moule creux en rotation à plusieurs axes. Le moule est chauffé tandis qu'il tourne, permettant à la poudre de polymère de fondre et de se répartir uniformément sur les parois du moule.

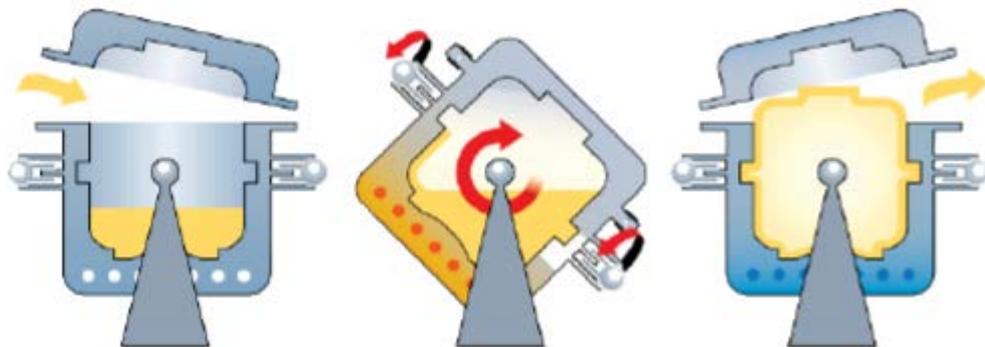


Figure 2.10 : Les différentes phases d'obtention d'une pièce par roto moulage

Une fois que la poudre s'est solidifiée et a pris la forme du moule, le moule est refroidi et la pièce finie est éjectée.

Le roto moulage est utilisé pour fabriquer des réservoirs, des bacs de rétention, des jouets, des conteneurs, des équipements sportifs et d'autres produits creux de grande taille.

Exercices sur la synthèse et de la mise en forme des polymères.**Exercice 1 :****Question :**

Décrivez les étapes du procédé d'extrusion.

Solution :

Le procédé d'extrusion implique les étapes suivantes :

- Préparation du matériau : Le matériau polymère est préparé sous forme de granulés ou de poudre.
- Alimentation et fusion : Le matériau est introduit dans une trémie et transporté le long d'un cylindre chauffé par une vis sans fin.
- Extrusion : Le matériau fondu est poussé à travers une filière, qui détermine la forme et les dimensions du produit final.
- Refroidissement : Le matériau extrudé est refroidi rapidement pour le solidifier.
- Calibrage et étirage (facultatif): Le produit extrudé peut être calibré et étiré pour obtenir des dimensions précises et une meilleure homogénéité.
- Coupe et enroulement : Le produit extrudé est coupé en longueurs désirées et enroulé sur des bobines.

Exercice 2 :**Question :**

Expliquez la différence entre le procédé d'injection-soufflage et le procédé d'extrusion-soufflage.

Solution :

La principale différence réside dans la manière dont la préforme est formée :

Injection-soufflage : La préforme est formée par injection de matériau fondu dans un moule.

Extrusion-soufflage : La préforme est formée par extrusion du matériau fondu à travers une filière.

Exercice 3 :

Question :

Quels sont les principaux avantages du thermoformage ?

Solution :

Le thermoformage présente plusieurs avantages :

Flexibilité de forme : Permet de créer des formes complexes.

Coût réduit : Généralement moins coûteux que d'autres méthodes de mise en forme.

Rapidité de production : Temps de cycle de production relativement court.

Faible consommation d'énergie : Nécessite moins d'énergie que d'autres méthodes.

Exercice 4 :

Question :

Donnez un exemple d'application pour chacun des procédés de mise en forme suivants :

Injection

Extrusion

Thermoformage

Solution :

Injection : Fabrication de pièces automobiles, d'appareils électroniques, de jouets, d'emballages.

Extrusion : Production de profilés en plastique, de tubes, de feuilles, de films.

Thermoformage : Fabrication de barquettes alimentaires, de bacs de rangement, de panneaux de signalisation.

Chapitre 3

Structures et propriétés des polymères

1. Introduction

Dans ce chapitre, la structure des polymères est examinée en détail, avec une distinction entre les polymères semi-cristallins, les polymères amorphes et les polymères fortement anisotropes. De plus, les notions de température de transition vitreuse et de fusion, suivies d'une exploration des propriétés mécaniques et physiques des polymères.

L'étude des structures et des propriétés thermiques des polymères est importante pour comprendre leur comportement lorsqu'ils sont soumis à des changements de température. La structure moléculaire d'un polymère, y compris la configuration des chaînes, la nature des groupes fonctionnels et la présence de ramifications, influence ses propriétés thermiques.

Les polymères peuvent être classés en deux catégories principales en fonction de leur comportement thermique : **les polymères amorphes** et **les polymères semi-cristallins**. Les polymères amorphes ont une structure moléculaire désordonnée et n'ont pas de structure cristalline régulière. En conséquence, ils présentent généralement une transition vitreuse lorsqu'ils sont chauffés, où ils passent d'un état dur et cassant à un état mou.

Les polymères semi-cristallins, quant à eux, ont à la fois des régions amorphes et des régions cristallines. Les régions cristallines sont caractérisées par un ordre moléculaire régulier et une compacité accrue, ce qui confère au matériau une plus grande rigidité et une plus grande résistance mécanique. Lorsqu'ils sont chauffés, ces polymères présentent généralement à la fois une transition vitreuse pour les régions amorphes et une fusion pour les régions cristallines.

Les propriétés thermiques des polymères comprennent également la conductivité thermique, qui mesure la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Les polymères ont généralement une faible conductivité thermique en raison de leur structure moléculaire désordonnée et de leur faible densité.

2. Les polymères semi-cristallins

Sont une classe de polymères qui possèdent à la fois des régions cristallines et amorphes dans leur structure moléculaire.

Dans un polymère semi-cristallin, les chaînes polymériques peuvent adopter deux arrangements principaux : une structure amorphe, où les chaînes sont désordonnées et sans orientation préférentielle, et une structure cristalline, où les chaînes sont ordonnées dans une structure régulière et périodique. Les régions cristallines sont formées lorsque les chaînes polymériques s'organisent de manière très régulière, généralement grâce à des interactions intermoléculaires, telles que des liaisons hydrogène ou des forces de van der Waals.



Figure 3.1 Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

La formation des régions cristallines dépend de plusieurs facteurs, notamment de la température de refroidissement, de la vitesse de refroidissement et de la cinétique de cristallisation. Lorsqu'un polymère semi-cristallin est refroidi rapidement, les chaînes polymériques n'ont souvent pas suffisamment de temps pour s'organiser en une structure cristalline, et une grande partie de la matière reste amorphe. En revanche, un refroidissement plus lent permet aux chaînes de s'organiser de manière plus ordonnée et d'adopter une structure cristalline plus étendue.

Les régions cristallines dans les polymères semi-cristallins offrent généralement une meilleure résistance mécanique, une plus grande rigidité et une plus grande résistance à la chaleur par rapport aux régions amorphes. Cela est dû à la régularité et à l'ordre moléculaire dans les régions cristallines, qui permettent des interactions intermoléculaires plus fortes. Les régions amorphes, en revanche, ont tendance à être plus flexibles et offrent une plus grande résistance à l'impact.

Les propriétés globales des polymères semi-cristallins dépendent de la quantité et de la taille des régions cristallines, ainsi que de la répartition et de l'orientation des régions amorphes. Des techniques de traitement thermique ou de mise en forme peuvent être utilisées pour contrôler la structure et les propriétés des polymères semi-cristallins.

Les exemples courants de polymères semi-cristallins comprennent le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le poly téréphtalate d'éthylène (PET) et le polyamide (nylon). Ces polymères sont utilisés dans de nombreuses applications, telles que les emballages, les fibres textiles, les pièces moulées, les films et les membranes,

en raison de leur combinaison unique de propriétés mécaniques, thermiques et chimiques.

2.1 Assemblage régulier de chaînes macromoléculaires, les réseaux de Bravais et le motif

Afin de décrire une structure cristalline, on définit deux éléments : Le réseau et son motif. Le réseau c'est un outil géométrique de description de la périodicité d'un cristal. Il est constitué de trois axes portants des vecteurs unitaires indépendants (a, b, c), chaque couple de vecteurs formant un angle quelconque. Il existe quatorze types de réseaux qu'on appelle réseaux de Bravais, qui dérivent sept systèmes cristallins (Figure 3.2).

SYSTÈMES CRISTALLINS	cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
RÉSEAUX DÉRIVÉS (réseaux de BRAVAIS)	simple	simple	simple	simple			
	centré	centré	centré	à deux faces centrées			
	à faces centrées		à deux faces centrées	à faces centrées			

Figure 3.2 Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais

Le motif est une particule (atome, ion ou molécule). Groupe d'atomes dont la répétition engendre le cristal.

Nous avons décrit 7 réseaux élémentaires ou 7 formes de mailles ou 7 systèmes cristallins

Chaque réseau peut se décliner sous quatre types :

Type simple ou primitif : notation P (primitive), il y a 8 atomes aux 8 sommets de la maille.

Type centré : notation I (de l'allemand innenzentriert), $I = P + 1$ atome au centre de la maille.

Type toutes faces centrées : notation F (face) $F = P + 1$ atome au centre de chaque face de la maille.

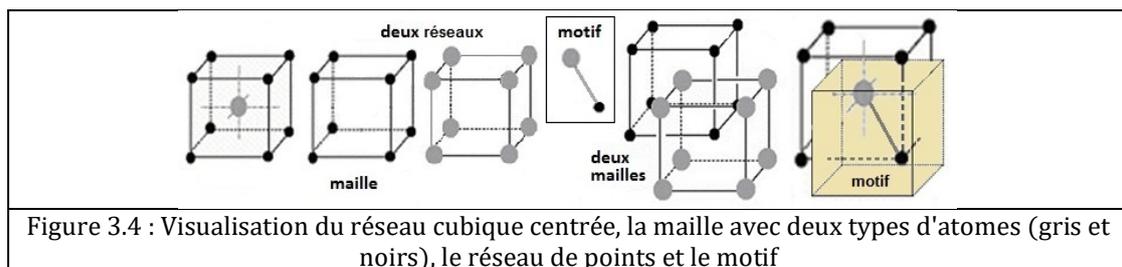
Type deux faces centrées : notation C (centrées) $C = P + 1$ atome au centre de 2 faces opposées de la maille. La lettre C désigne les faces perpendiculaires à l'axe des z, puisque le paramètre c'est la dimension de la maille selon cet axe, on peut donc avoir le type deux faces centrées A, B ou C. On obtient 14 réseaux de Bravais par déclinaison des 7 systèmes selon les 4 types (P, I, C, F) :

- Trois cubiques (P, I et F) ;
- deux quadratiques (P et I) ;
 - quatre orthorhombiques (P, I, C, F) ;
 - l'hexagonal ;
 - deux monocliniques (P et C) ;
 - le rhomboédrique ;
 - et le triclinique (avec $I \equiv C$).

Système	simple (P)	centré (I)	deux faces centrées (C)	toutes faces centrées (F)
Parallélépipèdes rectangle				
parallélépipèdes cubique			N'a pas les symétries du système	
quadratique (tétraédrique)			C = P	F = I
orthorhombique				
Prismes droits				
hexagonal				
monoclinique				
Prismes obliques				
rhomboédrique (trigonal)				
			triclinique	

Figure 3.3: Types de réseaux de Bravais selon les systèmes cristallins : simple (P), centré (I), faces centrées (F) et deux faces centrées (C).

À partir d'une cubique centrée, on peut visualiser, la maille avec deux types d'atomes (gris et noirs), le réseau de points et le motif



2.2 Les règles d'empilements cristallins de polymère

L'empilement cristallin des polymères fait référence à la manière dont les chaînes macromoléculaires s'organisent dans une structure cristalline. Voici quelques détails supplémentaires sur les types d'empilement courants observés dans les polymères :

- Empilement empilé face à face (stacking face-to-face)** : Ce type d'empilement est couramment observé dans les polymères aromatiques, tels que le polytéréphtalate d'éthylène (PET) ou le polyacétylène. Les anneaux aromatiques le long des chaînes polymères s'empilent de manière à ce que les plans des anneaux soient parallèles les uns aux autres. Cela crée une structure cristalline stable et régulière.
- Empilement en zigzag (zigzag stacking)** : Ce type d'empilement est souvent observé dans les polymères aliphatiques, comme le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP). Les chaînes polymères s'empilent de manière à former une structure en zigzag, où chaque chaîne est décalée par rapport aux chaînes voisines. Cela permet aux chaînes de s'emboîter étroitement tout en maximisant les interactions intermoléculaires.

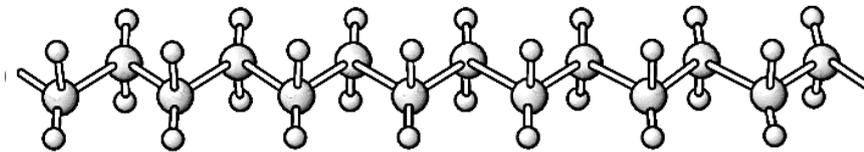


Figure 3.3 Segment d'une molécule de polyéthylène montrant la structure en zigzag de la chaîne principale.

- Empilement hélicoïdal (helical stacking)** : Certains polymères présentent une structure cristalline hélicoïdale, où les chaînes polymères s'enroulent en une hélice le long de l'axe de la chaîne. Ce type d'empilement est observé dans des polymères tels que le polypropylène isotactique (iPP) ou le polyacétylène isotactique (iPA). L'empilement hélicoïdal permet aux chaînes de former des structures plus denses et ordonnées.

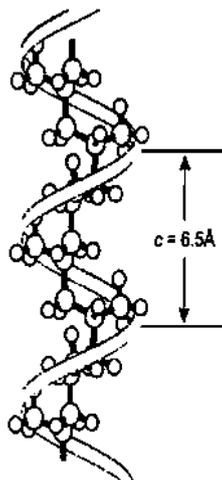


Figure 3.4 Segment d'une molécule de polypropylène isotactique montrant la structure cristalline hélicoïdale

- d) **Empilement alterné (alternate stacking)** : Dans les polymères semi-cristallins, les chaînes s'empilent de manière à former des régions cristallines alternant avec des régions amorphes. Dans ces cas, les chaînes s'organisent de manière régulière dans les régions cristallines, tandis que les régions amorphes présentent une organisation désordonnée.

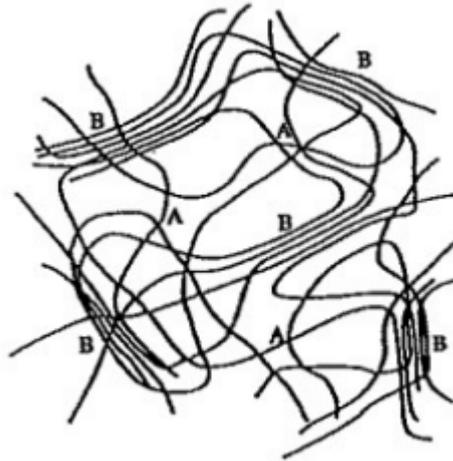


Figure 3.5 polymères semi-cristallins : A Zones Amorphes, B Zones cristallines

La structure cristalline des polymères peut également être influencée par des facteurs tels que la vitesse de refroidissement, la pression, le traitement thermique et la présence de cristallisation hétérogène. Ces facteurs peuvent entraîner différentes morphologies cristallines, telles que des lamelles, des sphéroïdes, des fibres, etc.

La structure cristalline des polymères influe sur leurs propriétés physiques, mécaniques et thermiques. La régularité de l'empilement et la taille des domaines cristallins peuvent affecter la résistance, la rigidité, la transparence, la température de fusion, la résistance à la traction et d'autres caractéristiques des polymères cristallins.

Les polymères semi-cristallins, qui présentent des régions cristallines et amorphes, peuvent avoir une meilleure résistance mécanique et une plus grande rigidité que les polymères amorphes. La taille et la perfection des structures cristallines peuvent également influencer les propriétés du polymère.

2.3 Le taux de cristallinité

Le taux de cristallinité d'un polymère est une mesure qui indique la proportion de régions cristallines présentes dans le matériau. Il est généralement exprimé en pourcentage de volume ou de masse.

- a) **Le taux de cristallinité en volume** se réfère à la proportion de volume occupée par les régions cristallines par rapport au volume total du matériau. La formule généralement utilisée pour calculer X_v est :

$$X_v = \frac{V_c}{V} \quad (3.1)$$

- b) **Le taux de cristallinité en masse** se réfère à la proportion de masse des régions cristallines par rapport à la masse totale du matériau. Il est important de noter que ces deux mesures peuvent différer en fonction de la densité des régions cristallines et amorphes. La formule généralement utilisée pour calculer X_m est :

$$X_m = \frac{M_c}{M} \quad (3.2)$$

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

$$\begin{aligned} M &= M_c + M_a \\ V &= V_c + V_a \end{aligned} \quad (3.3)$$

Pour déterminer les taux de cristallinité en volume (X_v) et en masse (X_m) d'un polymère partiellement cristallin. La fraction cristalline en volume est donnée par :

$$X_v = \frac{V_c}{V} = \frac{(\rho - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)} \quad (3.4)$$

Et la fraction cristalline en masse est donnée par :

$$X_m = \frac{M_c}{M} = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)} \quad (3.5)$$

Ces équations permettent de calculer les taux de cristallinité à partir des densités (ρ , ρ_c , ρ_a) et des volumes (V , V_c , V_a) ou des masses (M , M_c , M_a) des phases cristalline et amorphe.

c) Détermination expérimentale

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour déterminer le taux de cristallinité d'un polymère, notamment l'analyse thermique différentielle (ATD), la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. Chaque

méthode a ses avantages et ses limites, et il est souvent recommandé d'utiliser plusieurs techniques complémentaires pour obtenir une estimation précise du taux de cristallinité.

d) Facteurs influençant le taux de cristallinité

Le taux de cristallinité d'un polymère dépend de plusieurs facteurs, tels que la composition chimique, la cinétique de refroidissement, la pression, le traitement thermique, les additifs et les conditions de polymérisation. Par exemple, une vitesse de refroidissement plus élevée peut réduire le temps disponible pour la formation de régions cristallines, ce qui peut entraîner une diminution du taux de cristallinité.

e) Relation avec les propriétés du matériau

Le taux de cristallinité a un impact significatif sur les propriétés physiques et mécaniques du matériau polymère. En général, une augmentation du taux de cristallinité est associée à une augmentation de la rigidité, de la résistance, de la température de fusion et de la stabilité dimensionnelle du matériau. Cependant, d'autres facteurs tels que la morphologie cristalline, la taille des cristaux et la distribution des tailles de cristallites peuvent également influencer les propriétés.

f) Importance du contrôle du taux de cristallinité

Le contrôle précis du taux de cristallinité est essentiel pour la conception de matériaux polymères avec des propriétés spécifiques. Il peut être réalisé en ajustant les paramètres de fabrication et de traitement, tels que la température, la pression, la vitesse de refroidissement, la durée de traitement thermique et l'utilisation d'additifs spécifiques.

3. Le polymère amorphe

Le polymère amorphe est un solide dans lequel les chaînes macromoléculaires n'ont pas d'arrangement régulier à longue distance. Contrairement aux polymères semi-cristallins. Les chaînes polymériques dans un polymère amorphe sont présentées pas de régions cristallines bien définies. Les chaînes polymères sont désordonnées et entrelacées de manière aléatoire dans tout le matériau.

Certains exemples de polymères amorphes courants comprennent le polystyrène, le polycarbonate et le poly (méthacrylate de méthyle).

La structure amorphe des polymères est principalement due à la flexibilité des chaînes. Les chaînes polymères peuvent adopter différentes conformations en solution, car elles ont la possibilité de tourner autour des liaisons σ qui les relient. Ces rotations confèrent aux chaînes une grande flexibilité, ce qui empêche la formation d'une structure cristalline ordonnée à longue distance.

Lorsqu'un polymère amorphe est dissous dans un solvant approprié, les chaînes polymères prennent différentes conformations, semblables à des pelotes statistiques. Cette conformation aléatoire est principalement due à l'effet du hasard sur les rotations des chaînes polymères. En conséquence, les chaînes apparaissent comme un écheveau désordonné.

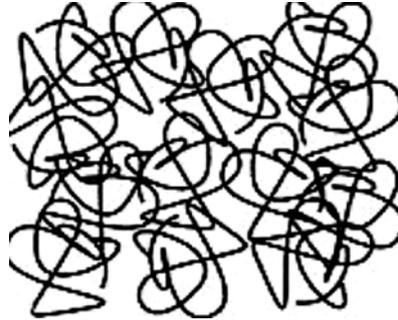


Figure 3.6 Schéma d'une structure amorphe

La structure amorphe des polymères présente certaines caractéristiques :

Caractéristiques des régions amorphes :

- **Désordre moléculaire :** Les chaînes polymères dans les régions amorphes ne présentent pas d'arrangement régulier. Elles sont entremêlées et désordonnées, ce qui entraîne une structure moléculaire plus aléatoire par rapport aux régions cristallines.
- **Mobilité moléculaire :** En raison de leur désordre, les régions amorphes présentent une plus grande mobilité moléculaire par rapport aux régions cristallines. Cela se traduit par une plus grande flexibilité et une capacité à se déformer plus facilement.
- **Propriétés transparentes :** Les régions amorphes peuvent contribuer à la transparence du matériau, car la lumière peut se déplacer à travers les régions amorphes sans être dispersée par une structure cristalline régulière.

Il convient de noter que les régions amorphes et cristallines dans les polymères semi-cristallins sont étroitement liées et se forment généralement simultanément lors du refroidissement du matériau fondu. Les conditions de refroidissement, le temps de refroidissement et d'autres facteurs influencent la taille, la densité et l'organisation des régions amorphes et cristallines dans le matériau.

4. Polymères fortement anisotropes

Les polymères fortement anisotropes sont des matériaux dont les propriétés varient de manière significative selon la direction dans le matériau. Contrairement aux polymères amorphes qui sont isotropes, les polymères anisotropes présentent

une structure et des propriétés différentes selon l'orientation des chaînes polymères ou d'autres caractéristiques structurelles.

Voici quelques exemples de polymères fortement anisotropes :

- a) **Polymères à cristaux liquides** : Les polymères à cristaux liquides (PCL) sont des polymères anisotropes qui présentent une phase d'organisation moléculaire particulière à l'état fondu ou dans des conditions spécifiques. Les chaînes polymères se disposent dans une orientation préférentielle, formant une structure anisotrope avec des propriétés optiques, électriques et mécaniques anisotropes. Les PCL sont couramment utilisés dans les écrans LCD (Liquid Crystal Displays) en raison de leurs propriétés optiques uniques.
- b) **Polymères orientés** : Certains polymères peuvent être soumis à un processus d'orientation, où les chaînes polymères sont alignées dans une direction préférentielle. Cela peut être réalisé par des techniques telles que l'étirage, l'extrusion ou le laminage. Les polymères orientés résultants présentent une structure et des propriétés anisotropes, notamment une résistance mécanique accrue dans la direction d'orientation.
- c) **Fibres polymères** : Les fibres polymères, telles que le nylon, le polyester et l'aramide, sont généralement anisotropes en raison de leur processus de fabrication. Les chaînes polymères sont alignées dans la direction longitudinale de la fibre, ce qui confère à ces matériaux une résistance élevée et une rigidité dans cette direction. En revanche, les propriétés transversales peuvent être significativement différentes.

Les polymères fortement anisotropes peuvent être utilisés dans diverses applications où des propriétés directionnelles spécifiques sont nécessaires, telles que des pièces structurelles, des fibres textiles techniques, des films optiques, des dispositifs électroniques.

5. État physique – la Transition vitreuse T_g et la Température de fusion T_m

La transition vitreuse correspond à un changement brutal de l'état physique des polymères, d'un état vitreux (ou vitré, rigide et cassant à l'échelle macroscopique) à un état caoutchouteux (ou élastomère, souple et ductile à l'échelle macroscopique). Ce passage se produit à une température spécifique distinctive, appelée la température de transition vitreuse, symbolisée par T_g .

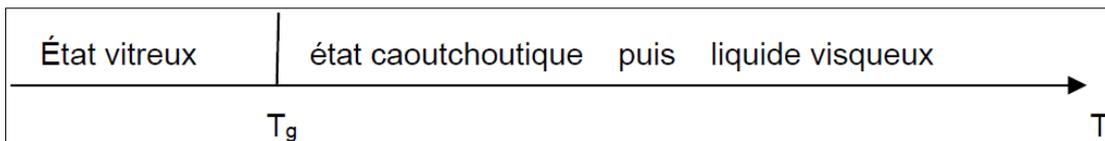
La transition vitreuse (T_g) est caractéristique des polymères amorphes, tandis que les polymères cristallins ont une température de fusion (T_m). Les polymères semi-cristallins possèdent à la fois une T_g et une T_m en raison de leur structure mixte composée de régions cristallines et amorphes.

a) Polymères Amorphes

Les polymères amorphes sont caractérisés par une structure aléatoire dans laquelle les chaînes polymères ne sont pas organisées de manière régulière.

La transition vitreuse (T_g) est la température à laquelle un polymère amorphe passe d'un état solide rigide à un état plus souple, semblable à un liquide visqueux.

Au-dessus de T_g , les chaînes polymères ont suffisamment d'énergie thermique pour bouger librement, ce qui donne au polymère des propriétés caoutchouteuses.



Il est important de noter que la température de transition vitreuse varie en fonction du type de polymère, de sa constitution chimique, et de son degré de cristallinité. Par exemple, le polypropylène a une T_g de -10°C alors que le poly (méthacrylate de méthyle) a une T_g d'environ $100-105^{\circ}\text{C}$. le polystyrène amorphe, dont la T_g est d'environ 100°C .

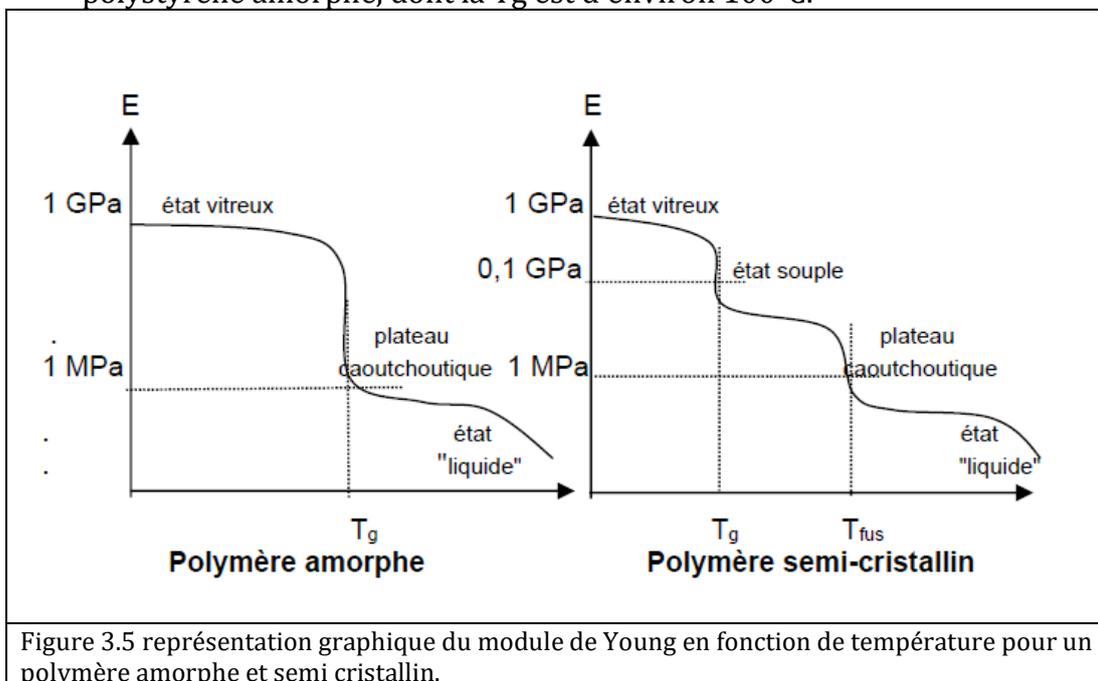
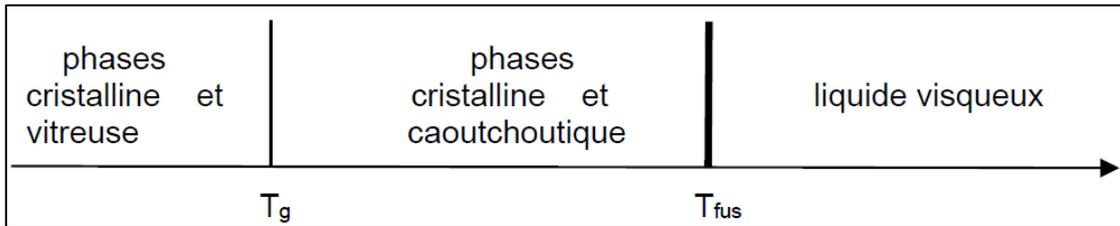


Figure 3.5 représentation graphique du module de Young en fonction de température pour un polymère amorphe et semi cristallin.

b) Polymères Semi-Cristallins

Les polymères semi-cristallins présentent à la fois des régions cristallines ordonnées et des régions amorphes désordonnées. Ils subissent une transition vitreuse (T_g) au niveau des zones amorphes et une fusion (T_m). Au niveau des zones cristallines.



La présence de régions cristallines peut entraîner une plage de fusion (T_m), car différentes parties du polymère peuvent fondre à des températures légèrement différentes en fonction de la taille et de la régularité des cristallites.

Les exemples courants comprennent le polyéthylène téréphtalate et le polypropylène. Le PET a une T_g autour de 80°C et une T_m autour de 260°C .

c) Polymères Cristallins

Les polymères cristallins sont caractérisés par des régions ordonnées appelées cristallites, où les chaînes polymères sont disposées de manière régulière.

Ces polymères n'ont généralement pas de T_g car les chaînes ordonnées ne subissent pas la transition vitreuse.

Lorsqu'ils sont chauffés, les polymères cristallins suivent une courbe de fusion (T_m) plutôt qu'une transition vitreuse. À T_m , les cristallites fondent, et le polymère passe de l'état solide à un état visqueux. Par exemple, le polyéthylène n'est pas vraiment affecté par la T_g en raison de sa haute cristallinité, mais il fusionne à une T_m d'environ 130°C .

Exercices d'application sur les structures et propriétés des polymères.**Exercice 1 :**

Enoncé : Un polymère semi-cristallin est composé de 60% de régions cristallines et 40% de régions amorphes. Sachant que la densité de la phase cristalline est de $1,2 \text{ g/cm}^3$ et celle de la phase amorphe est de $1,1 \text{ g/cm}^3$, calculez la densité globale du polymère.

Solution :

On utilise la formule suivante pour calculer la densité globale :

$$\rho = (\rho_c * X_c) + (\rho_a * X_a)$$

Où :

ρ est la densité globale

ρ_c est la densité de la phase cristalline

X_a est la fraction volumique de la phase cristalline

ρ_a est la densité de la phase amorphe

X_a est la fraction volumique de la phase amorphe

En remplaçant les valeurs données, on obtient :

$$\rho = (1,2 \text{ g/cm}^3 * 0,6) + (1,1 \text{ g/cm}^3 * 0,4) = 1,16 \text{ g/cm}^3$$

Donc, la densité globale du polymère est de $1,16 \text{ g/cm}^3$.

Exercice 2 :

Enoncé : Expliquez pourquoi un polymère semi-cristallin a une température de fusion (T_m) et une température de transition vitreuse (T_g), tandis qu'un polymère amorphe n'a qu'une T_g .

Solution :

Un polymère semi-cristallin possède des régions cristallines ordonnées et des régions amorphes désordonnées. La T_m correspond à la température à laquelle les régions cristallines fondent, passant d'un état solide ordonné à un état liquide désordonné. La T_g correspond à la température à laquelle

les régions amorphes deviennent plus mobiles, passant d'un état rigide à un état plus souple.

Un polymère amorphe n'a pas de régions cristallines, donc il n'y a pas de T_m . La T_g reste la température à laquelle le matériau amorphe passe d'un état rigide à un état plus souple.

Exercice 3 :

Énoncé : Expliquez comment la vitesse de refroidissement d'un polymère semi-cristallin peut influencer son taux de cristallinité et ses propriétés mécaniques.

Solution :

Une vitesse de refroidissement rapide ne permet pas aux chaînes polymères de s'organiser de manière ordonnée pour former des régions cristallines. Cela conduit à un taux de cristallinité plus faible. Un faible taux de cristallinité signifie moins de régions rigides et ordonnées, ce qui se traduit par une résistance mécanique et une rigidité plus faible.

Une vitesse de refroidissement lente permet aux chaînes polymères de s'organiser en régions cristallines plus importantes, augmentant le taux de cristallinité. Un taux de cristallinité plus élevé signifie plus de régions rigides et ordonnées, ce qui se traduit par une résistance mécanique et une rigidité plus élevée.

Exercice 4 :

Énoncé : Expliquez pourquoi un polymère semi-cristallin a une température de fusion (T_m) et une température de transition vitreuse (T_g), tandis qu'un polymère amorphe n'a qu'une T_g .

Solution :

Un polymère semi-cristallin possède des régions cristallines ordonnées et des régions amorphes désordonnées. La T_m correspond à la température à laquelle les régions cristallines fondent, passant d'un état solide ordonné à un état liquide désordonné. La T_g correspond à la température à laquelle les régions amorphes deviennent plus mobiles, passant d'un état rigide à un état plus souple.

Un polymère amorphe n'a pas de régions cristallines, donc il n'y a pas de T_m . La T_g reste la température à laquelle le matériau amorphe passe d'un état rigide à un état plus souple.

Exercice 5 :

Enoncé : Un polymère semi-cristallin a une densité de $1,1 \text{ g/cm}^3$ et un taux de cristallinité de 50%. Sachant que la densité de la phase amorphe est de $1,05 \text{ g/cm}^3$, calculez la densité de la phase cristalline.

Solution :

On utilise la formule suivante pour calculer la densité de la phase cristalline :

$$\rho_c = (\rho - (\rho_a * X_a)) / X_c$$

Où :

- * ρ_c est la densité de la phase cristalline
- * ρ est la densité globale
- * ρ_a est la densité de la phase amorphe
- * X_a est la fraction volumique de la phase amorphe
- * X_c est la fraction volumique de la phase cristalline

En remplaçant les valeurs données, on obtient :

$$\rho_c = (1,1 \text{ g/cm}^3 - (1,05 \text{ g/cm}^3 * 0,5)) / 0,5 = 1,15 \text{ g/cm}^3$$

Donc, la densité de la phase cristalline est de $1,15 \text{ g/cm}^3$.

Exercice 6 :

Enoncé : Expliquez comment la température de transition vitreuse (T_g) d'un polymère amorphe peut influencer son utilisation dans des applications spécifiques.

Solution :

La T_g d'un polymère amorphe détermine sa température de service. En dessous de la T_g , le polymère est rigide et cassant. Au-dessus de la T_g , il devient plus souple et ductile.

Pour des applications nécessitant une résistance et une rigidité à haute température, un polymère avec une T_g élevée est nécessaire.

Pour des applications nécessitant une flexibilité et une ductilité à basse température, un polymère avec une T_g basse est nécessaire.

Chapitre 4

MECANISMES DE DEFORMATION ET DE RUPTURE DES POLYMERES SOLIDES

1. Introduction

L'introduction de la mécanique de déformation des polymères est une discipline qui étudie le comportement des polymères lorsqu'ils sont soumis à des forces externes. Elle cherche à comprendre comment les polymères se déforment et changent de forme en réponse à ces forces. Cette discipline permet également d'analyser les mécanismes sous-jacents qui régissent la déformation des polymères, ainsi que les propriétés mécaniques qui en découlent. Les connaissances acquises dans ce domaine sont essentielles pour de nombreuses applications, telles que la conception de matériaux polymères plus résistants et durables.

La déformation des polymères semi-cristallins peut se produire à différents niveaux, notamment au niveau moléculaire et macroscopique. La déformation moléculaire implique des changements dans la conformation des chaînes de polymères et des modifications de la structure cristalline qui l'accompagnent. La déformation macroscopique peut entraîner une réorganisation temporaire ou une déformation permanente des chaînes de polymères.

La nature des charges appliquées, la température et la vitesse de déformation influencent le comportement de déformation des polymères semi-cristallins. Des températures plus élevées et des taux de déformation plus rapides peuvent entraîner une déformation plus importante.

La déformation est régie par la température de transition vitreuse (T_g) dans les régions amorphes et par la disposition et l'orientation des chaînes de polymère dans les régions cristallines.

Ce chapitre se concentre sur les mécanismes de déformation et de rupture des polymères solides, en particulier des polymères semi-cristallins. Il explore les mécanismes de déformation des régions cristallines et la façon dont la structure cristalline et les contraintes influencent le comportement mécanique. Il examine également la formation et la propagation des fissures.

2. Microstructure et morphologie des polymères semi-cristallins

Afin de concilier la coexistence de régions cristallines et amorphes, qui avait été confirmée par des études du volume massique, des rayons X et de la chaleur de fusion, le modèle de la "micelle frangée" a longtemps été utilisé. Ce modèle représentait de petites cristallites orientées de façon aléatoire et noyées dans une matrice amorphe, avec des chaînes traversant plusieurs cristallites et des zones moins ordonnées (figure 4.1).

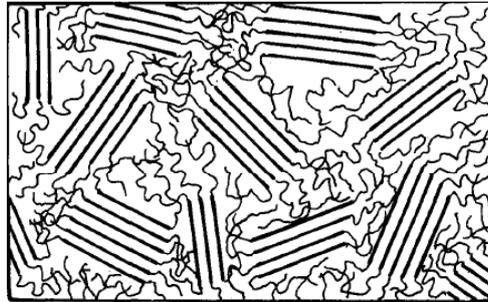


Figure 4.1. Modèle classique de la "micelle frangée"

Les chaînes traversant les régions cristallines sont représentées par des lignes plus épaisses. Cependant, ce modèle de la structure des polymères semi-cristallins n'a plus qu'un intérêt historique.

Néanmoins, des observations des années (1957-1960) ont remis en cause ce modèle et introduit la notion de repliement des chaînes et de structure lamellaire.

Ces études ont introduit le concept de pliage de chaîne et de structure lamellaire. Pour décrire la morphologie et la structure des polymères semi-cristallins, il est utile de distinguer trois niveaux d'organisation (figure 4.2) :

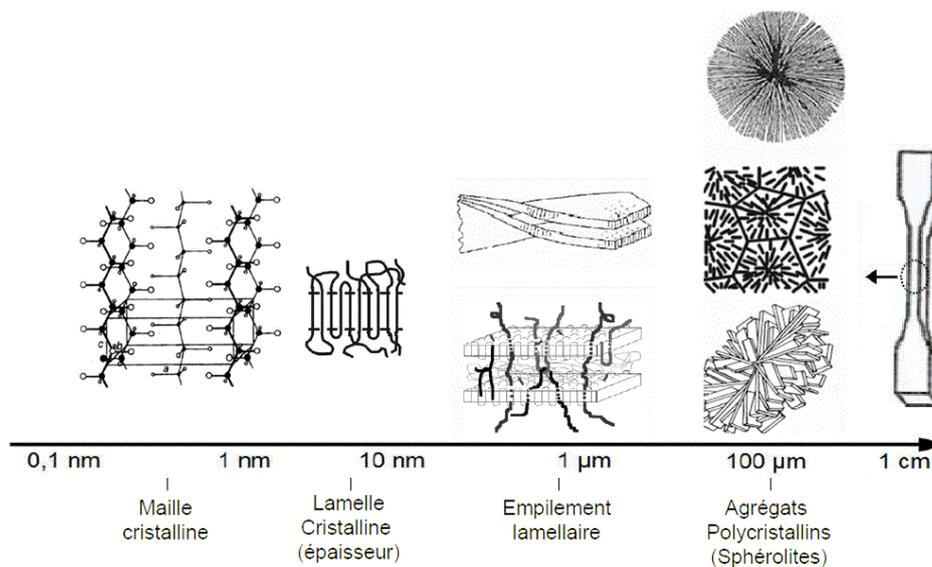


Figure 4.2. Représentation schématique des différents niveaux d'organisation de la structure semi cristalline avec une échelle des longueurs caractéristiques

- 1) La structure cristalline (à l'échelle 0.1 nm - 1nm), qui traite de la conformation des chaînes et de leur conditionnement au sein de la maille élémentaire
- 2) La structure lamellaire, résultant du repliement des chaînes, est une caractéristique propre aux polymères (échelle des dimensions courantes : 10nm-1 μ m).
- 3) L'organisation de ces lamelles en éléments plus complexes : sphérulites et fibrilles, qui définissent la morphologie (échelle des dimensions : de nm à mm).

3. Comportements mécaniques des polymères

Les polymères présentent une gamme de comportements mécaniques en raison de leur structure moléculaire et de leurs propriétés uniques.

Le comportement mécanique des polymères est influencé par des facteurs tels que le poids moléculaire, la flexibilité de la chaîne, la cristallinité et la réticulation.

Les polymères peuvent présenter un comportement à la fois élastique et viscoélastique, en fonction de la température et des conditions de charge.

3.1 Le comportement contrainte-déformation des polymères

Caractérisé par une courbe contrainte-déformation, qui montre la relation entre la contrainte appliquée et la déformation résultante.

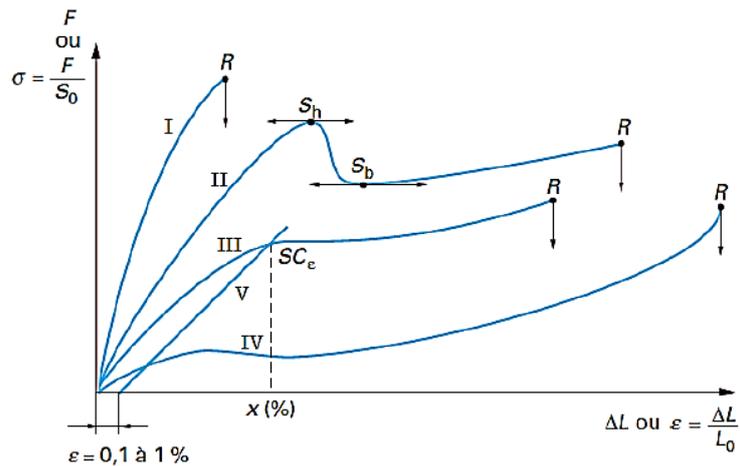
La grandeur caractérisant la résistance à la traction est le module d'Young.

On l'obtient en étirant un échantillon de polymère, appelé éprouvette, de longueur initiale l_0 et de section initiale S_0 . On soumet donc l'éprouvette à une force F , la contrainte est $\sigma = \frac{F}{S_0}$. On suit l'évolution de l'allongement relatif ou déformation relative ou taux d'allongement $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$

Quand la fonction $\sigma = f(\varepsilon)$ est linéaire, on définit le module d'Young ou module d'élasticité selon : $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$.

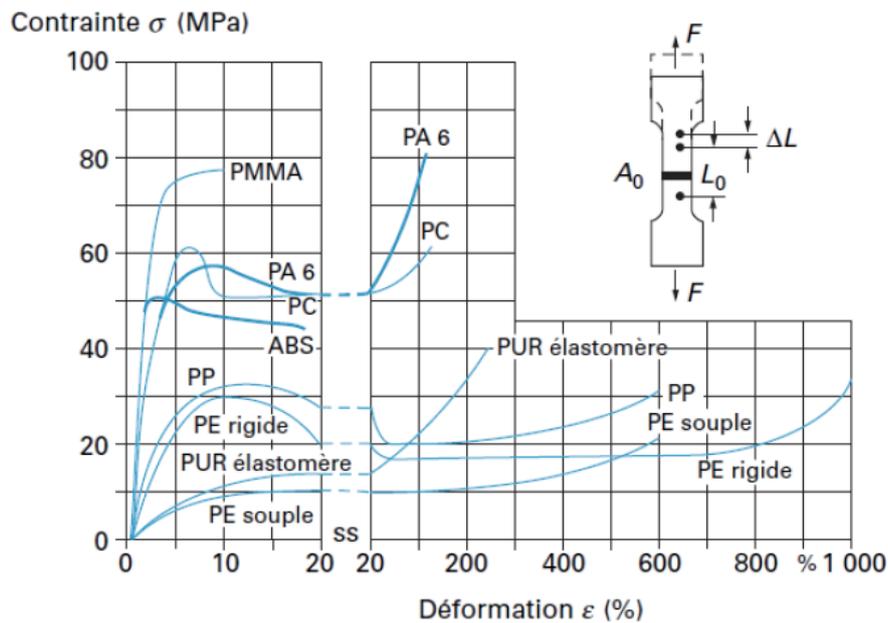
C'est alors la loi de Hooke. Le module est homogène à une pression et s'exprime en MPa.

Il existe quatre types de courbes de traction pour les polymères, qui dépendent de la nature du polymère et des paramètres de l'essai. Voici une description simplifiée de ces courbes (Figure 4.3) :



R rupture
 S_h et S_b seuils d'écoulement haut et bas
 S_c 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



PA polyamide
 PE polyéthylène
 PMMA poly(méthacrylate de méthyle)
 PP polypropylène
 PUR polyuréthane

Figure 4.3. Courbes contrainte-déformation, (I) : Fragile, (II), Viscoélastique avec seuil d'écoulement, (III) : Viscoélastique avec seuil d'écoulement, (IV) : Viscoélastique sans seuil viscoplastique

La courbe I décrit le comportement d'un polymère fragile. S'il est chargé dans son domaine élastique linéaire, il retourne à son état initial lors du déchargement. Les polymères thermodurcissables fortement réticulés ont ce genre de comportement.

La **courbe II** représente le comportement de la plupart des thermoplastiques et des thermodurcissables testés à une température très inférieure à T_g . Ces polymères possèdent un domaine élastique linéaire suivi d'un domaine plastique restreint.

La **courbe III** représente le comportement de la plupart des thermoplastiques et des thermodurcissables testés à une température proche de T_g . Le domaine plastique grandit. Le polymère s'étire et lors de cet étirement, les chaînes macromoléculaires du polymère s'alignent avec la direction de la sollicitation.

Cette réorientation rend le polymère plus résistant, d'où la seconde augmentation de la contrainte au sein du matériau.

La **courbe IV** décrit un comportement d'élasticité non linéaire mais réversible. Celui-ci est dû aux liaisons covalentes entre les chaînes qui assurent la mémoire de l'état initial du polymère. C'est le cas des élastomères.

Les propriétés mécaniques des polymères, telles que la résistance à la traction, le module et l'allongement à la rupture, peuvent être déterminés par des méthodes d'essais mécaniques telles que les essais de traction et les tests d'impact.

Plusieurs grandeurs peuvent être définies grâce aux tests mécaniques (Figure 4.5):

- ✓ Le module d'Young = module élastique = E
- ✓ Le seuil de plasticité = la limite d'élasticité = σ_y
- ✓ La contrainte à la rupture = σ_r
- ✓ La contrainte maximale = résistance maximale à la traction = σ_m

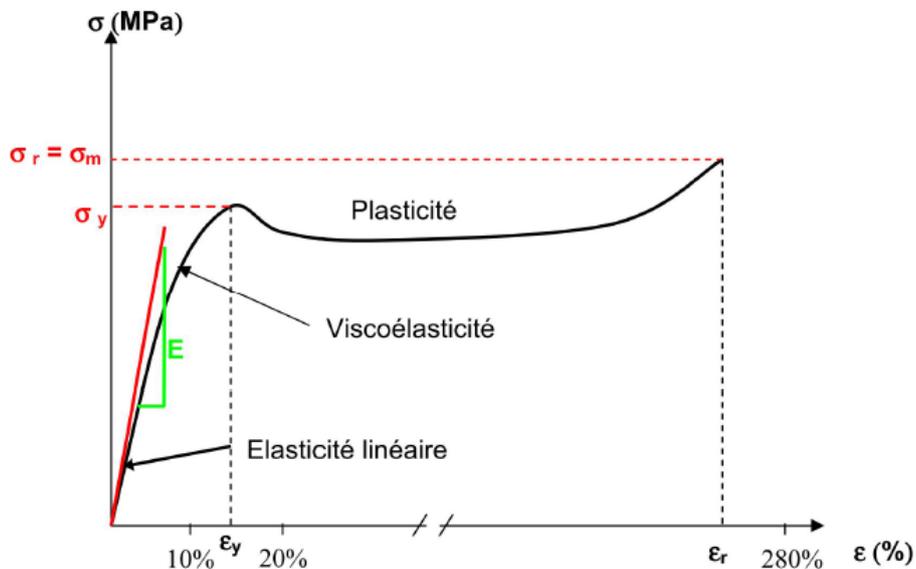


Figure 4.4. Courbe de traction classique d'un matériau thermoplastique aux alentours de sa T_g .

3.2 Influence de la température sur le module d'Young

À la lumière de l'influence de la température, il devient possible de déterminer les comportements mécaniques spécifiques associés à différents types de polymères sur une plage de températures donnée. L'examen de la variation du module d'Young en fonction de la température permet de révéler ces transitions de phase particulières qui caractérisent les polymères.

Les courbes de contrainte-déformation ($\sigma = f(\epsilon)$) varient naturellement en fonction de la température à laquelle l'essai de traction est effectué.

Il est ensuite possible d'extraire les pentes des segments linéaires de ces courbes, spécifiques à chaque température, et de les représenter graphiquement en fonction de la température, formant ainsi des graphiques E/T (Figure 4.5).

Cette approche permet de caractériser le comportement mécanique des polymères en fonction de la température et de mettre en évidence les transitions de phases, en fonction de la nature des polymères étudiés.

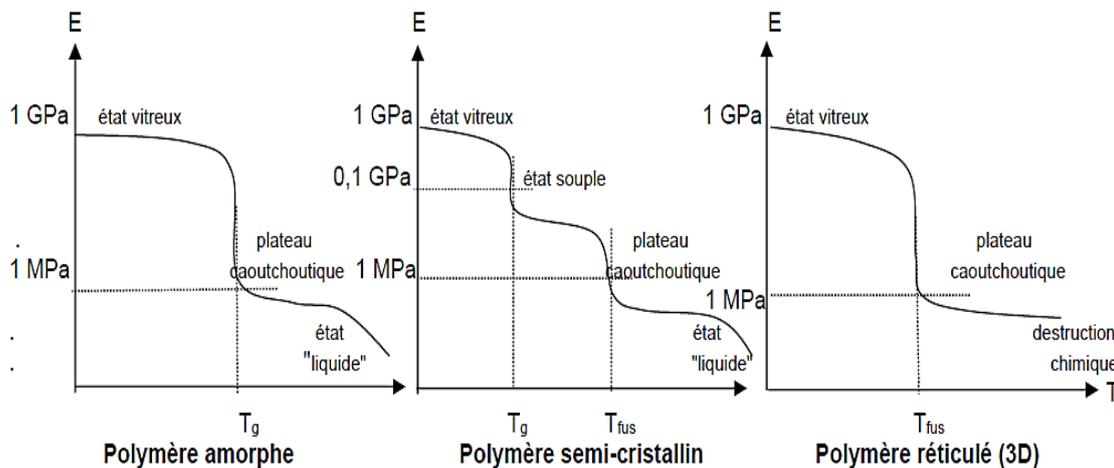


Figure 4.5. Représentation graphique du module de Young en fonction de la température

Remarque : Plusieurs courbes contrainte-déformation peuvent être associées au même polymère si on change la température et la vitesse de sollicitation,

Exemple : Essai de traction sur le PMMA

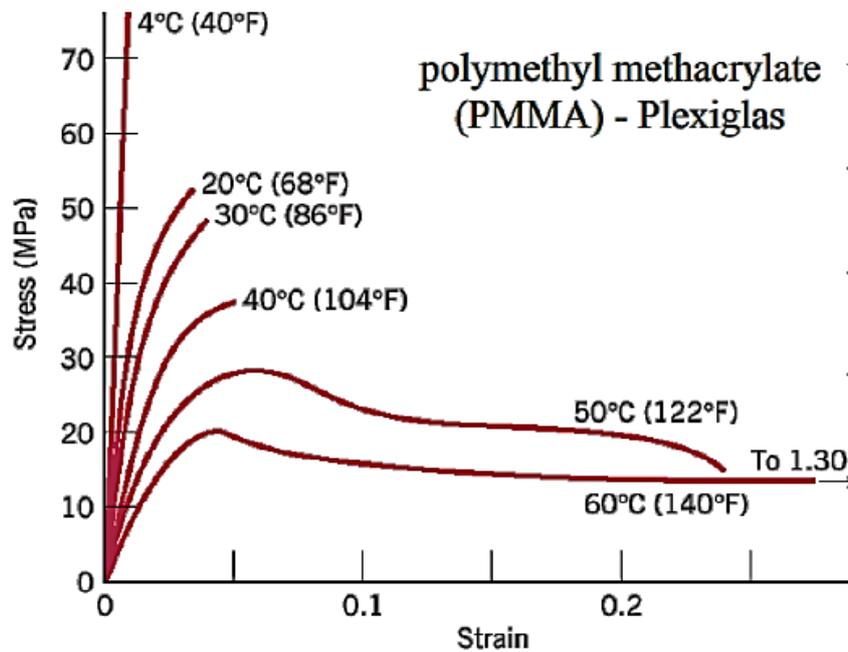


Figure 4.6. Influence de la température sur la courbe contrainte-déformation du PMMA

4. Mécanismes d'endommagement

4.1 Régime élastique

4.1.1 Origine atomique de l'élasticité

Lorsqu'un objet est soumis à une contrainte, il se déforme, entraînant un déplacement des atomes de leurs positions d'équilibre. Cela provoque l'apparition de forces de rappel qui s'opposent à la déformation et tendent à restaurer l'objet dans sa forme originale une fois la contrainte supprimée. Divers essais en laboratoire, tels que la traction, la compression et la torsion, permettent d'étudier la déformation des matériaux d'un point de vue macroscopique et phénoménologique, et de déterminer les contraintes nécessaires pour obtenir une déformation donnée.

4.1.2 Domaine d'élasticité et de plasticité

Lors de l'analyse de la réponse mécanique d'un matériau, on distingue le domaine d'élasticité du domaine de plasticité, la transition entre ces deux domaines étant appelée la "limite d'élasticité". Si la déformation est relâchée dans le domaine élastique, le matériau retrouve sa forme initiale de manière réversible. En revanche, au-delà de la limite d'élasticité, la déformation plastique est irréversible.

4.1.3 Compréhension atomique

Pour comprendre ces comportements, il est utile d'étudier les matériaux à l'échelle atomique. Par exemple, le modèle électrostatique permet de schématiser l'énergie des liaisons entre les atomes comme une somme de potentiels attractifs et répulsifs. Ces potentiels, U_a et U_r , sont décrits par des fonctions de la distance interatomique r :

$$U(r) = U_a - U_r \quad \text{avec} \quad U_a = \frac{A}{r^p} \quad \text{et} \quad U_r = \frac{B}{r^q} \quad (4.1)$$

4.1.4 Force Interatomique résultante

La force interatomique résultante $F(r)$ peut alors être dérivée de la relation classique suivante :

$$F = -\frac{dU}{dr} \quad (4.2)$$

4.1.5 Comportement à l'équilibre

À l'équilibre, où $r = r_0$, la force est nulle. Lorsque la distance interatomique augmente, une force apparaît pour résister à cet écartement. Pour de faibles valeurs d'écartement, la force peut être approchée par sa tangente en $r = r_0$ et est proportionnelle à $r - r_0$, en traction comme en compression.

4.1.6 Module de Young et estimation des raideurs

Le module de Young E est proportionnel à la dérivée de la force par rapport à la distance à l'équilibre :

$$E \propto \left. \frac{dF}{dr} \right|_{r=r_0} \quad \text{c'est-à-dire} \quad E \propto \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=r_0} \quad (4.3)$$

Cela permet d'estimer les raideurs en fonction des types de liaisons atomiques présentes, qu'elles soient covalentes, ioniques, métalliques, hydrogène ou de van der Waals.

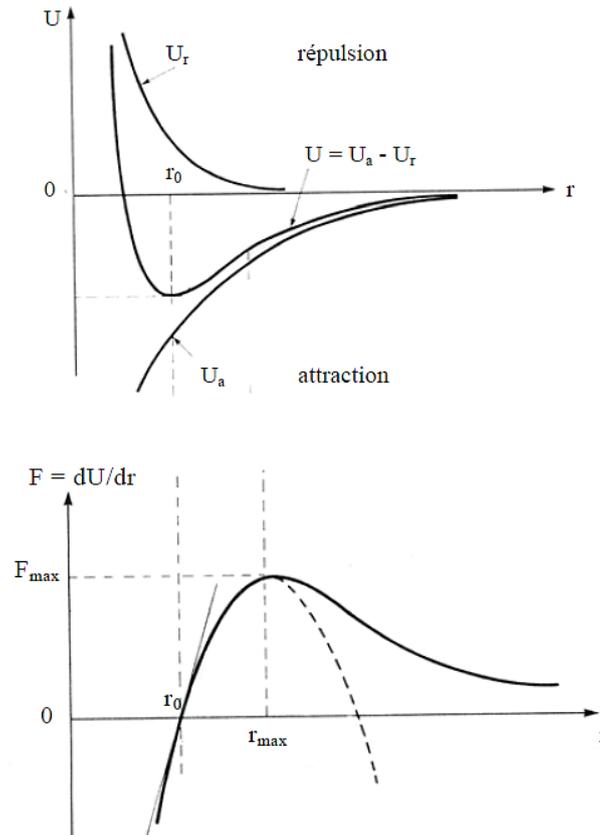


Figure 4.7. Variations de l'énergie interne U et de la force mutuelle F d'un système de deux atomes en fonction de la distance entre ces atomes

- La déformation élastique des polymères est réversible grâce au mouvement local des segments de chaîne.
- La limite élastique dépend de facteurs tels que la nature des chaînes, le taux de cristallinité, l'état de la matière polymère, la température et la vitesse de sollicitation. (Voir Figure 4.8)
- Les longues chaînes et une cristallinité élevée renforcent les propriétés mécaniques des polymères.
- La réticulation modifie la cohésion des polymères : une faible réticulation favorise les liaisons secondaires, tandis qu'une forte réticulation renforce les liaisons primaires, augmentant ainsi la limite élastique.
- Le module de Young des polymères fortement réticulés est initialement faible mais peut augmenter avec la température ou la déformation.

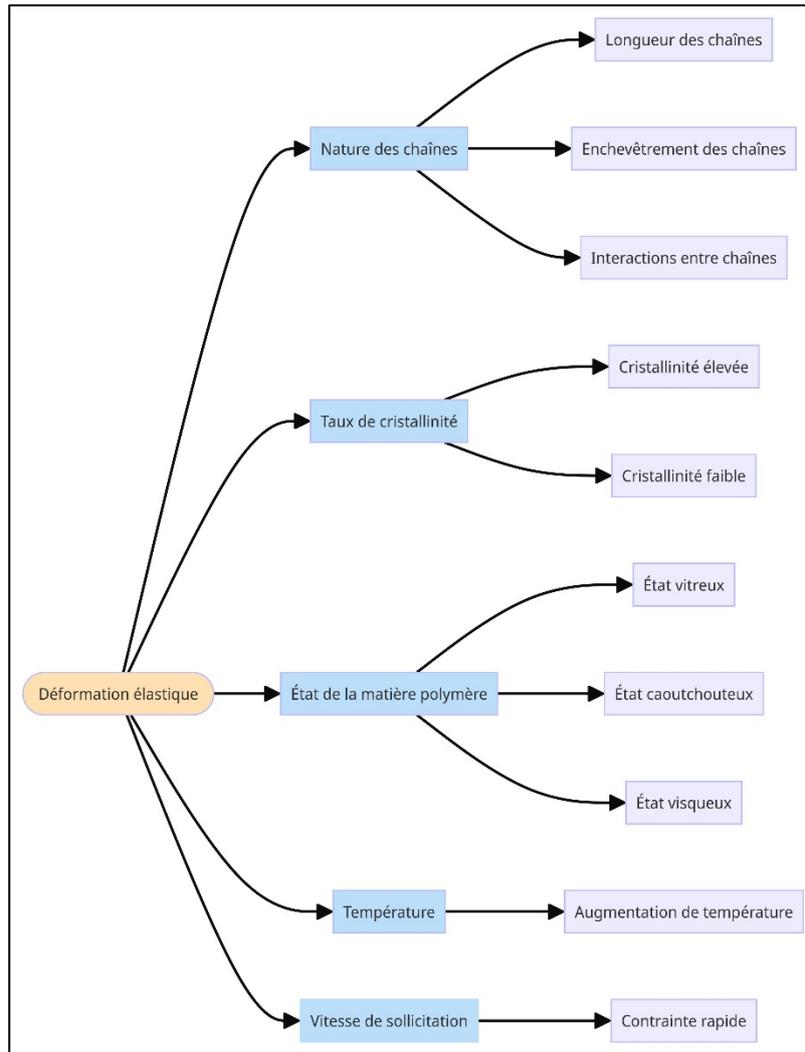


Figure 4.8. Facteur influençant la déformation élastique

4.1.7 Élasticité enthalpique et élasticité entropique

Lors des déformations élastiques des solides, il existe deux contributions à l'énergie interne : l'énergie enthalpique et l'énergie entropique. La variation d'énergie interne dU résultant d'une déformation élémentaire s'exprime en fonction de la quantité de chaleur absorbée par le système, dq , et du travail effectué, dW :

$$dU = dq - dW$$

Dans le cas de processus réversibles de type élastique, l'effet thermique (la quantité de chaleur) dq est relié à la variation d'entropie dS par :

$$dq = T dS$$

où T est la température absolue.

4.2 Les Mécanismes de Déformation Plastique : Cisaillement Local et Global

Les polymères, en tant que matériaux de structure, manifestent des comportements distincts sous diverses contraintes mécaniques. La compréhension des mécanismes de déformation plastique, notamment le cisaillement local et global, est cruciale pour les applications industrielles.

4.2.1 Cisaillement Local

Le cisaillement local se produit à une échelle microscopique. Ici, les segments de chaîne des polymères se déplacent individuellement en réponse à une force appliquée. Ce phénomène est fortement influencé par la structure moléculaire des polymères, y compris la longueur des chaînes, leur enchevêtrement et les interactions intermoléculaires. Le déplacement des segments de chaîne est localisé, ce qui permet au matériau de s'adapter à la contrainte sans altérer sa structure globale de manière significative (Figure 4.9).

B

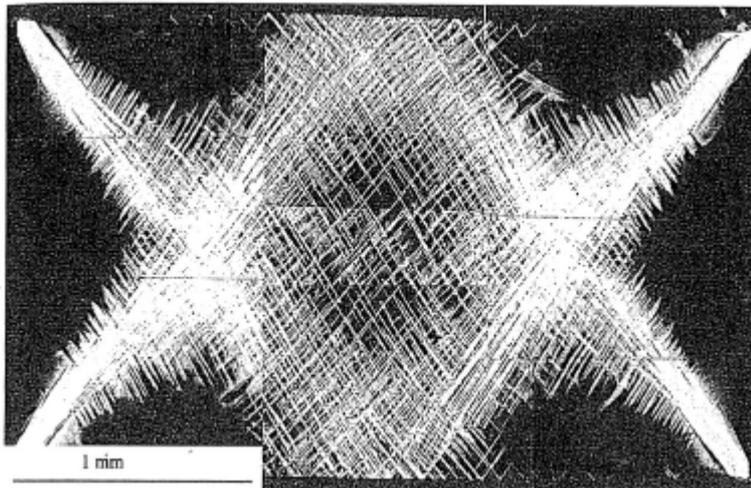


Figure 4.9. Bande de cisaillement observées en lumière polarisée

4.2.2 Cisaillement Global

En revanche, le cisaillement global se manifeste à une échelle macroscopique, impliquant une déformation substantielle de l'ensemble du matériau. Lorsque les forces appliquées dépassent un certain seuil, les polymères subissent une déformation permanente (figure 4.10). Cela est dû à la réorganisation collective des chaînes polymériques, entraînant une modification irréversible de la structure matérielle. La direction privilégiée de glissement dans le cas d'un polymère amorphe est orientée à environ 45° par rapport à la

contrainte principale, dictée par la répartition des contraintes de cisaillement.

Evolution des déformations dans une éprouvette en traction: exemple du polycarbonate

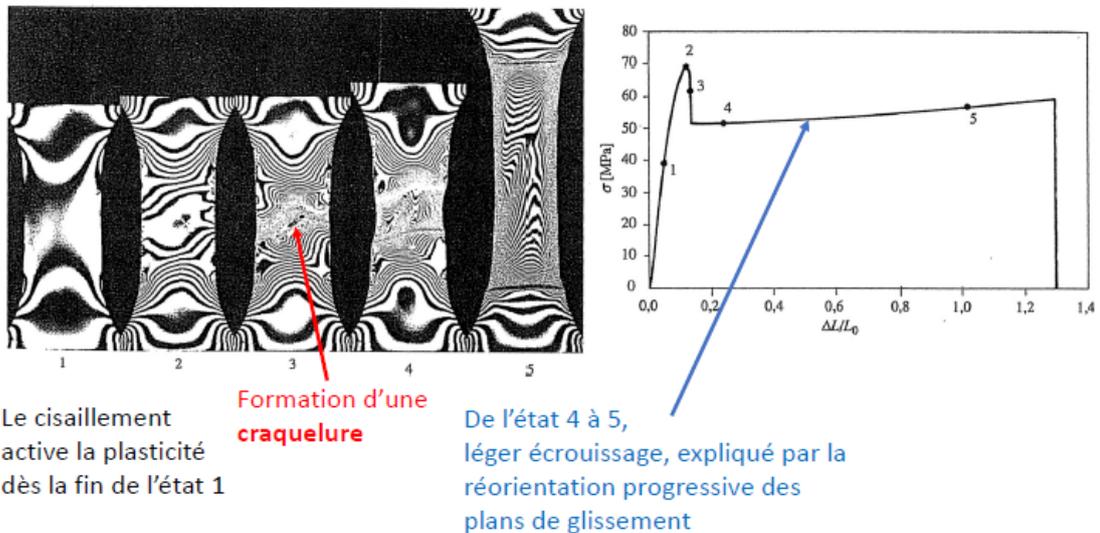


Figure 4.10. Evolution des déformations dans une éprouvette en traction : exemple de polycarbonate

a) Effet des défauts et cas des polymères multi-phasés

La présence de défauts structuraux, tels que des inclusions, des cavités ou des interfaces entre différentes phases dans les polymères multi-phasés, peut favoriser la localisation du cisaillement. Ces défauts agissent comme des concentrateurs de contraintes et initient la déformation plastique dans des zones localisées.

b) Effet des "grandes" déformations

Lorsque les matériaux subissent de grandes déformations plastiques, le cisaillement a tendance à se concentrer dans des bandes de cisaillement localisées. Ces bandes se forment en raison de l'adoucissement structural du matériau et de l'instabilité plastique, conduisant à une déformation hétérogène et localisée.

Dans les polymères multi-phasés, la différence de propriétés mécaniques entre les phases peut également favoriser la localisation du cisaillement aux interfaces ou dans les phases les plus faibles.

Le cisaillement localisé peut avoir des conséquences importantes sur le comportement mécanique des matériaux, telles que la formation de craquelures, de bandes de cisaillement ou de zones de déformation intense. Il est donc important de comprendre et de prendre en compte

ce phénomène dans l'analyse et la modélisation du comportement mécanique des matériaux.

4.2.3 Le crazing

La déformation des polymères en traction peut entraîner la formation de craquelures, c'est-à-dire des fissures ou des fractures dans le matériau. Ces craquelures sont un phénomène complexe impliquant plusieurs étapes : la nucléation, la croissance et la rupture. :

a) Nucléation des craquelures

La nucléation est le processus initial de formation de petites fissures ou craquelures dans le matériau polymère (Figure 4.11). Cela se produit en réponse à une contrainte de traction. Voici quelques points clés à considérer :

- Les craquelures peuvent se former aux endroits où le matériau présente des faiblesses, des défauts, des inclusions, des impuretés ou des zones de contrainte élevée. Ces zones sont souvent appelées sites de nucléation.
- Les sites de nucléation peuvent également être liés à la géométrie de la pièce ou de l'échantillon, où des concentrations de contrainte se produisent, comme les coins ou les points d'ancrage.
- La nucléation est un processus complexe qui peut varier en fonction de la structure du polymère, de sa température, de sa viscosité, de la présence d'additifs, etc.

Les craquelures se développent dans le plan perpendiculaire à l'effort maximal de traction. Il existe deux familles de fibrilles : les fibrilles primaires traversant la craquelure d'un bout à l'autre et les fibrilles secondaires, parallèles aux parois.

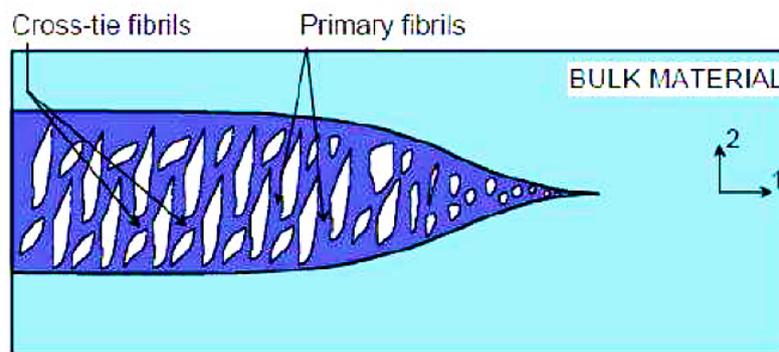


Figure 4.11. Structure d'une craquelure. L'axe 1 est l'axe de Propagation de la craquelure. L'axe 2 est l'axe de la sollicitation mécanique.

b) Croissance des craquelures

La formation des craquelures (figure 4.12) se réalise en deux étapes. Dans un premier temps, des micro vides apparaissent sous l'action d'un champ de contraintes dilatant. Ce champ de contrainte est appelé pression hydrostatique (notée σ_h) et varie dans le matériau en raison de la géométrie des éprouvettes. Puis dans un second temps, une forte déformation plastique localisée au tour de ces microvides mène à une structure fibrillaire.

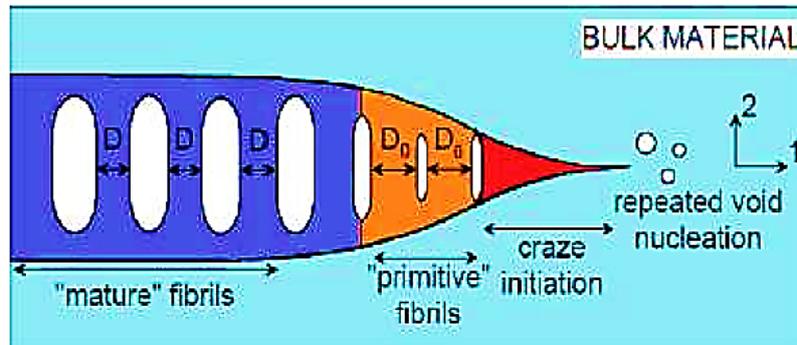


Figure 4.12. Illustration des mécanismes de création et propagation d'une craquelure (axe 1 : propagation de la craquelure, axe 2 : axe de sollicitation mécanique).

Une fois que les craquelures ont été initiées, elles peuvent commencer à se propager sous l'effet de la contrainte de traction. Généralement la croissance des craquelures se déroule comme suit :

- Les craquelures peuvent se développer en suivant la direction de la contrainte. Cela signifie que les fissures ont tendance à s'étendre le long de l'axe de traction.
- Plusieurs mécanismes de croissance des craquelures sont possibles, notamment le glissement interlamellaire des chaînes polymères, la rupture de liaisons chimiques, la diffusion de solvants ou de gaz à travers les fissures, etc.
- La propagation des craquelures peut être progressive, où les fissures s'élargissent progressivement, ou elle peut être brutale, conduisant à une fracture complète du matériau. La vitesse de croissance dépend des conditions spécifiques de l'essai mécanique.

c) Rupture des craquelures

La rupture des craquelures survient lorsque les fissures atteignent une taille critique ou lorsque la contrainte appliquée atteint un niveau critique. Voici ce qui se passe lors de la rupture des craquelures :

- La rupture peut se produire brusquement sous forme de fracture complète du matériau. Cela peut être accompagné d'un bruit caractéristique.
- Dans certains cas, la rupture peut être progressive, où une fissure principale se forme, mais le matériau ne se sépare pas

immédiatement. Cette fissure principale peut ensuite se propager, provoquant une rupture progressive.

- Avant la rupture, il est courant d'observer une diminution significative de la capacité du matériau à supporter des charges, ce qui peut se traduire par une diminution de la résistance et de la ténacité du matériau.

Comprendre les mécanismes de déformation est essentiel pour concevoir des polymères semi-cristallins avec des propriétés mécaniques spécifiques pour des applications particulières. Les chercheurs et les ingénieurs travaillent sur l'optimisation de ces mécanismes afin de développer des matériaux plus performants dans divers domaines, de l'automobile à l'aérospatiale en passant par l'industrie biomédicale. La maîtrise de ces mécanismes permet d'améliorer la résistance, la durabilité et d'autres caractéristiques mécaniques des polymères semi-cristallins pour répondre aux besoins de notre société moderne.

La formation et le comportement des craquelures lors de la déformation des polymères en traction sont influencés par une multitude de facteurs, y compris la composition du polymère, la température, la vitesse de déformation, la contrainte appliquée, et la présence d'additifs ou de renforts. Comprendre ces étapes est essentiel pour la conception et l'utilisation efficace des polymères dans diverses applications.

5. Les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins

Le comportement global de déformation est une combinaison de flexibilité provenant des régions amorphes et de résistance provenant des régions cristallines.

5.1 Déformation de la phase cristalline

Un polymère semi cristallin peut comme tout cristal se déformer par des mécanismes cristallographiques tels que le glissement, le maclage ou la transformation martensitique. Cependant la morphologie particulière des cristaux lamellaires à chaînes repliées induit un phénomène original de telle sorte que la destruction de ces cristaux aux fortes déformations conduit à leur transformation en une morphologie micro fibrillaire.

Deux types de liaisons constituant les lamelles cristallines limitent les possibilités de glissements :

- les liaisons covalentes le long des chaînes.
- les liaisons de Van der Waals entre les chaînes voisines.

En effet l'énergie de cohésion des liaisons covalentes est si élevée que la formation de décrochements coopératifs sur les chaînes est impossible sous l'action d'une contrainte. Ainsi dans un cristal polymère, contrairement aux métaux, seuls sont actifs les systèmes de glissements dont le plan contient l'axe des chaînes macromoléculaires. Les scissions critiques résolues des systèmes de glissements dans les cristaux de polymères dépendent des liaisons de Van der Waals entre les chaînes macromoléculaires.

Deux types de glissement sont possibles dans le plan de glissement des lamelles cristallines (figure 4.13):

Le glissement de chaîne (glissement dans le sens des chaînes) et le glissement transversal (glissement perpendiculaire aux chaînes).

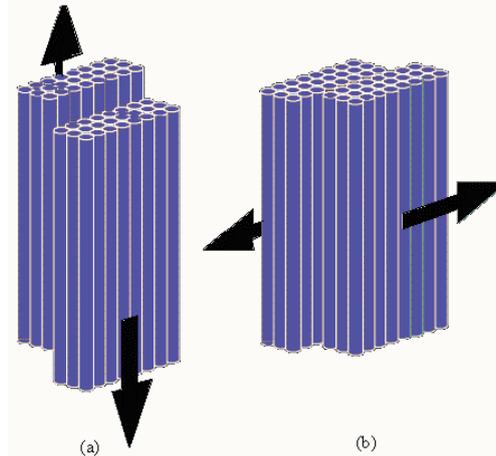


Figure 4.13. Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines

5.2 Déformation des empilements de lamelles

La phase amorphe des polymères semi-cristallins présente un comportement caoutchouteux au-dessus de sa température de transition vitreuse (T_g) et sert principalement à transférer les contraintes entre les cristallites. Il peut être déformé par des mécanismes de cisaillement interlamellaire et de séparation interlamellaire. (figure 4.4)

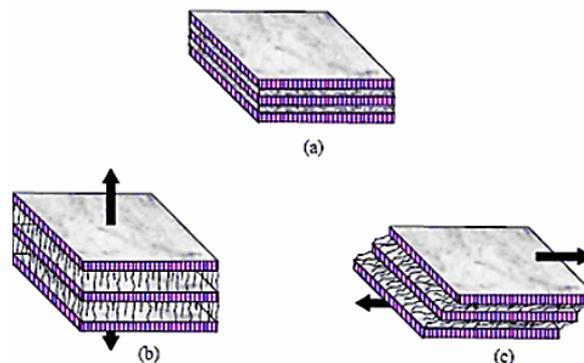


Figure 4.14. Mécanismes de déformation interlamellaire, a) état non déformé, a) séparation interlamellaire et c) glissement interlamellaire

Le cisaillement interlamellaire implique une simple déformation par cisaillement de la phase amorphe entre les lamelles cristallines, parallèlement à ces lamelles.

La séparation interlamellaire correspond en revanche à l'augmentation de la distance entre les lamelles en raison d'une contrainte de traction normale à la surface de ces dernières. Cette déformation entraîne une diminution de la densité de la phase amorphe et la création de microcavités.

Dans les lamelles torsadées, le cisaillement interlamellaire et la séparation interlamellaire peuvent coexister dans les mêmes lamelles, en fonction de la direction de la contrainte et de l'emplacement à l'intérieur des lamelles (figure 4.15)

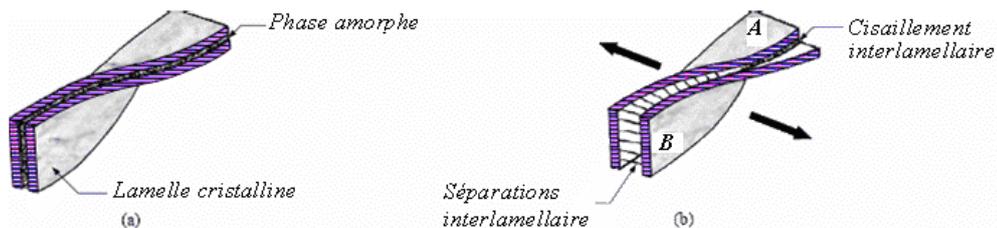


Figure 4.15. Lamelles cristallines torsadées : a) état non déformé b) glissement interlamellaire en A et séparation lamellaire en B.

5.3 Déformation des sphérolites

Pendant une cristallisation statique d'un polymère semi-cristallin, l'entité préférentielle semi-cristalline formée est le sphérolite, dont l'échelle caractéristique est le micron. Des lamelles cristallines radiales se développent à partir d'un germe. Elles sont séparées par des zones amorphes interlamellaires (Figure 4.16).

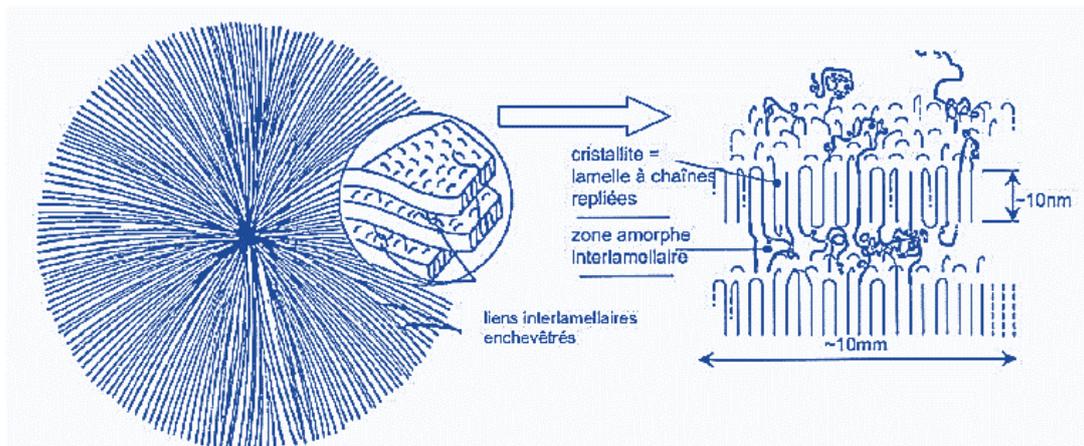


Figure 4.16. Morphologie sphérolitique et repliement des chaînes

Lorsqu'un sphérolite est soumis à une traction uniaxiale, deux types de déformation peuvent se produire : une déformation homogène et une déformation hétérogène, selon les conditions expérimentales et la température.

À des températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g , la déformation est principalement hétérogène, tandis qu'à des températures plus élevées, la déformation homogène prédomine.

La déformation homogène est caractérisée par des modifications réversibles se produisant dans l'ensemble du sphérolite, le transformant en une forme ellipsoïdale avant sa destruction sous contrainte élevée, formant une structure microfibrillaire.

La déformation hétérogène implique des déformations inégales dans différentes parties du sphérolite. Les régions perpendiculaires à la direction de traction subissent une déformation irréversible, tandis que les zones au sommet subissent une déformation réversible, similaire à la déformation homogène. Cette localisation de la déformation provoque la cavitation. À l'intérieur des sphérolites, la déformation des lamelles cristallines dépend de leur orientation par rapport à l'axe de sollicitation, avec trois régions distinctes (Figure 4.17) :

Région équatoriale : Les lamelles sont presque perpendiculaires à la direction de traction, favorisant la séparation interlamellaire et la formation de microcavités (Figure 4.17.a).

Région diagonale : Les lamelles sont orientées de manière oblique par rapport à la direction de sollicitation, subissant à la fois un glissement interlamellaire et une séparation interlamellaire, pouvant entraîner leur fragmentation (Figure 4.17.b-d).

Région polaire : Les lamelles sont presque parallèles à la direction de traction, facilitant le glissement interlamellaire. La compression latérale résultant du basculement des zones diagonales provoque une fragmentation précoce des cristaux (Figure 4.17.c).

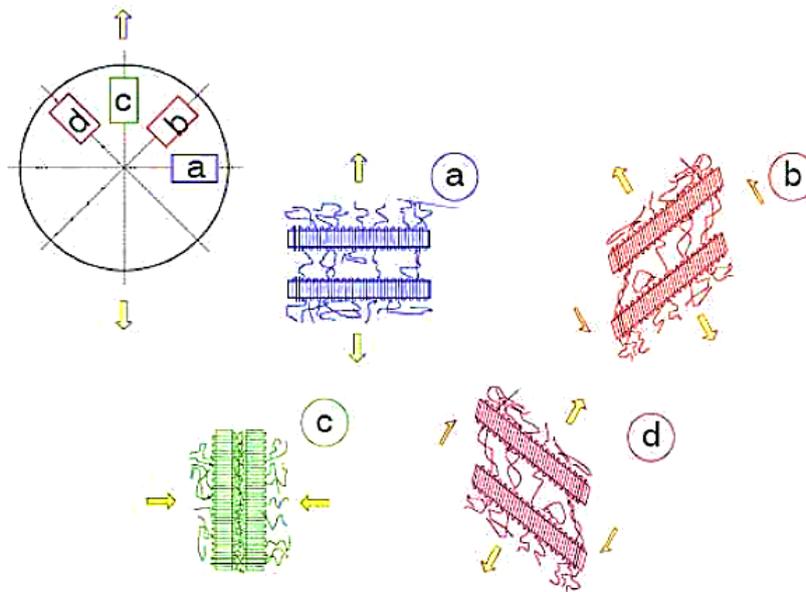


Figure 4.17. Déformation des régions (a) équatoriales, (b) et (d) diagonales et (c) polaires des sphérolites

Les mécanismes de déformation et de rupture des polymères solides sont des phénomènes complexes qui dépendent de la structure et de la composition du polymère, ainsi que des conditions de sollicitation. La compréhension de ces mécanismes est essentielle pour le développement et l'utilisation de polymères dans une variété d'applications.

Exercices d'Application sur la Déformation et la Rupture des Polymères.**Exercice 1 :**

Énoncé : Un échantillon de polyéthylène (PE) est soumis à un essai de traction à température ambiante. La courbe contrainte-déformation obtenue présente un domaine élastique linéaire suivi d'un domaine plastique. Expliquez les mécanismes de déformation à l'œuvre dans chaque domaine.

Solution :

Domaine élastique : La déformation est réversible, les chaînes de PE se déplacent localement sans rupture de liaisons. Le module d'Young est constant.

Domaine plastique : La déformation est irréversible, les chaînes de PE s'alignent et glissent les unes sur les autres, impliquant des mouvements importants et des interactions intermoléculaires.

Exercice 2 :

Énoncé : Un polymère semi-cristallin est soumis à un essai de traction. Expliquez comment la cristallinité influence le module d'Young et la résistance à la traction du matériau.

Solution :

Module d'Young : Une cristallinité élevée augmente le module d'Young car les régions cristallines sont plus rigides et résistantes à la déformation.

Résistance à la traction : Une cristallinité élevée augmente également la résistance à la traction car les régions cristallines offrent une résistance plus importante à la rupture.

Exercice 3 :

Énoncé : Expliquez la différence entre le crazing et la rupture fragile dans les polymères.

Solution :

Crazing: Formation de microfissures remplies de matière polymère fibrillaire. C'est un processus de déformation ductile qui peut précéder la rupture.

Rupture fragile : Rupture soudaine sans déformation plastique significative. Se produit généralement à basse température ou à des vitesses de déformation élevées.

Exercice 4 :

Énoncé : Un échantillon de polystyrène (PS) est soumis à un essai de traction à différentes températures. Expliquez l'influence de la température sur le module d'Young et la résistance à la traction du PS.

Solution :

Module d'Young : Le module d'Young du PS diminue avec l'augmentation de la température. Les chaînes de PS deviennent plus flexibles et moins résistantes à la déformation.

Résistance à la traction : La résistance à la traction du PS diminue également avec l'augmentation de la température. Les chaînes de PS sont plus susceptibles de se briser à des températures élevées.

Exercice 5 :

Énoncé : Un polymère amorphe est soumis à un essai de traction à différentes vitesses de déformation. Expliquez l'influence de la vitesse de déformation sur le module d'Young et la résistance à la traction du polymère.

Solution :

Module d'Young : Le module d'Young du polymère augmente avec la vitesse de déformation. Les chaînes de polymère n'ont pas le temps de se réorganiser et de se déplacer, ce qui rend le matériau plus rigide.

Résistance à la traction : La résistance à la traction du polymère augmente également avec la vitesse de déformation. Les chaînes de polymère n'ont pas le temps de se briser, ce qui rend le matériau plus résistant.

Exercice 6 :

Énoncé : Expliquez le concept de "limite d'élasticité" dans le contexte du comportement mécanique des polymères.

Solution :

La limite d'élasticité est la contrainte maximale qu'un polymère peut supporter avant de subir une déformation permanente. Au-delà de cette limite, la déformation est irréversible.

Chapitre 5

LES MATERIAUX COMPOSITES

1. Introduction

Les composites sont une classe de matériaux révolutionnaires qui ont transformé la manière dont nous concevons et fabriquons des produits dans un large éventail d'industries.

Les composites sont constitués de deux ou plusieurs matériaux différents, ce qui permet d'obtenir un assemblage final aux propriétés supérieures à celles des matériaux constitutifs individuels.

Généralement, les composites sont constitués de fibres de renforcement intégrées dans une matrice peu résistante, qui assure la cohésion, l'orientation des fibres et transfère les contraintes appliquées.

L'utilisation de composites permet d'améliorer la résistance mécanique et la rigidité, car les fibres de renforcement contribuent uniquement à l'amélioration de ces propriétés.

Les composites offrent un large éventail de possibilités en termes d'utilisation, de conception, de géométrie et d'intégration fonctionnelle en raison de leur légèreté et de leur résistance mécanique, physique et chimique. Leur mise en œuvre dans divers secteurs, tels que l'industrie automobile, a permis de réduire le poids tout en maintenant les performances et en améliorant la sécurité.

Les composites révolutionnent la conception et la fabrication des produits dans de nombreuses industries, grâce à leurs caractéristiques uniques et à leur polyvalence.

2. Définition et avantages des composites

2.1. Définition

Un matériau composite est constitué d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes, assemblés à l'échelle microscopique pour former un matériau homogène. On distingue deux phases (figure 5.1):

La matrice (résine polymère, métal, céramique) : matériau continu qui enrobe et lie les renforts.

Le renfort (fibres, particules, tricots) : matériau discontinu qui améliore les propriétés mécaniques.

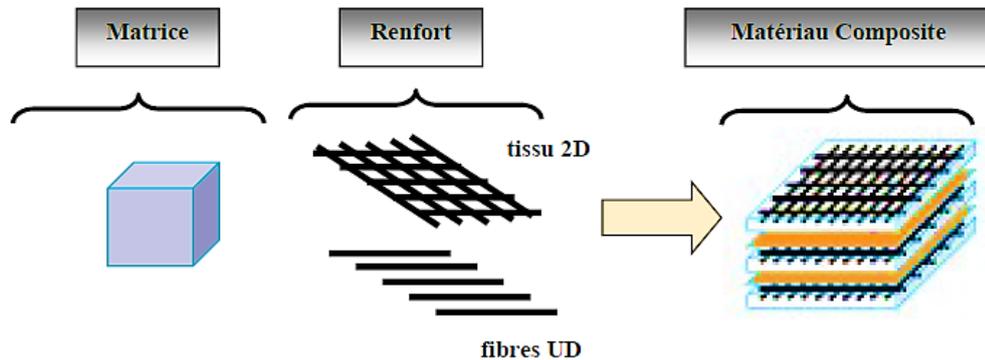


Figure 5.1 : Constituants de base d'un matériau composite

2.2. Avantages

- ✓ Légers : densité plus faible que les matériaux classiques.
- ✓ Résistants : excellentes propriétés mécaniques pour un faible poids.
- ✓ Isolants : bonne isolation thermique et acoustique.
- ✓ Durables : résistance à la corrosion, au vieillissement.
- ✓ Forme complexes : facilité de mise en forme.
- ✓ Fonctionnalisation : intégration de capteurs, conducteurs.

Les composites associent les avantages de différents matériaux pour former un matériau sur-mesure aux propriétés améliorées.

3. Synergies et améliorations obtenues avec les composites

L'association d'une matrice et d'un renfort dans un matériau composite crée un effet de synergie. Les propriétés du composite sont supérieures à la somme des propriétés des constituants pris séparément.

3.1. Synergies

- La matrice transmet les efforts vers le renfort et protège les fibres.
- Le renfort augmente les caractéristiques mécaniques en supportant la majorité des efforts.
- L'interface matrice/renfort permet le transfert des contraintes entre les deux phases.

3.2. Améliorations

- Résistance mécanique accrue : les renforts fibreux confèrent une grande résistance en traction.
- Rigidité élevée : les fibres continues augmentent considérablement la rigidité.

- Allègement des structures : pour une résistance équivalente, les composites sont plus légers.
- Tenue en fatigue : bonne endurance à des contraintes répétées.
- Résistance à la corrosion : la matrice protège le renfort des agressions.
- Isolation thermique : faible conductivité grâce à la matrice polymère.
- Amortissement : absorption des vibrations par la matrice viscoélastique.

Les composites tirent pleinement parti des synergies matrice/renfort pour améliorer les propriétés d'usage et répondre aux exigences techniques.

4. Les constituants des matériaux composites

Les principaux constituants des matériaux composites sont illustrés sur (la Figure 5.2)

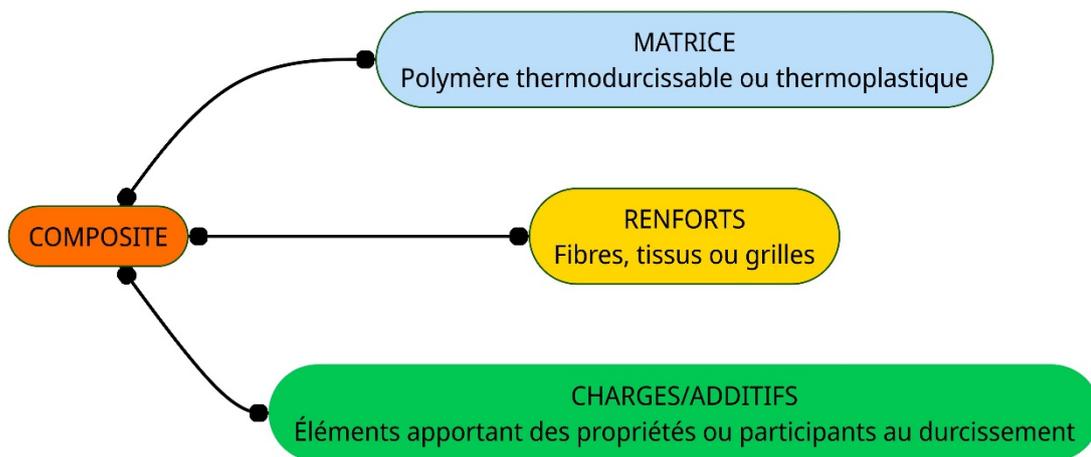


Figure 5.2 : Composition d'un matériau composite

4.1. La Matrice

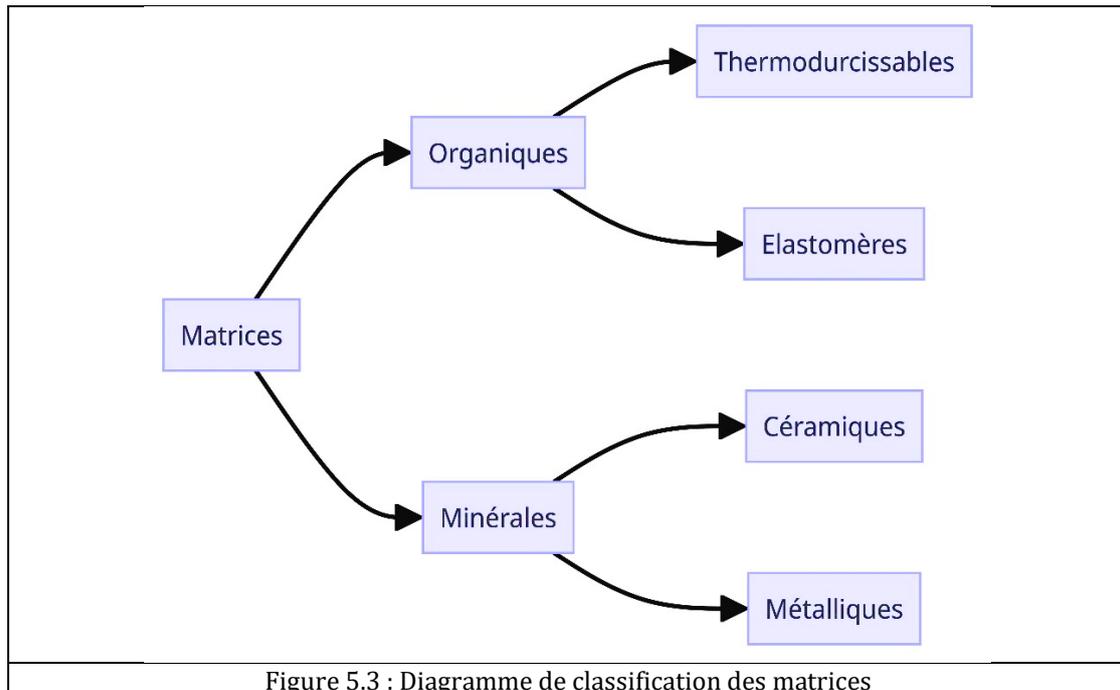
La matrice est l'un des deux principaux constituants de base des matériaux composites. Son rôle principal est de maintenir les renforts en place et de leur assurer la cohésion et la protection. Elle permet également la transmission des efforts mécaniques vers les renforts.

La matrice est généralement homogène et isotrope. On distingue différents types de matrices : les matrices céramiques, les matrices métalliques, les matrices minérales et les matrices organiques (polymères).

Les matrices thermodurcissables (TD) sont associées à des fibres longues. Les plus utilisées sont les polyesters (majoritaires), les époxydes pour les composites hautes performances, et les phénoliques.

Les matrices thermoplastiques (TP) sont plutôt associées à des fibres courtes. On retrouve par exemple le polypropylène (PP) et les polyamides

(PA). On assiste à un développement important des composites à matrice TP renforcés de fibres courtes.



Il existe différents types de matrices utilisées dans les composites, les plus répandues étant les matrices TD pour les composites hautes performances et les matrices TP pour les composites à grande diffusion.

Les composites organiques, Les composites métalliques, Les composites transparents et à base de verre, Les composites à base d'élastomères ; Les structures composites : Les panneaux-sandwichs, Le composites en feuilles ; Mise en œuvre des composites ; Notions de calculs de pièces composites (relation micro-macro : loi des mélanges)

4.2. Renforts fibres

Les renforts sont des éléments incorporés dans la matrice d'un matériau composite dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques et physiques. Ils sont généralement de nature différente de celle de la matrice. Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes suivantes :

Renforts particuliers : poudres, microsphères, billes (SiC, Al₂O₃, graphite, etc). Améliorent dureté, conductivité thermique, etc.

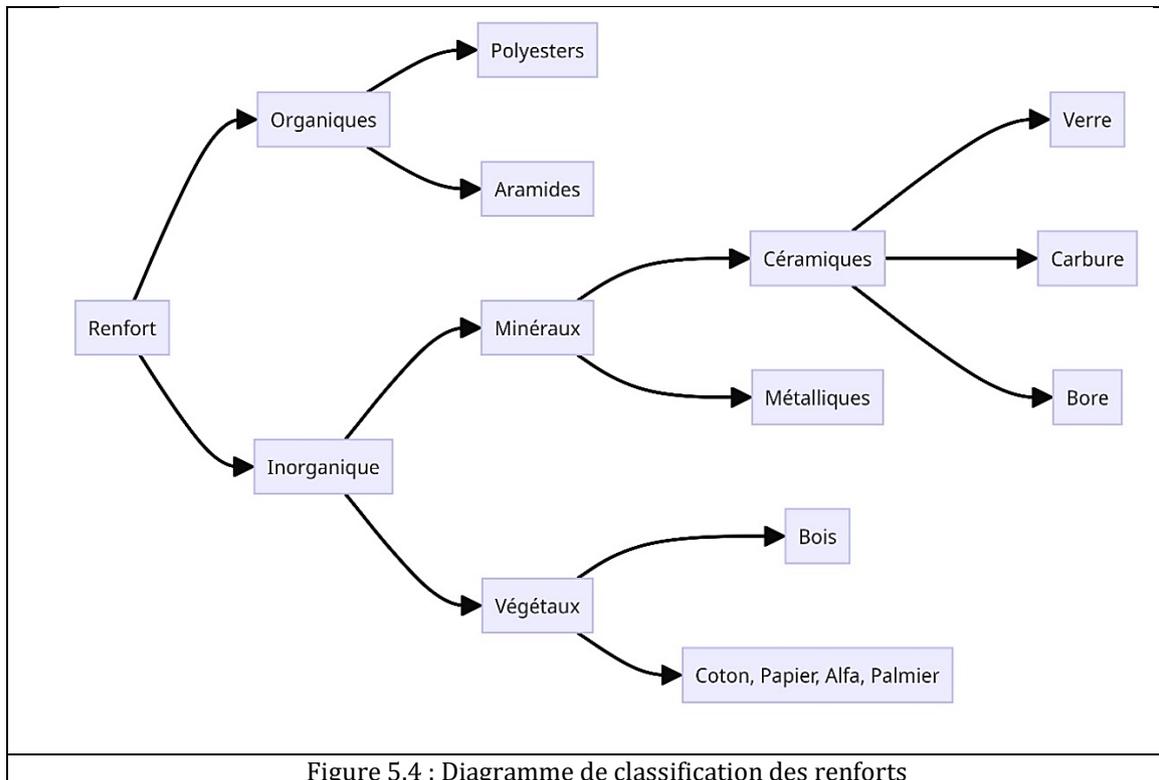
Renforts fibreux : fibres courtes, longues, tissées, tricotées. Apportent plus de rigidité et de résistance (verre, carbone, aramide, lin, etc).

Renforts structuraux : treillis, grilles, structures alvéolaires. Améliorent la tenue mécanique

Les fibres sont de type organique (fibres en polyamide, polyester, polypropylène ...) et inorganiques (fibres de verre, de carbone, ...)

encore naturelles (cellulose). En général, elles présentent d'excellentes caractéristiques mécaniques.

Les renforts sont classés selon l'organigramme de (la Figure 5.4).



En fonction de la forme des renforts, on distingue deux types de composites :

- a) **Les composites à fibres** : constitués de fibres continues ou discontinues (fibres coupées ou courtes). Leur orientation permet de moduler les propriétés mécaniques du matériau et d'obtenir des matériaux isotropes ou anisotropes. (Figure 5.5 (b, c))
- b) **Les composites à particules** : les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux (Figure 5.5 (a)).

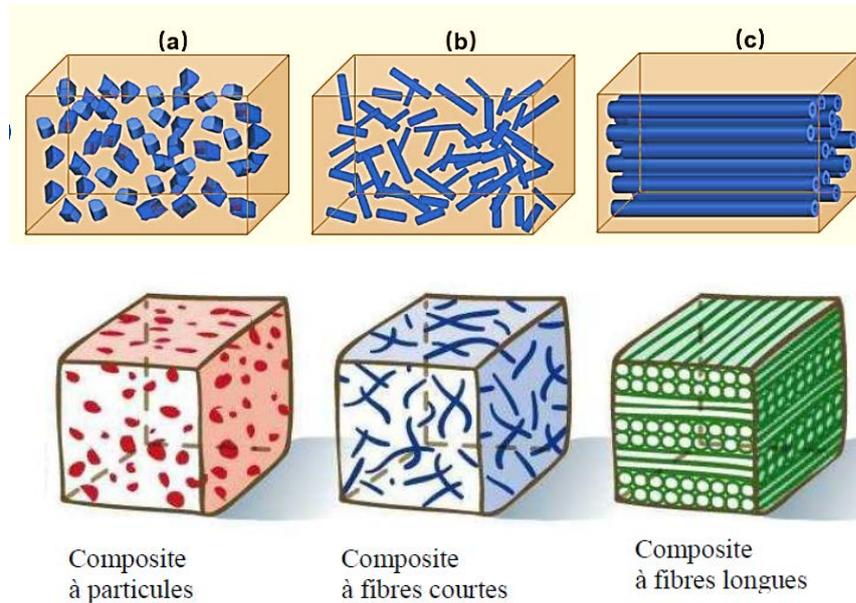


Figure 5.5 : Les structures géométriques des renforts de composites, et a) à particules, b) à fibres courtes, c) à fibres longues

5. Principales familles de composites

Selon leur taux d'utilisation, les composites sont classés en deux grandes classes : les composites à Grande Diffusion et les composites Hautes Performances.

5.1. Les composites à grande diffusion (GD)

Ils occupent une portion de 95 % des composites utilisés. Ce sont en général des plastiques armés ou des plastiques renforcés, le taux de renfort est de 30 %. Dans 90 % des cas, l'anisotropie n'est pas maîtrisée car les renforts sont des fibres courtes. Les principaux constituants de bases sont les résines polyesters avec des fibres de verre.

Les composites de grande diffusion (GD) sont caractérisés par :

- Propriétés mécaniques plutôt faibles ;
- Coût de production compatible avec une production en grande série ;
- Applications : automobile, sports et loisirs, biens de consommation

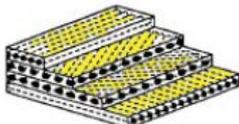
5.2. Les composites hautes performances (HP)

Ils sont principalement utilisés dans l'aéronautique et sont d'un coût élevé. Les renforts sont plutôt des fibres longues. Le taux de renfort est supérieur à 50%, et ce sont les renforts qui influent sur le coût. Les propriétés mécaniques (résistance mécanique et rigidité) sont largement supérieures à celles des métaux, contrairement aux composites à grande diffusion. Des méthodes de calculs de structures et d'homogénéisations ont été développées pour les composites hautes performances.

Les composites hautes performances (HP) sont caractérisés par :

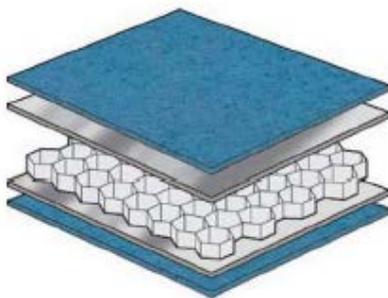
- Propriétés mécaniques spécifiques très élevées ;
- Coût unitaire important ;
- Utilisés principalement en aéronautique et dans le spatial ;
- Fabriqués à partir de stratifiés d'unidirectionnels (UD).

5.3. Exemple de principales familles de matériaux composites

Les composites	Matrice	Renforts fibreux	Avantages	Exemples
Organiques	En polymère thermodurcissable ou thermoplastique	(Verre, carbone, aramide) ou particulaires	Légers, résistants, isolants, mise en œuvre aisée	Stratifiés, plastiques renforcés 
Métalliques	en métal (aluminium, titane, alliages ferreux)	céramiques ou autres métaux	rigidité, résistance à haute température	alliages à matrices de titane ou aluminium
Transparents et à base de verre	En résine transparente ou en verre	Fibreux transparents (verre, carbone)	Transparence, résistance mécanique	verres feuilletés, vitrages pare-balles
Les composites à base d'élastomères	en caoutchouc naturel ou synthétique	Charges renforçantes (noir de carbone)	résistance à l'abrasion, absorption des chocs	pneus, courroies, joints

Les structures sandwichs

- Âme légère collée entre deux peaux résistantes
- Gain de rigidité et allègement
- Exemple : panneaux sandwich pour l'aéronautique



Nid d'abeilles



Âme ondulé

Figure 5.6 : Eléments constitutifs d'un sandwich

Les composites en feuilles

- Empilement de plis préimprégnés

- Stratifiés unidirectionnels ou multidirectionnels
- Exemples : composites carbone/époxy pour l'aéronautique

6. Mise en œuvre des composites

L'élaboration d'un matériau composite se déroule généralement en trois étapes : l'imprégnation du renfort par la résine, la mise en forme à la géométrie de la pièce dans des moules, et le durcissement du système.

6.1. Le moulage au contact

C'est un procédé manuel pour la fabrication de structures en composites à matrice thermodurcissable. Le principe est d'imprégner manuellement, à température ambiante et sans pression, les renforts disposés dans un moule. Après durcissement de la résine, la pièce est démoulée.

Ce procédé économique permet de réaliser des pièces de formes variées mais à faible cadence. Il est utilisé pour de petites séries (1 à 1000 pièces/an) et des pièces de grandes dimensions.

- Les avantages sont : la fabrication de formes complexes, aucune limite dimensionnelle, surfaces lisses, propriétés mécaniques correctes et moules simples et peu coûteux.
- Les inconvénients sont : une seule face lisse, des opérations de finition nécessaires, une faible cadence, un espace de travail important et des conditions de travail difficiles.

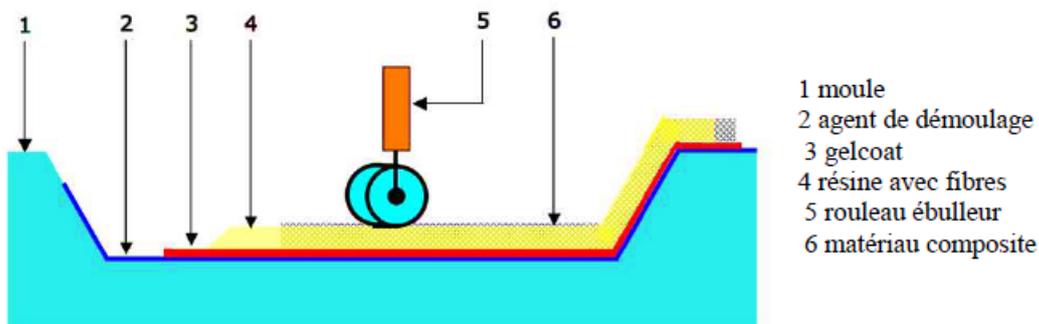


Figure 5.7 : Schéma simplifié du procédé de moulage au contact

6.2. Le moulage par projection

C'est un procédé manuel ou robotisé permettant de fabriquer à température ambiante et sans pression des pièces en composites à matrice thermodurcissable (Figure 5.8).

Les matières premières sont mises en œuvre à l'aide d'une machine de projection comprenant :

- Un dispositif de découpe et projection du renfort

- Un ou deux pistolets projetant simultanément la résine
- Les fils coupés et la résine sont projetés sur le moule puis compactés avec des rouleaux et ébulleurs. La résine pré-accélérée est catalysée en continu lors de la projection.

Ce procédé est utilisé pour des pièces de dimensions moyennes à grandes, petites ou moyennes séries, pour réduire les coûts par rapport au moulage au contact.

- Les avantages sont : grandes possibilités de formes, mise en œuvre simplifiée, productivité supérieure au contact, moules simples et peu coûteux.
- Les inconvénients sont : une seule face lisse, propriétés mécaniques moyennes, qualité dépendante de la main d'œuvre, et conditions de travail difficiles.

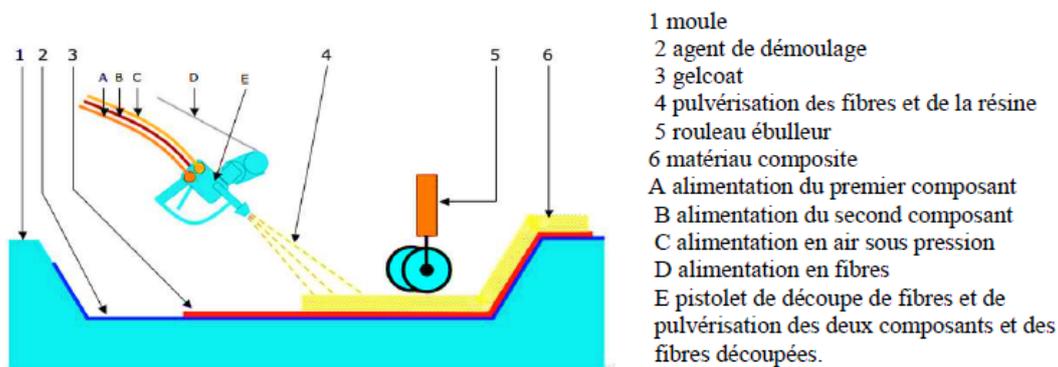


Figure 5.8 : Schéma simplifié du procédé de moulage par projection simultanée

6.3. Enroulement filamentaire

Le moulage par enroulement filamentaire permet de fabriquer des pièces creuses en bobinant différents renforts continus imprégnés de résine sur un mandrin. Ce procédé est limité aux formes de révolution (Figure 5.9)

Il est utilisé pour une production en série de pièces de révolution nécessitant une résistance élevée.

- Les avantages sont :
 - Obtention de pièces à fort taux de renforts ($\approx 70\%$) apportant de hautes caractéristiques mécaniques
 - Orientation possible du renfort pour optimiser les contraintes
 - Réalisation en une étape de la partie cylindrique et des fonds (citernes)
- Les inconvénients sont :
 - Procédé onéreux à cause du matériel coûteux et du temps de mise en œuvre
 - Aspect de surface extérieure non lisse, problématique pour les pièces visibles

On fabrique par cette technique des tubes, tuyaux, corps de fusées, arbres de transmission, bouteilles de gaz sous pression. Le procédé permet d'obtenir des propriétés mécaniques élevées grâce aux forts taux de fibres.

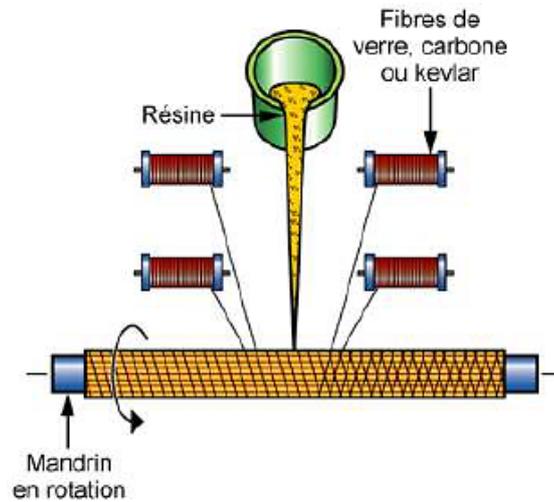


Figure 5.9 : Moulage par enroulement filamentaire

6.4. Le moulage par pultrusion

C'est un procédé continu pour la fabrication de profilés composites à section constante (Figure 5.10).

Le principe consiste à imprégner des renforts continus (fibres, rovings, mats, tissus) par de la résine, puis à les tirer à travers une filière chauffée qui leur donne la forme voulue tout en durcissant la résine.

Les renforts en bobines sont d'abord positionnés précisément, puis passent dans un bain de résine avant d'entrer dans la filière chauffée où la réticulation de la résine est activée. En sortie de filière, le profilé durci et consolidé est tiré et entraîné vers une unité de refroidissement et de finition.

Ce procédé permet une productivité élevée et régulière pour fabriquer en grandes longueurs des profilés composites de section constante tels que des cornières, des tubes ou des profils en U, H ou I.

- Les principaux avantages sont la rapidité, la possibilité d'obtenir des sections creuses, ainsi qu'une grande résistance mécanique dans le sens longitudinal.
- Les inconvénients sont l'impossibilité de varier la section, la limitation aux profils rectilignes et l'investissement initial important.

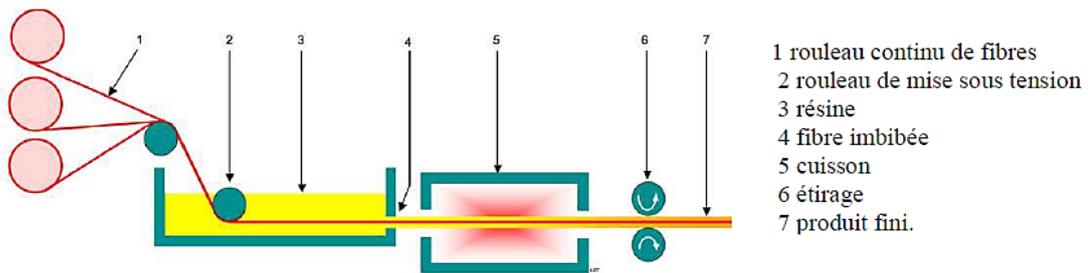


Figure 5.10 : Schéma simplifié du procédé de pultrusion

6.5. Moulage par injection R.T.M

Le moulage par injection de résine liquide R.T.M (Resin Transfer Molding) utilise un moule et un contre-moule rigides entre lesquels est disposé le renfort sec (mats, préforme, tissus). Une fois le moule fermé hermétiquement, de la résine accélérée et catalysée est injectée sous faible pression (1,5 à 4 bars) à travers le renfort jusqu'à remplissage complet de l'empreinte. Après durcissement de la résine, le moule est ouvert et la pièce démoulée, (Figure 5.11) .

Ce procédé est utilisé pour des productions en moyennes séries (1000 à 10000 pièces/an).

Les avantages sont : deux faces lisses, grandes dimensions possibles, qualité indépendante de la main d'œuvre, constance de la qualité, cadence élevée et bonnes conditions de travail.

Les inconvénients sont les limitations aux formes peu ou moyennement complexes ainsi que la nécessité d'effectuer des finitions après démoulage.

Le procédé R.T.M permet une production en série de pièces composites de dimensions importantes, avec une qualité constante et un bon niveau de cadence.

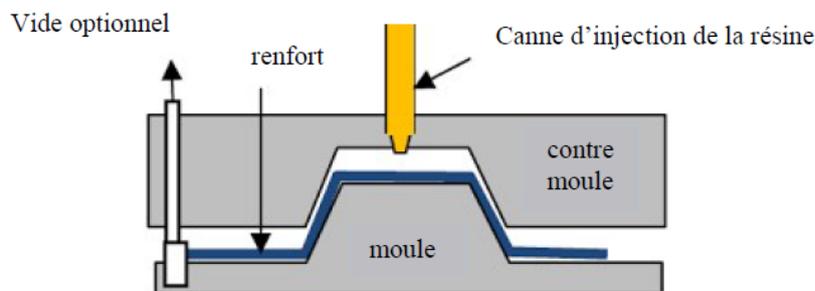


Figure 5.11 : Moulage par injection R.T.M

7. Propriétés mécaniques des composites

7.1. Homogénéisation micromécanique

L'homogénéisation micromécanique est une méthode utilisée pour évaluer les propriétés globales d'un matériau composite en se basant sur les propriétés et les agencements de ses constituants à l'échelle microscopique. Cette approche permet de simplifier l'analyse des matériaux composites en les traitant comme s'ils étaient homogènes, c'est-à-dire ayant des propriétés uniformes à l'échelle macroscopique, tout en tenant compte des caractéristiques spécifiques de leurs composants.

L'homogénéisation micromécanique repose sur l'idée que les propriétés effectives d'un composite peuvent être déterminées à partir des propriétés des phases individuelles (matrice et renfort) (Figure 5.12), et de leur distribution.

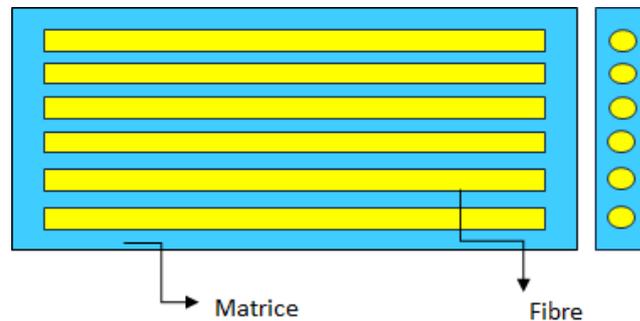


Figure 5.12 : Constituants d'un matériau composite

La microstructure du composite, incluant la géométrie, l'orientation et la distribution des fibres de renfort dans la matrice, est définie. Dans le cas d'un pli unidirectionnel, les fibres sont alignées dans une seule direction, ce qui simplifie l'analyse.

7.2. Loi des mélanges

La loi des mélanges est une approche pour estimer les propriétés d'un composite en fonction de ses constituants. Les propriétés mécaniques de la matrice $((E_m), (\nu_m))$ et des fibres $((E_f), (\nu_f))$ sont déterminées. (E) représente le module de Young et (ν) le coefficient de Poisson.

7.2.1. Fractions Volumiques

Considérons un matériau composite constitué d'un volume de fibres (v_f) et d'un volume de matrice (v_m) . La fraction volumique de fibres est définie comme suit :

$$V_f = \frac{v_f}{v_f + v_m} \quad (5.1)$$

La fraction volumique de la matrice est définie par :

$$V_m = \frac{v_m}{v_f + v_m} \quad (5.2)$$

Sachant que le volume total (v_c) du composite est la somme des volumes des fibres et de la matrice :

$$v_c = v_f + v_m \quad (5.3)$$

On obtient :

$$V_f + V_m = \frac{v_f}{v_c} + \frac{v_m}{v_c} = \frac{v_f + v_m}{v_c} = \frac{v_c}{v_c} = 1 \quad (5.4)$$

Ainsi :

$$V_m = 1 - V_f \quad (5.5)$$

Et de même :

$$V_f = 1 - V_m \quad (5.6)$$

7.2.2. Fractions Massiques

De même, les fractions massiques peuvent être exprimées en fonction des masses (w_f) et (w_m) des fibres et de la matrice, respectivement. La fraction massique de fibres est donnée par :

$$W_f = \frac{w_f}{w_f + w_m} \quad (5.7)$$

La fraction massique de la matrice est :

$$W_m = \frac{w_m}{w_f + w_m} \quad (5.8)$$

Sachant que la masse totale (w_c) du composite est la somme des masses des fibres et de la matrice :

$$w_c = w_f + w_m \quad (5.9)$$

On obtient :

$$W_f + W_m = \frac{w_f}{w_c} + \frac{w_m}{w_c} = \frac{w_f + w_m}{w_c} = \frac{w_c}{w_c} = 1 \quad (5.10)$$

Ainsi :

$$W_m = 1 - W_f \quad (5.11)$$

Et de même :

$$W_f = 1 - W_m \quad (5.12)$$

7.2.3. Relation entre fractions volumiques et fractions massiques

La densité d'un matériau est sa masse par unité de volume, notée (ρ).

La relation est donnée par :

$$\rho = \frac{w}{v} \quad (5.13)$$

En utilisant ceci, les masses des fibres, de la matrice et du composite peuvent être exprimées comme suit :

$$w_f = \rho_f \cdot v_f \quad (5.14)$$

$$w_m = \rho_m \cdot v_m \quad (5.15)$$

$$w_c = \rho_c \cdot v_c \quad (5.16)$$

Sachant que la masse totale du composite est :

$$w_c = w_f + w_m \quad (5.17)$$

En substituant les relations de densité :

$$\rho_c \cdot v_c = \rho_f \cdot v_f + \rho_m \cdot v_m \quad (5.18)$$

En divisant par le volume total v_c :

$$\rho_c = \rho_f \left(\frac{v_f}{v_c} \right) + \rho_m \left(\frac{v_m}{v_c} \right) \quad (5.19)$$

Ce qui se simplifie en :

$$\rho_c = \rho_f \cdot V_f + \rho_m \cdot V_m \quad (5.20)$$

Ou, alternativement :

$$\rho_c = \rho_f \cdot V_f + \rho_m \cdot (1 - V_f) \quad (5.21)$$

7.3. Détermination des propriétés élastiques d'un pli unidirectionnel

Un composite unidirectionnel est constitué de fibres parallèles disposées dans une matrice. Ce type de matériau constitue la configuration de base des matériaux composites à fibres, d'où l'importance de son étude.

7.3.1. Module d'élasticité longitudinal

Des expressions simplifiées et pratiques des modules peuvent être obtenues en faisant une approche très simplifiée du comportement mécanique de la cellule élémentaire du matériau composite unidirectionnel. Le module de Young longitudinal est déterminé dans un essai de traction longitudinale (Figure 5.13). L'hypothèse simplificatrice est de supposer une déformation identique dans la fibre et dans la matrice.

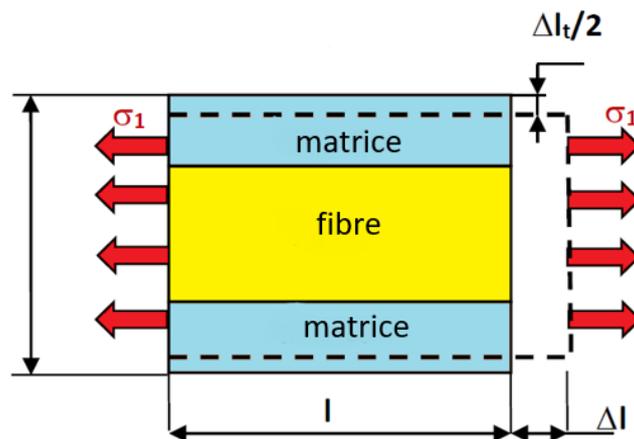


Figure 5.13 : Cellule élémentaire soumise à une sollicitation longitudinale

Sous l'action d'une force de traction, le composite s'allonge d'une quantité (ΔL). La déformation dans ce cas est définie par la relation :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (5.22)$$

Cette déformation est identique dans la fibre et dans la matrice :

$$\varepsilon = \varepsilon_f = \varepsilon_m \quad (5.23)$$

Nous savons que pour un matériau élastique, et si on applique la loi de Hooke :

$$\sigma = E_f \varepsilon = E_m \varepsilon \quad (5.24)$$

La force (F) dans les fibres et dans la matrice peut être exprimée par :

$$F_f = \sigma_f S_f = E_f \varepsilon S_f \quad (5.25)$$

Et :

$$F_m = \sigma_m S_m = E_m \varepsilon S_m \quad (5.26)$$

Les sections transversales des fibres et de la matrice sont respectivement (S_f) et (S_m). La force totale appliquée dans le sens longitudinal est:

$$F = F_f + F_m \quad (5.27)$$

Ou bien :

$$F = \sigma_f S_f + \sigma_m S_m \quad (5.28)$$

Sachant que (S) est la section transversale du composite, nous avons:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (5.29)$$

En substituant dans l'équation précédente, on obtient :

$$\sigma = \frac{\sigma_f S_f + \sigma_m S_m}{S} \quad (5.30)$$

En considérant les fractions volumiques (V_f) et (V_m), nous obtenons l'expression du module de Young longitudinal :

$$E_L = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (5.31)$$

7.3.2. Module d'élasticité transversal

Le module d'élasticité transversal, ou module de Young transverse, peut être déterminé par un essai de traction transverse dans lequel le composite est sollicité en traction par rapport à une direction perpendiculaire aux fibres (Figure 5.14). On considère une cellule élémentaire représentative (CER) constituée de fibres de hauteur (h_f) entourées de matrice de hauteur (h_m) sollicitées en traction (σ_2) ou (σ_T) par rapport à la direction transverse (2 ou T) (Figure 5.12).

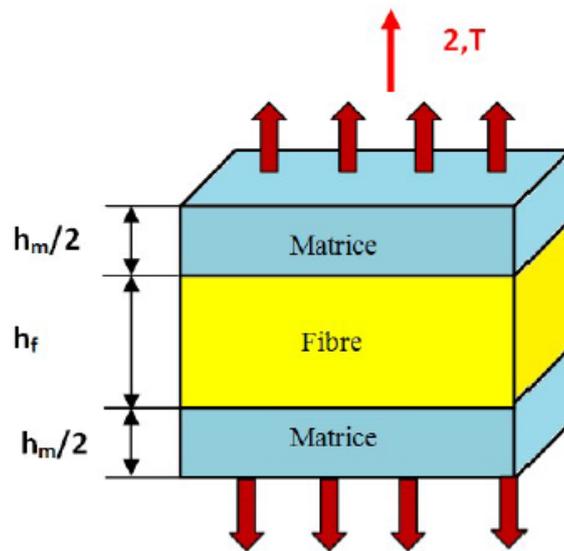


Figure 5.14 : Cellule élémentaire soumise à une sollicitation transversale

$$\varepsilon_2 = \frac{\Delta L_2}{h_f + h_m} = \varepsilon_f \frac{h_f}{h_f + h_m} + \varepsilon_m \frac{h_m}{h_f + h_m} \quad (5.32)$$

Exprimons l'expression des fractions volumiques des fibres et de la matrice en fonction des hauteurs des couches (matrice + fibre).

$$V_f = \frac{v_f}{v_c} = \frac{S_f \cdot e}{S_c \cdot e} = \frac{h_f \cdot L \cdot e}{(h_f + h_m) \cdot L \cdot e} = \frac{h_f}{h_f + h_m} \quad (5.33)$$

Avec :

L : longueur de la CER e : épaisseur de la CER

De même :

$$V_m = 1 - V_f = \frac{h_m}{h_f + h_m} \quad (5.34)$$

La force (F_2) imposée selon la direction transverse est complètement transmise dans la fibre et dans la matrice conduisant à des contraintes égales.

$$\sigma_m = \sigma_f = \sigma_2 \quad (5.35)$$

Les déformations résultantes dans la fibre et dans la matrice dans la direction transverse sont données grâce aux relations :

$$\varepsilon_f = \frac{\sigma_2}{E_f} \quad (5.36)$$

$$\varepsilon_m = \frac{\sigma_2}{E_m} \quad (5.37)$$

L'allongement transverse dans la cellule élémentaire représentative (CER), résultant des allongements dans la fibre et dans la matrice est donné par la relation suivante :

$$\Delta L_2 = \varepsilon_f \cdot h_f + \varepsilon_m \cdot h_m \quad (5.38)$$

$$\Delta L_2 = \varepsilon_f \cdot h_f + \varepsilon_m \cdot h_m \quad (5.39)$$

Et la déformation transverse :

$$\varepsilon_2 = \frac{\Delta L_2}{h_f + h_m} = \frac{\varepsilon_f \cdot h_f + \varepsilon_m \cdot h_m}{h_f + h_m} \quad (5.40)$$

On aboutit à :

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_f \cdot V_f + \varepsilon_m \cdot V_m = \varepsilon_f \cdot V_f + \varepsilon_m \cdot (1 - V_f) \quad (5.41)$$

La combinaison des relations conduit à :

$$\sigma_2 = \varepsilon_2 \cdot E_T \quad (5.42)$$

$$\sigma_2 = \varepsilon_f \cdot V_f \cdot E_f + \varepsilon_m \cdot (1 - V_f) \cdot E_m$$

Dans cette relation, (E_T) représente le module d'Young transversal.

Ceci conduit après simplification à :

$$\frac{1}{E_T} = \frac{1}{E_f} \cdot V_f + \frac{1}{E_m} \cdot (1 - V_f) \quad (5.43)$$

Finalement :

$$\frac{1}{E_T} \cdot V_f = \frac{E_f}{(1 - V_f)} + E_m \quad (5.44)$$

Cette expression est connue sous le nom de loi de mélanges inverse et permet de calculer le module de Young transversal dans la direction perpendiculaire à celle des fibres.

$$\frac{1}{E_T} \cdot V_f = \frac{E_f}{(1 - V_f)} + E_m \quad (5.45)$$

La relation (3.55) peut être écrite sous une autre forme adimensionnelle :

$$\frac{E_m}{E_T} \cdot \frac{E_m \cdot V_f}{E_f} = \frac{E_f}{E_m \cdot (1 - V_f)} + 1 = \frac{E_m \cdot E_f \cdot V_f + (1 - V_f)}{E_m \cdot E_f} = 1 + V_f \cdot \left(\frac{E_f}{E_m} - 1 \right) \quad (5.46)$$

De même :

$$\frac{E_T}{E_m} = 1 + V_f \left(\frac{E_m}{E_f} - 1 \right) \quad (5.47)$$

Alors :

$$\frac{E_T}{E_f} = \frac{1 + V_f}{1 - V_f \frac{(1 - E_m)}{E_f}} \quad (5.48)$$

7.3.3. Module de cisaillement

Le module de cisaillement G_{LT} , est déterminé à partir d'un essai de cisaillement schématisé sur Figure 5.15. On considère une cellule élémentaire représentative (CER) d'un composite unidirectionnel, constituée de fibre et de matrice. Les contraintes de cisaillement dans la fibre et dans la matrice sont égales (iso contraintes) car la contrainte est supposée imposée sur la cellule entière composée de fibre et de matrice.

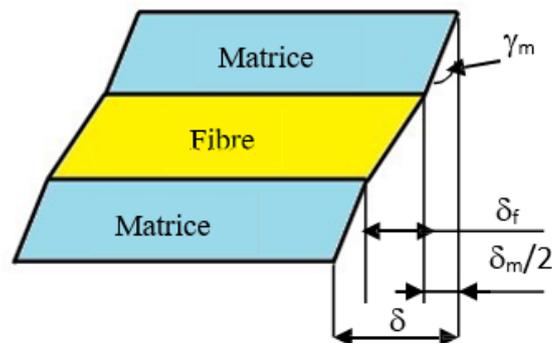


Figure 5.15 : Cellule élémentaire soumise au cisaillement

Dans cette partie, les déformations de cisaillement (ou distorsions) dans la fibre et dans la matrice sont examinées. Les déformations de cisaillement dans la fibre et dans la matrice sont données par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \tau \gamma_f &= G_f \\ \tau \gamma_m &= G_m \end{aligned} \quad (5.49)$$

Les déformations engendrées dans la fibre et dans la matrice sont données par les relations suivantes :

$$\delta_f = h_f \cdot \gamma_f \quad (5.50)$$

$$\delta_m = h_m \cdot \gamma_m$$

$$\delta = \delta_f + \delta_m \quad (5.51)$$

La déformation totale dans la cellule (CER) est :

$$\delta = h_f \cdot \gamma_f + h_m \cdot \gamma_m \quad (5.52)$$

Ou bien :

$$\gamma = \frac{\delta}{h_f + h_m} \quad (5.53)$$

L'angle de cisaillement global dans la cellule est :

$$\gamma = \frac{h_f \cdot \gamma_f + h_m \cdot \gamma_m}{h_f + h_m} \quad (5.54)$$

On obtient :

$$\frac{h_f + h_m}{h_f} = \frac{V_f}{1 - V_f} \quad (5.55)$$

Alors :

$$V_m = 1 - V_f = \frac{h_f + h_m}{h_f} \quad (5.56)$$

$$\gamma = \gamma_f \cdot V_f + \gamma_m (1 - V_f)$$

Cet angle est lié à la contrainte de cisaillement par le module de cisaillement GLT par la relation :

$$\tau \gamma = G_{LT} \quad (5.57)$$

on aboutit à :

$$\tau\gamma = \gamma_f \cdot V_f + \gamma_m(1 - V_f) = G_f \cdot V_f + G_m(1 - V_f) \quad (5.58)$$

Ce qui conduit à :

$$\frac{1}{G_{LT}} V_f = \frac{G_f}{1 - V_f} + \frac{G_m}{V_f} (1 - V_f) \quad (5.59)$$

7.3.4. Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson caractérise l'aptitude d'un matériau à se comprimer (voir Figure 5.14). Il traduit le rapport de l'allongement relatif transversal (ε_T) et longitudinal (ε_L) :

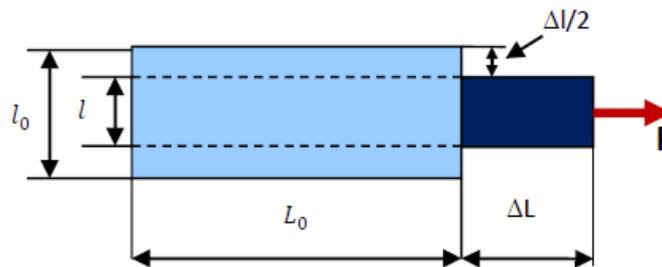


Figure 5.14.

$$\varepsilon_T = -\nu \varepsilon_L \quad (5.60)$$

Le coefficient de Poisson est un paramètre essentiel dans la caractérisation des propriétés élastiques d'un matériau. Il est inaccessible par mesure directe ; toutefois il est déterminé par mesure expérimentale grâce à la relation suivante :

$$\nu = -\frac{\Delta L}{L} \frac{L_0}{\Delta L} = -\frac{L - L_0}{L_0} = -\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_L} \quad (5.61)$$

7.3.5. Méthodes analytiques pour la détermination des modules d'élasticité du pli

Des études expérimentales sur des composites unidirectionnels, évaluées selon la loi des mélanges, ont montré que les formules utilisées fournissent des valeurs proches de celles mesurées. Cependant, cette méthode ne permet pas d'estimer le module de cisaillement. Une approche plus précise consiste à développer des modèles tenant compte de la géométrie des fibres et de leur agencement dans la

matrice. En considérant une configuration cylindrique (où une fibre est entourée d'un cylindre de résine), la résolution du problème d'élasticité associé permet d'obtenir des solutions analytiques exactes qui décrivent le comportement du composite avec une répartition uniforme de cette cellule. Les modules indépendants résultant de cette approche sont les suivants :

a) Module d'élasticité longitudinal :

$$E_L = E_f V_f + E_m (1 - V_f) + \frac{4V_f(1 - V_f)(\nu_f - \nu_m)^2}{K_m + G_m} \quad (5.62)$$

$$E_L \approx E_f V_f + E_m (1 - V_f)$$

b) Coefficient de Poisson (ε_{LT}) :

$$\nu_{LT} = \nu_f V_f + \nu_m (1 - V_f) + \frac{V_f(1 - V_f)(\nu_f - \nu_m)(K_f - K_m)}{K_m + G_m} \quad (5.63)$$

où :

(K_f) est le module de compressibilité des fibres.

$$\nu_{LT} \approx \nu_f V_f + \nu_m (1 - V_f) \quad (5.64)$$

Une approximation simplifiée est :

c) Module de cisaillement (G_{LT}) :

$$G_{LT} = G_m \left[\frac{G_f(1 + V_f) + G_m(1 - V_f)}{G_f(1 - V_f) + G_m(1 + V_f)} \right] \quad (5.65)$$

où :

- G_f est le module de cisaillement des fibres.

- G_m est le module de cisaillement de la matrice.

$$K_m = \frac{E_m}{3(1 - V_f) + G_m(1 + V_f)} \quad (5.66)$$

d) Module de compressibilité (matrice) K_m :

e) **Module de compression latéral (K_L) :**

$$K_L = K_m + \frac{V_f}{1-V_f} \left(K_f - K_m + \frac{4G_m}{3} \right) \quad (5.67)$$

f) **Module de cisaillement transversal (G_{Tr}) :**

$$G_{Tr} = G_m \left[1 + \frac{V_f}{7} \left(\frac{G_f - G_m}{G_f + 2G_m} \right) \right] \quad (5.68)$$

g) **Module d'élasticité transversal :**

$$G_{Tr} = G_m \left[1 + \frac{V_f}{7} \left(\frac{G_f - G_m}{G_f + 2G_m} \right) \right] \quad (5.69)$$

Les méthodes analytiques fournissent des estimations précises des modules d'élasticité des composites en fonction des propriétés des fibres et de la matrice ainsi que de leurs fractions volumiques. La loi des mélanges offre une approche simple et rapide, tandis que les modèles de micromécanique et ceux basés sur les équations d'élasticité fournissent des prédictions plus détaillées et précises en tenant compte de la géométrie et de la distribution des fibres.

Exercices d'Application sur les Composites

Exercice 1 :

Question : Un fabricant de pièces automobiles souhaite remplacer une pièce en acier par une pièce en composite pour réduire le poids. La pièce en acier a une masse de 5 kg et un module d'Young de 200 GPa. Le composite choisi a un module d'Young de 100 GPa et une densité de 1.5 g/cm^3 . Calculez la masse de la pièce en composite et comparez-la à la masse de la pièce en acier.

Solution :

1. Calcul du volume de la pièce en acier :

- Masse de l'acier = 5 kg = 5000 g

- Densité de l'acier = 7.85 g/cm^3 (valeur typique)

- Volume de l'acier = Masse / Densité = $5000 \text{ g} / 7.85 \text{ g/cm}^3 = 636.94 \text{ cm}^3$

2. Calcul de la masse de la pièce en composite :

- Volume du composite = Volume de l'acier = 636.94 cm^3

- Densité du composite = 1.5 g/cm^3

- Masse du composite = Volume Densité = $636.94 \text{ cm}^3 \cdot 1.5 \text{ g/cm}^3 = 955.41 \text{ g} = 0.955 \text{ kg}$

3. Comparaison des masses :

- Masse de la pièce en acier = 5 kg

- Masse de la pièce en composite = 0.955 kg

- Réduction de poids = $5 \text{ kg} - 0.955 \text{ kg} = 4.045 \text{ kg}$

La pièce en composite est environ 5 fois plus légère que la pièce en acier.

Exercice 2 :

Question : Un ingénieur doit concevoir une pale de turbine d'éolienne en composite. La pale doit avoir une résistance à la traction de 200 MPa et un module d'Young de 120 GPa. Le composite choisi est constitué de fibres de carbone avec un module d'Young de 230 GPa et une résine époxy avec un module d'Young de 3.5 GPa. Calculez la fraction volumique des fibres de carbone nécessaire pour atteindre les propriétés mécaniques souhaitées.

Solution :

1. Utilisation de la règle des mélanges pour le module d'Young :

$$\begin{aligned} - E_c &= V_f E_f + V_m E_m \\ - 120 \text{ GPa} &= V_f 230 \text{ GPa} + (1 - V_f) 3.5 \text{ GPa} \\ - 120 \text{ GPa} &= 230 V_f \text{ GPa} + 3.5 \text{ GPa} - 3.5 V_f \text{ GPa} \\ - 116.5 \text{ GPa} &= 226.5 V_f \text{ GPa} \\ - V_f &= 116.5 \text{ GPa} / 226.5 \text{ GPa} = 0.515 \end{aligned}$$

2. Vérification de la résistance à la traction :

- La règle des mélanges peut également être utilisée pour la résistance à la traction, mais elle est moins précise.

- Il est préférable de s'assurer que la fraction volumique des fibres de carbone calculée pour le module d'Young permet d'atteindre la résistance à la traction souhaitée.

- Si la résistance à la traction du composite est insuffisante, il faudra ajuster la fraction volumique des fibres de carbone ou choisir un autre composite.

Une fraction volumique de 0.515 (51.5%) de fibres de carbone est nécessaire pour atteindre le module d'Young souhaité. Il est important de vérifier que cette fraction volumique permet également d'atteindre la résistance à la traction souhaitée.

Exercice 3 :

Question : Un ingénieur doit concevoir un châssis de vélo en composite pour une compétition de vélo de montagne. Le châssis doit être léger et

résistant aux chocs. Le composite choisi est constitué de fibres de carbone avec une résistance à la traction de 5 GPa et une résine époxy avec une résistance à la traction de 70 MPa. Calculez la résistance à la traction du composite en fonction de la fraction volumique des fibres de carbone.

Solution :

1. Utilisation de la règle des mélanges pour la résistance à la traction :

$$- \sigma_c = V_f \sigma_f + V_m \sigma_m$$

$$- \sigma_c = V_f 5 \text{ GPa} + (1 - V_f) 70 \text{ MPa}$$

$$- \sigma_c = 5 V_f \text{ GPa} + 70 \text{ MPa} - 70 V_f \text{ MPa}$$

$$- \sigma_c = (5000 - 70) V_f \text{ MPa} + 70 \text{ MPa}$$

$$- \sigma_c = 4930 V_f \text{ MPa} + 70 \text{ MPa}$$

2. Analyse de la résistance à la traction en fonction de la fraction volumique :

- La résistance à la traction du composite augmente linéairement avec la fraction volumique des fibres de carbone.

- Plus la fraction volumique est élevée, plus la résistance à la traction est élevée.

3. Minimisation du poids :

- Le poids du composite est proportionnel à sa densité.

- Plus la fraction volumique des fibres de carbone est élevée, plus la densité du composite est élevée.

- Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la résistance à la traction et le poids.

Exercice 4 :

Question : Un ingénieur doit concevoir un réservoir de stockage de gaz naturel liquéfié (GNL) en composite. Le réservoir doit être résistant aux basses températures et aux pressions élevées. Le composite choisi est constitué de fibres de verre avec un coefficient de dilatation thermique de $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ et une résine époxy avec un coefficient de dilatation thermique de $7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$. Calculez le coefficient de dilatation thermique du composite en fonction de la fraction volumique des fibres de verre.

Solution :

1. Utilisation de la règle des mélanges pour le coefficient de dilatation thermique :

$$- \alpha_c = V_f \alpha_f + V_m \alpha_m$$

$$- \alpha_c = V_f 5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} + (1 - V_f) 7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$$

$$- \alpha_c = 5 V_f \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} + 7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C} - 7 V_f \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$$

$$- \alpha_c = (5 - 70) V_f \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} + 7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$$

$$- \alpha_c = -65 V_f \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} + 7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$$

2. Analyse du coefficient de dilatation thermique en fonction de la fraction volumique :

- Le coefficient de dilatation thermique du composite diminue linéairement avec la fraction volumique des fibres de verre.

- Plus la fraction volumique est élevée, plus le coefficient de dilatation thermique est faible.

3. Minimisation de la dilatation thermique :

- Une faible dilatation thermique est souhaitable pour le réservoir de GNL afin de minimiser les contraintes thermiques et les déformations.

Chapitre 6

Les Matériaux Céramiques et les Verres

1. Introduction

Les matériaux céramiques et les verres occupent une place prépondérante dans le panorama technologique moderne grâce à leurs propriétés exceptionnelles et leur diversité d'applications. Les céramiques, des composés inorganiques et non métalliques, se distinguent par leur dureté, leur résistance thermique, et leur inertie chimique. Elles sont essentielles dans des domaines variés tels que l'électronique (isolateurs, substrats pour circuits intégrés), la médecine (prothèses, implants dentaires), et l'industrie aérospatiale (boucliers thermiques, composants de moteurs). Les verres, caractérisés par leur structure amorphe, offrent des avantages uniques en termes de transparence, de résistance mécanique et de stabilité chimique, ce qui les rend indispensables dans la fabrication de fibres optiques, de dispositifs électroniques et de vitrages architecturaux.

Historiquement, l'utilisation des céramiques et des verres remonte à des millénaires, mais c'est grâce aux progrès scientifiques et technologiques que leurs applications se sont considérablement diversifiées et optimisées. Aujourd'hui, l'innovation dans les matériaux céramiques et les verres continue de repousser les limites de la performance et de la durabilité, ouvrant la voie à des avancées révolutionnaires dans des secteurs clés tels que l'énergie, la santé et l'électronique.

Ce chapitre explore en profondeur leurs définitions, classifications et propriétés spécifiques. Il couvre l'importance technologique de ces matériaux, en mettant en lumière leur rôle dans les innovations modernes. Les propriétés physiques, mécaniques et chimiques, ainsi la structure et à la microstructure des céramiques et des verres, les techniques de fabrication, telles que le frittage et la trempe, sont également détaillées.

2. Définition des Matériaux Céramiques

Les céramiques sont définies comme des matériaux solides inorganiques, non métalliques, constitués d'éléments métalliques et non métalliques.

Leur caractéristique principale réside dans leur structure cristalline ou amorphe (figure (6.1), obtenue par un processus de chauffage à haute température suivi d'un refroidissement.

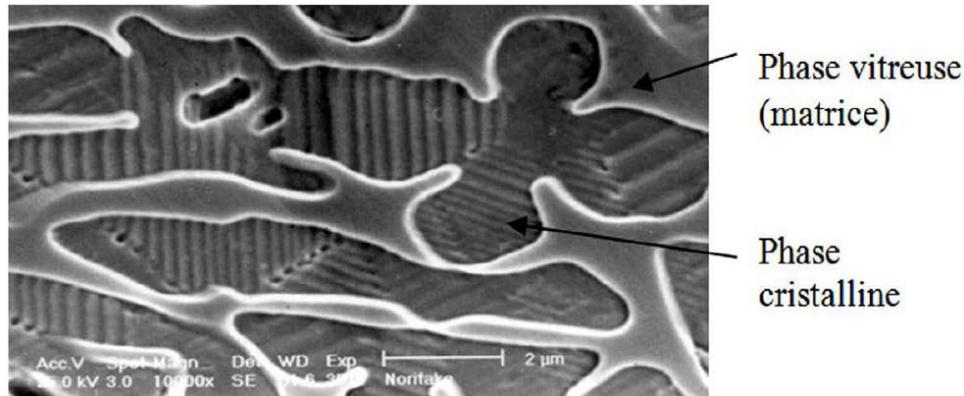
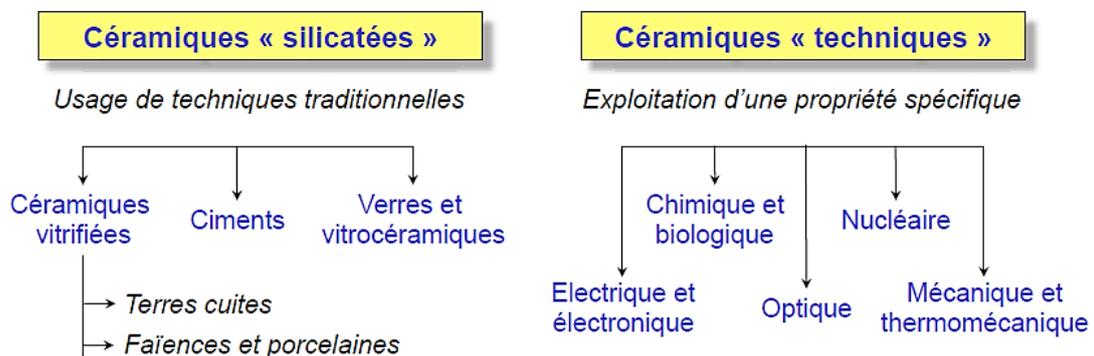


Figure.6.1 : Microphotographie en MEB d'une céramique

Les céramiques modernes peuvent également inclure des composés métalliques et des matériaux composites, élargissant ainsi leur application et leur performance.

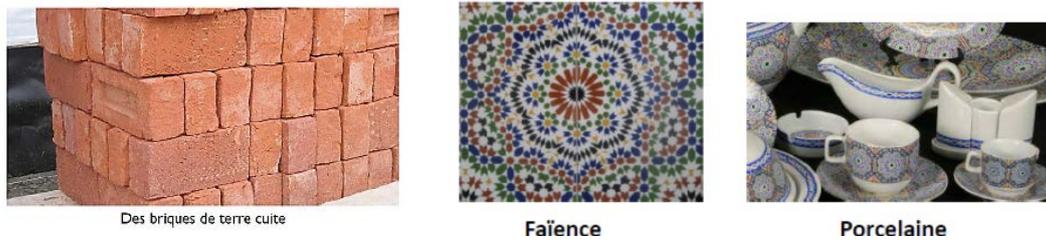
2.1. Classification des Matériaux Céramiques

La classification des céramiques se fait généralement en fonction de leur composition chimique, de leur structure et de leurs applications. On peut les diviser en deux grandes catégories : les céramiques traditionnelles et les céramiques techniques.



a) Céramiques Traditionnelles

Les céramiques traditionnelles comprennent la porcelaine, la faïence, et la terre cuite. Ces matériaux sont utilisés depuis des millénaires et restent courants dans les applications domestiques et artistiques (Figure 6.2).



Des briques de terre cuite

Faïence

Porcelaine

Figure 6.2 : Applications industrielles et technologiques des céramiques traditionnelles

- **Porcelaine** : Utilisée principalement pour la vaisselle et les isolateurs électriques en raison de sa haute résistance et de sa faible porosité.
- **Faïence** : Connue pour ses applications décoratives et ses tuiles, grâce à sa capacité à être émaillée et peinte.
- **Terre Cuite** : Employée dans la fabrication de briques et de poteries, appréciée pour sa facilité de moulage et sa durabilité.

b) Céramiques avancées :

- Les céramiques techniques ou avancées incluent des matériaux plus sophistiqués, tels que les oxydes, les nitrures, les carbures, et les céramiques piézoélectriques. Ces matériaux sont utilisés dans des applications industrielles et technologiques de pointe (voir figure 6.3).



l'alumine (Al_2O_3)



la zircone (ZrO_2),



WC : CerMet (métal céramique) carbure de tungstène

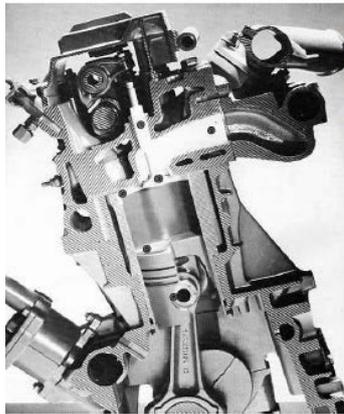


Saint Gobain



Roulement céramique (lily-bearing)

le nitrure de bore (BN)



- (1) Guide de soupape (zircono)
 (2) Siège de soupape (zircono) et tête
 soupape (nitrure de silicium)
 (3) Conduit d'échappement (titanate
 d'aluminium) (4) Haut de chemise (zirc
 (5) Dessus de piston (zircono)
 (6) Axe de piston (nitrure de silicium)
 (7) Préchambre de combustion (nitrure
 silicium) (8) Patin de culbuteur (zircono)

le nitrure de silicium (Si₃N₄)

Figure 6.3 : Applications industrielles et technologiques des céramiques avancées

- **Oxydes** : Comme l'alumine (Al₂O₃) et la zircono (ZrO₂), utilisés dans les prothèses médicales, les substrats pour circuits intégrés, et les couronnes dentaires.
- **Nitrures** : Tels que le nitrure de bore (BN) et le nitrure de silicium (Si₃N₄), utilisés dans les lubrifiants à haute température, les équipements de protection thermique, et les turbines.
- **Carbures** : Comme le carbure de silicium (SiC) et le carbure de tungstène (WC), utilisés dans les dispositifs électroniques haute puissance, les matériaux de coupe, et les outils de forage.
- **Céramiques Piézoélectriques** : Incluant le titanate de baryum (BaTiO₃) et le zirconate titanate de plomb (PZT), utilisés dans les capteurs, les actionneurs, et les transducteurs ultrasonores.

2.2. Liaisons interatomiques des matériaux

Les liaisons ioniques, formées par le transfert d'électrons entre des atomes, confèrent aux céramiques dureté et résistance à la chaleur. Les liaisons covalentes, basées sur le partage d'électrons, offrent une grande rigidité et résistance mécanique.

Les matériaux céramiques se caractérisent par deux types principaux de liaisons chimiques : les liaisons ioniques et les liaisons covalentes.

Certains matériaux céramiques combinent les deux types de liaisons, bénéficiant des avantages de chaque type.

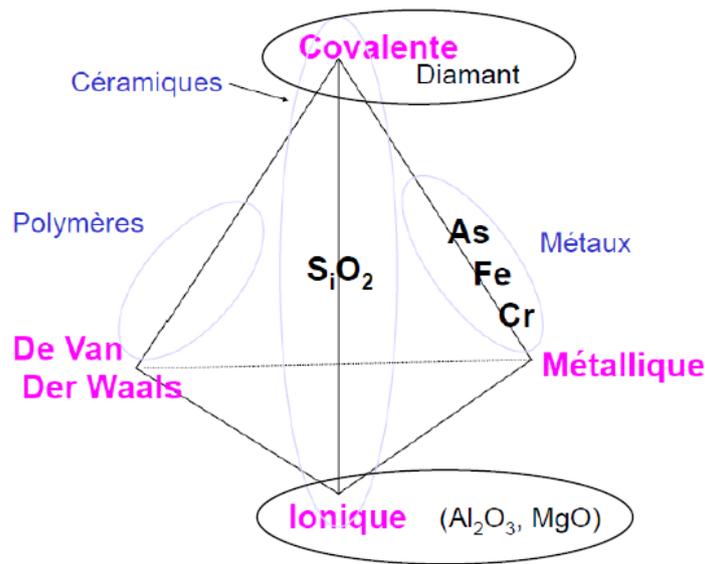


Figure 6.4 : Type des Liaisons interatomiques

Tableau 6.1 Exemples de Matériaux Céramiques

Liaisons	Exemple céramique	Utilisation
Liaisons Ionique	Oxyde d'aluminium (Al ₂ O ₃)	Utilisé dans les substrats pour circuits intégrés et les prothèses médicales.
	Zircone (ZrO ₂)	Utilisée dans les couronnes dentaires et les lames de couteaux
Liaisons Covalentes	Nitrure de bore (BN) :	Utilisé comme lubrifiant à haute température et dans les équipements de protection thermique.
	Carbure de silicium (SiC)	Utilisé dans les dispositifs électroniques haute puissance et comme matériaux de coupe et d'abrasion.
Liaisons Mixtes (Ionique et Covalente)	Nitrure de silicium (Si ₃ N ₄)	Utilisé dans les roulements et les turbines
	Carbure de tungstène (WC)	Utilisé dans les outils de coupe et les matériaux de forage.

3. Les Verres

3.1. Définition et Classification des Verres

Les verres sont des solides amorphes obtenus par fusion et refroidissement rapide de matières premières, généralement des oxydes métalliques comme le dioxyde de silicium (SiO₂). Ce refroidissement rapide empêche la formation de structures cristallines, conférant au verre des propriétés distinctives telles que la transparence et la fragilité.

Les verres peuvent être classés selon leur composition chimique et leur utilisation. Les principales catégories incluent :

- **Verres sodo-calciques** : Constituant environ 90% de la production mondiale de verre, ces verres sont composés principalement de dioxyde de silicium (SiO_2), d'oxyde de sodium (Na_2O) et d'oxyde de calcium (CaO). Ils sont couramment utilisés dans les fenêtres, les bouteilles et d'autres applications quotidiennes.
- **Verres borosilicatés** : Contenant du trioxyde de bore (B_2O_3), ces verres sont réputés pour leur résistance thermique et chimique. Ils sont utilisés dans la verrerie de laboratoire, les ustensiles de cuisine et les dispositifs d'éclairage.
- **Verres spéciaux** : Incluant une variété de compositions pour des applications spécifiques, comme les verres optiques, les fibres de verre et les verres conducteurs. Chaque type de verre spécial est formulé pour offrir des propriétés uniques adaptées à des usages particuliers.

3.2. Applications des Verres

Les verres trouvent des applications variées grâce à leurs propriétés uniques :

- **Transparence** : Utilisés dans les fenêtres, les lunettes et les écrans.
- **Résistance chimique** : Employés dans la verrerie de laboratoire et les récipients de stockage de produits chimiques.
- **Isolation électrique** : Utilisés dans les isolateurs électriques et les composants électroniques.
- **Biocompatibilité** : Utilisés dans les implants médicaux et les dispositifs biomédicaux.



Figure 6.5 : Quelques domaines d'utilisation des verres

4. Propriétés des Matériaux Céramiques et Verres

4.1. Propriétés Physiques

a) Densité (ρ) :

La densité des céramiques et des verres varie en fonction de leur composition et de leur structure. Les céramiques techniques, comme l'alumine (Al_2O_3) et le carbure de silicium (SiC), ont des densités élevées, tandis que les céramiques poreuses, comme les isolants thermiques, ont des densités plus faibles. Les verres, quant à eux, présentent des densités qui peuvent être ajustées par l'ajout de différents oxydes.

La densité représente la masse d'un matériau par unité de volume, influençant son poids et sa robustesse.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6.1)$$

b) Conductivité thermique (k) :

Les céramiques ont généralement une faible conductivité thermique et électrique. Cela les rend idéales pour les applications nécessitant des isolants thermiques et électriques. Par exemple, l'alumine est utilisée comme isolant dans les composants électroniques. Les verres peuvent être des isolants électriques excellents, bien que certains verres spéciaux, comme les verres conducteurs d'oxyde d'indium-étain (ITO), sont utilisés dans les écrans tactiles et les dispositifs optiques.

La conductivité thermique mesure la capacité d'un matériau à conduire la chaleur, importante pour les applications à haute température.

$$q = -k\nabla T \quad (6.2)$$

c) Conductivité électrique (σ) :

La conductivité électrique évalue la facilité avec laquelle les électrons peuvent circuler dans un matériau, essentielle pour les applications d'isolation ou de conduction électrique.

$$J = \sigma E \quad (6.3)$$

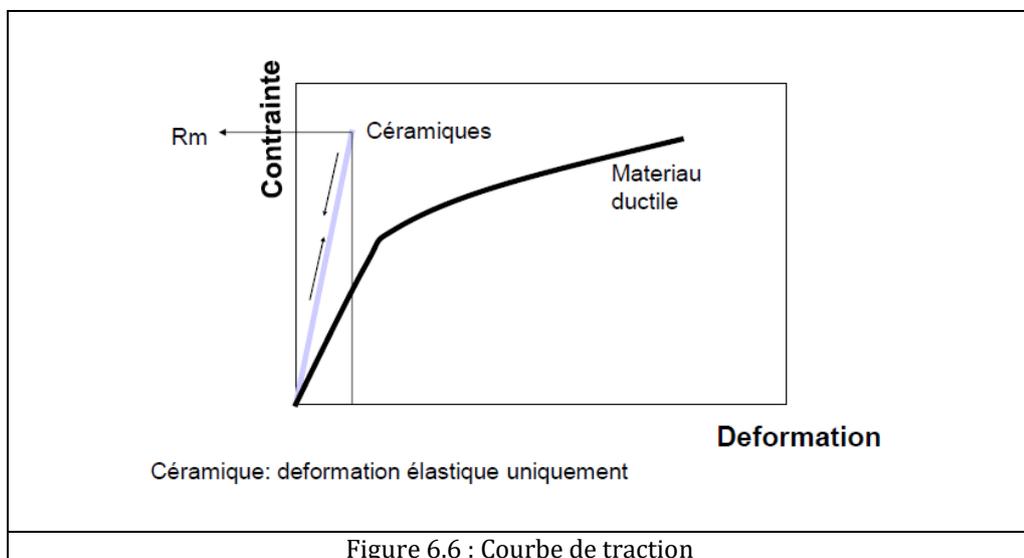
4.2. Propriétés Mécaniques

a) **Module d'Élasticité Élevé :**

Les céramiques possèdent un module d'élasticité significativement élevé, typiquement compris entre 70 et 400 GPa, ce qui indique qu'elles se déforment peu sous des charges.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (6.4)$$

Où σ est la contrainte appliquée, ε est la déformation résultante, et E est le module de Young. Ce module mesure la rigidité d'un matériau en indiquant la relation entre la contrainte et la déformation dans la région élastique de la courbe contrainte-déformation.



Comportement Linéaire :

Dans la plage élastique, les céramiques présentent un comportement linéaire, ce qui signifie que la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée.

Limite Élastique :

Au-delà d'une certaine contrainte (limite élastique), les céramiques peuvent subir des déformations permanentes ou se fissurer, car elles sont plus sensibles aux charges de traction.

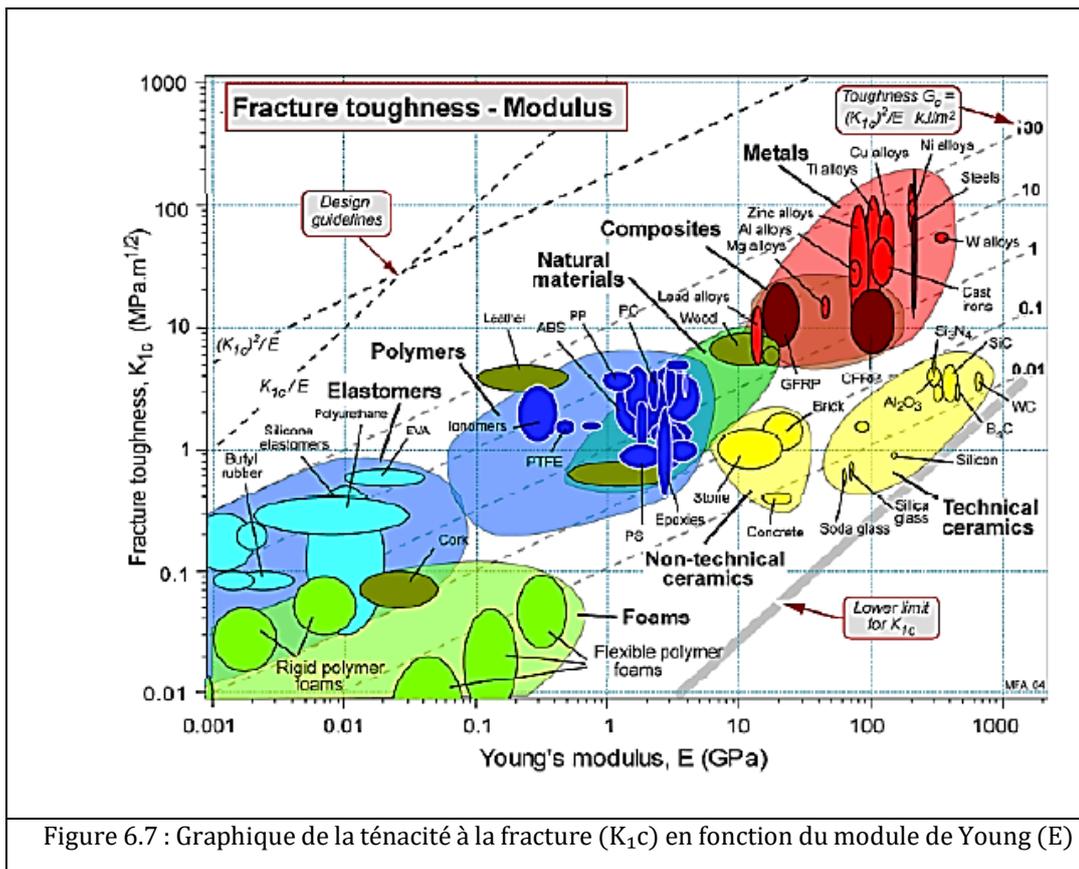


Figure 6.7 : Graphique de la ténacité à la fracture (K_{1c}) en fonction du module de Young (E)

La Figure 6.7 présente un graphique de la ténacité à la fracture (K_{1c}) en fonction du module de Young (E) pour différents matériaux, classifiés par leurs propriétés mécaniques. La ténacité à la fracture mesure la capacité d'un matériau à résister à la propagation des fissures, tandis que le module de Young quantifie sa rigidité. Les matériaux sont regroupés en catégories telles que les céramiques techniques, les métaux, les composites, les polymères et les élastomères.

Les céramiques techniques, comme Al_2O_3 (oxyde d'aluminium) et SiC (carbure de silicium), ont des modules de Young élevés mais une faible

ténacité à la fracture, ce qui les rend rigides mais fragiles. En revanche, les métaux, comme les aciers et les alliages de titane, présentent à la fois une haute ténacité à la fracture et des modules de Young modérés à élevés, les rendant à la fois robustes et résistants aux fissures.

L'équation ($G_c = 2\gamma_s = \frac{K_{1c}^2}{E}$) exprime l'énergie nécessaire pour propager une fissure (G_{1c}) en fonction de la ténacité à la fracture et du module de Young, indiquant que des valeurs élevées de K_{1c} et de faibles valeurs de E conduisent à une plus grande résistance à la propagation des fissures.

b) Dureté (H) :

Les céramiques sont connues pour leur dureté exceptionnelle. Les matériaux comme le nitrure de bore (BN) et le carbure de tungstène (WC) sont utilisés dans les outils de coupe et les abrasifs en raison de leur capacité à résister à l'usure. Les verres, bien que moins durs que certaines céramiques techniques, sont également utilisés pour leur résistance aux rayures et à l'abrasion.

La dureté indique la résistance d'un matériau à la déformation permanente ou à l'usure, déterminée souvent par des tests de dureté comme Vickers ou Mohs.

c) Fragilité :

La fragilité est une caractéristique commune aux céramiques et aux verres. Ils ont tendance à se casser de manière cassante plutôt que de se déformer plastiquement. Cela limite leur utilisation dans les applications nécessitant une grande résilience mécanique, mais des avancées comme le verre trempé et les céramiques renforcées par des fibres permettent de surmonter certains de ces défis.

La fragilité décrit la tendance d'un matériau à se casser sans déformation plastique préalable, ce qui est typique des céramiques.

d) Résistance à la traction (σ_t) et à la compression (σ_c) :

Les céramiques ont une haute résistance à la compression, ce qui les rend adaptées aux applications structurelles où des charges élevées sont présentes. Cependant, leur résistance à la traction est faible en raison de leur fragilité. Les verres, particulièrement les verres de sécurité comme le verre feuilleté, ont été conçus pour améliorer leur résistance à la traction tout en maintenant une bonne performance sous compression.

$$\sigma_t \ll \sigma_c \quad (6.4)$$

Ces résistances mesurent la capacité d'un matériau à supporter des forces de traction et de compression, la résistance à la compression étant généralement beaucoup plus élevée.

Exemple de Tableau des Propriétés

Ce tableau et ces explications fournissent un aperçu clair des principales propriétés physiques, mécaniques et thermiques des céramiques et des verres, ainsi que leur importance pour diverses applications industrielles.

Tableau (6.2) des Propriétés des céramiques et des verres

Propriété	Symbole	Formule	Valeurs typiques	Explication
Densité	ρ	$\rho = m/V$	2 à 6 g/cm ³	La densité influence la masse et la robustesse des matériaux.
Conductivité thermique	k	$q = -k\nabla T$	1 à 30 W/m·K	Mesure la capacité à conduire la chaleur, importante pour les applications à haute température.
Conductivité électrique	σ	$J = \sigma E$	10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻¹⁴ S/m	Indique la facilité de circulation des électrons, essentiel pour l'isolation ou la conduction électrique.
Dureté	H	-	Test de Vickers ou de Mohs	Évalue la résistance à la déformation permanente ou à l'usure.
Fragilité	K_{IC}	-	1 à 5 MPa·m	Décrit la tendance à se casser sans déformation plastique.

Propriété	Symbole	Formule	Valeurs typiques	Explication
Résistance à la traction	σ_t	-	< 50 MPa	Mesure la capacité à supporter des forces de traction.
Résistance à la compression	σ_c	-	< 500 MPa	Mesure la capacité à supporter des forces de compression.
Coefficient de dilatation thermique	α	$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T$	10^{-6} à $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Mesure la variation de longueur en réponse à un changement de température.
Capacité thermique spécifique	C_p	$q = m C_p \Delta T$	0,5 à 1 J/g·K	Indique la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une masse donnée.
Module de Young	E	$\sigma = E \epsilon$	100 à 400 GPa	Mesure la rigidité du matériau et sa capacité à reprendre sa forme après déformation

5. Structure Cristalline des Céramiques

Les céramiques présentent diverses structures cristallines qui influencent leurs propriétés mécaniques et thermiques.

5.1. Microstructure des Céramiques

La microstructure inclut la taille et la forme des grains, les phases présentes, et la distribution des pores et fissures. Une microstructure bien contrôlée peut améliorer la résistance mécanique.

5.2. Structure Amorphe des Verres

Les verres ont une structure amorphe, sans ordre cristallin. La transition vitreuse, où un matériau passe de l'état liquide à l'état solide sans cristallisation, affecte leurs propriétés mécaniques et thermiques.

6. Techniques de Fabrication

6.1. Fabrication des Céramiques

a) Méthodes de Frittage

Le frittage est une technique couramment utilisée pour fabriquer des céramiques. Il consiste à chauffer les poudres céramiques à une température élevée, juste en dessous de leur point de fusion, pour provoquer leur fusion partielle et former une masse solide et dense (voir Figure 6.8). Le frittage permet de produire des céramiques avec une haute densité et une faible porosité.

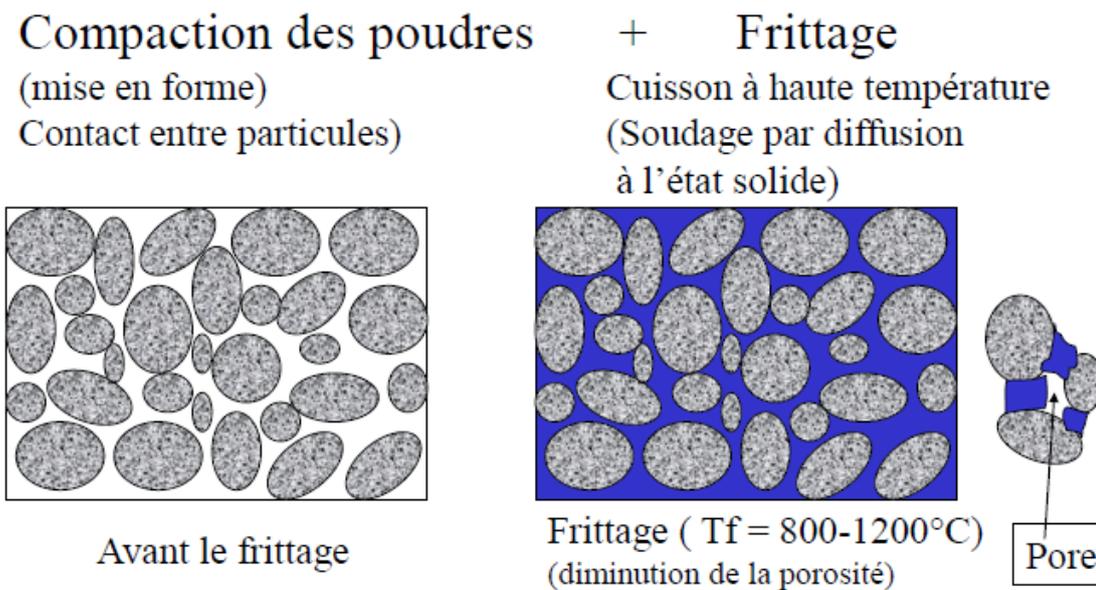


Figure 6.8 : Technique de Frittage

b) Techniques de Moulage

Les techniques de moulage, telles que le moulage par injection, le moulage sous pression et le moulage par extrusion, permettent de créer des formes complexes en céramique avec une grande précision.

6.2. Fabrication des Verres

a) Fusion et Trempe

La fabrication du verre commence par la fusion des matières premières à haute température. Une fois le verre formé, il peut être trempé pour augmenter sa résistance mécanique et sa durabilité.

b) Techniques de Formage

Les techniques de formage du verre incluent le soufflage, le pressage et le coulage.

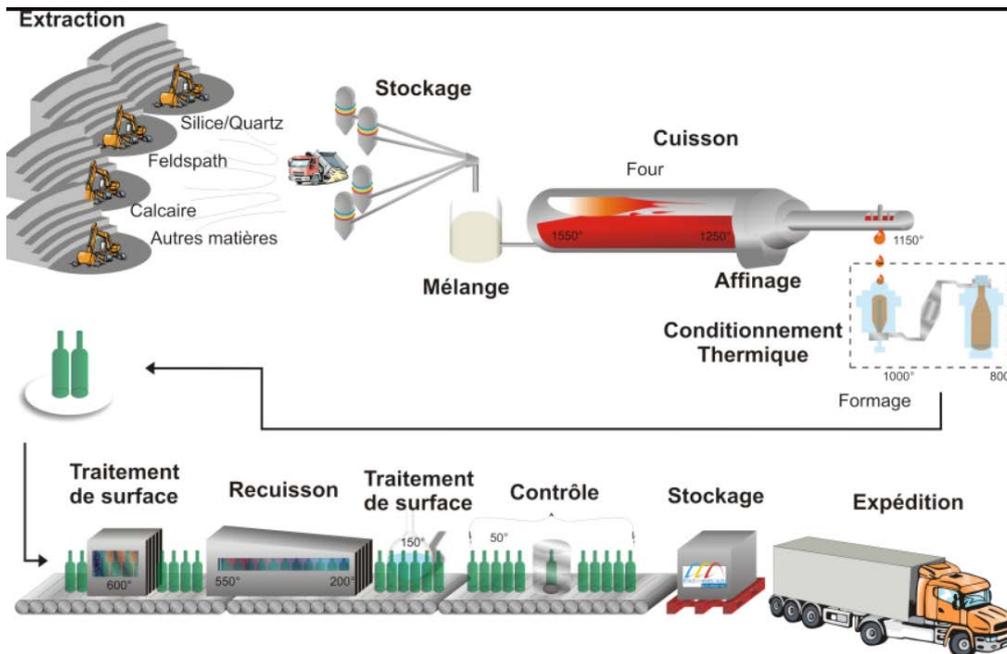


Figure 6.8 : Techniques de Formage

Chaque méthode permet de produire des objets en verre avec des propriétés spécifiques adaptées à des applications particulières.

BIBLIOGRAPHIE

Abdelmoumen, H., Mosbah, M., & Khaled, G. (2013-2014). Support de cours de propriétés des matériaux.

Ashby, M. F., & Jones, D. R. H. (1980). Engineering materials: An introduction to their properties and applications. Pergamon Press.

Bailon, J. P., & Dorlot, J. M. (3ème édition). Des matériaux. Presses internationales polytechniques.

Bakr El-hoshoudy, A. N. M. (2017). Emulsion Polymerization Mechanism.

Barralis, J., & Maeder, G. (6ème édition). Précis de métallurgie : élaboration, structures-propriétés et normalisation. AFNOR, NATHAN.

Benabid, F. Z. (Université Ferhat Abbas Setif-1). Cours de découverte (polymères).

Billmeyer, F. W. (1984). Textbook of polymer science. John Wiley & Sons.

Brosse, J. C. (2008). La chimie des polymères. Hermann.

Brosse, J. C., & al. (2005). La structure cristalline des polymères. European Polymer Journal.

Callister, W. D. (2007). Materials science and engineering: An introduction. Wiley.

Carter, C. B., & Norton, M. G. (2013). Ceramic materials: Science and engineering. Springer.

Chaussin, C., & Hilly, G. (1976). Métallurgie tome 1 Alliages métalliques. Éditions BORDAS.

Cowie, J. M. G., & Arrighi, V. (2008). Materials science of polymers. CRC Press.

Deterre, R., & Lestriez, B. (2ème édition, 2016). Introduction aux matériaux polymères. Lavoisier Tec& Doc.

Deghboudj, S. (2021). Matériaux Composites.

Fontanille, M., & Gnanou, Y. (Dunod). Chimie et physico-chimie des polymères.

Fanchon, J. L. (3ème édition, Nathan-Afnor). Guide des sciences et technologies industrielles.

Getnet, T. G., Kayama, M. E., Rangel, E. C., & Cruz, N. C. (Thin Film Deposition by Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges Containing Eugenol: Discharge and Coating Characterization).

G'Sell, C., & Haudin, J. M. (2003). Déformation et rupture des polymères semi-cristallins. Journal de Physique IV.

Halary, J. L., & Lauprêtre, F. (2006). De la macromolécule au matériau polymère. Belin.

Haudin, J. M. (2013). La mise en forme des polymères. Dunod.

- Haudin, J. M., & Monasse, B. (Mécanique des polymères).
- Hull, D., & Clyne, T. W. (1996). An introduction to composite materials. Cambridge University Press.
- Kaw, A. K. (2006). Mechanics of composite materials. CRC Press.
- Kaw, A. K., & al. (2017). Mechanical properties of composite materials. Journal of Mechanics of Materials.
- Liu, J., Ahmed, S., Khanam, Z., Wang, T., & Song, S. (Ionic Liquid-Incorporated Zn-Ion Conducting Polymer Electrolyte Membranes).
- Odian, G. (2007). La synthèse des polymères. Hermann.
- Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer blends. Polymer.
- Philibert, J., Vignes, A., Bréchet, Y., & Combrade, P. (2ème édition, DUNOD). Métallurgie du minéral au matériau.
- Pinault, J. (IUT Nîmes – SGM). Généralités sur les polymères.
- Ryan, M. D., & al. (2002). The History of Polymer Science. Journal of Chemical Education.
- Schneider, J. M., & al. (2019). Ceramic Materials for Energy Applications. Journal of the American Ceramic Society.
- Shackelford, J. F. (2009). Introduction to materials science for engineers. Prentice Hall.
- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2010). Foundations of materials science and engineering. McGraw-Hill.
- Stevens, M. P. (1999). Polymer chemistry. Oxford University Press.
- Sun, S. F. (St. John's University Jamaica, New York). Physical chemistry of macromolecules: Basic principles and issues. Second Edition.
- Varshneya, A. K., & al. (2018). Glass-Ceramic Materials for Biomedical Applications. Journal of Biomedical Materials Research.
- Vergnaud, J. M. (2009). Les polymères. Dunod.
- Polymer Science Learning Center. (www.pslc.ws/macrog/index.htm)

Polycopié Matériaux 2

- Les Polymères
- Les composites
- Les céramiques

CONTENU

Présenté en six chapitres

La connaissance des matériaux est fondamentale, car les choix de matériaux appropriés ont un impact significatif sur la conception, la fabrication et le fonctionnement des systèmes mécaniques et énergétiques.

Ce polycopié a été élaboré pour fournir aux étudiants une base pour comprendre et explorer les trois familles de matériaux; les polymères, les composites et les céramiques.

Ce support de cours est destiné aux étudiants de Génie Mécanique, et autres disciplines connexes. Il s'adresse également aux professionnels de l'industrie cherchant à approfondir leurs connaissances sur les matériaux céramiques et les verres. Il offre une approche structurée et détaillée qui facilite l'acquisition de connaissances et la compréhension des principes fondamentaux de ces matériaux.

Grâce à cette étude des polymères, des composites et des céramiques, vous serez en mesure d'apprécier pleinement leur rôle essentiel dans notre société moderne et de comprendre leur impact dans des domaines tels que l'environnement, l'énergie, la santé et les technologies. Nous espérons que ce polycopié sera une ressource précieuse pour votre apprentissage et votre exploration des matériaux polymères, composites et céramiques.

Section 1 : Les Polymères

Chapitre 1 : Introduction aux matériaux polymères

Chapitre 2 : Synthèse et mise en forme des polymères

Chapitre 3 : Structure et propriétés des polymères

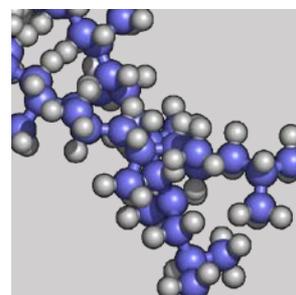
Chapitre 4 : Mécanismes de déformation et de rupture des polymères solides

Section 2 : Les composites

Chapitre 5 : Les matériaux composites

Section 3 : Les céramiques

Chapitre 6 : Les matériaux céramiques et les verres



ENPO-MA

L'École nationale
polytechnique d'Oran-
Maurice Audin ENPO-MA
Filière Génie Mécanique

Spécialité Systèmes Énergétiques
Productique Mécanique

<http://www.enp-oran.dz/>

El Mnaouar, BP 1523,
Commune de Senia.
Ville d'Oran, 31000
Algérie