

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET MECANIQUES DES POLYMERES

Cours destiné aux étudiants de Master 1 Génie des matériaux

Plan du cours

Chapitre I : Quelques concepts fondamentaux (4 semaines).

- Introduction
- Définition
- Polymères amorphes / semi-cristallins.
- Influence de la température (température de transition vitreuse)
- Principe d'équivalence temps - température.
- Références

Chapitre II : Comportement mécanique des Matériaux Polymères (4 semaines).

- Viscoélasticité linéaire. Modèles rhéologiques spécifiques aux polymères.
- Mécanismes d'endommagement et de rupture.
- Références

Chapitre III : Comportement électrique et diélectrique des polymères (7 semaines)

- Définitions : polarisation, permittivité, conductivité,
- Relaxation diélectrique – Modélisation,
- Comportements – types des polymères,
- Analogie comportements mécanique et diélectrique.
- Références

I. Introduction :

Selon la nature de la matière (constituée d'atomes ou de molécules) qui le compose et selon la température et la pression auxquelles il est considéré, un matériau est susceptible d'avoir l'une des formes suivantes : liquide, gazeuse, plasma ou solide. Dans l'état solide, le matériau est soit cristallin, soit amorphe.

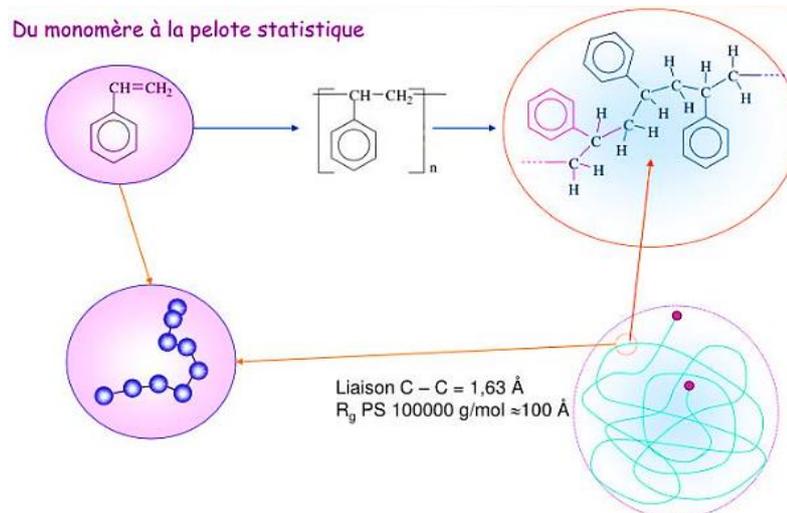
Les polymères sont des matériaux qui peuvent se présenter, à température ambiante, sous forme liquide plus ou moins visqueux ou solide. Les propriétés physico-chimiques d'un polymère vont dépendre de :

- sa structure chimique
- sa masse molaire M_n ou M_w
- sa morphologie

II. Définition :

Un polymère est un matériau constitué de longues chaînes de molécules élémentaire assemblées, caractérisées par la répétition d'un ou plusieurs atomes ou groupes d'atomes (**unités constitutives ou monomères**), liés les uns aux autres en nombre suffisant pour entraîner une série de propriétés qui ne varient pas d'une façon significative par addition ou suppression d'une ou de plusieurs unités constitutives.

En général, ces dernières sont des atomes de carbone sur lesquelles on fixe d'autres éléments, comme de l'hydrogène, du chlore, de l'azote, du fluor ou de l'oxygène.



II. 1 Les principales familles de polymères :

Du point de vue de leur mise en œuvre et de leur comportement mécanique, les polymères peuvent être classés en trois catégories principales :

- Les thermoplastiques :

Ces matériaux uniques retrouvent leur rigidité initiale après refroidissement, sans pour autant que la matière soit thermiquement dégradée. Une qualité qui permet le recyclage car on peut les traiter de nouveau sans affecter leur structure moléculaire. Exemple : les polyamides.

- Les thermodurcissables :

Fondamentalement différents des thermoplastiques, ces polymères organiques réticulés se rigidifient de façon irréversible sous l'effet de la chaleur, et ne sauraient être transformés de nouveau sans impliquer une dégradation de leur structure. Exemple : Les silicones et les phénoplastes.

- Les élastomères :

La réticulation est une opération chimique qui consiste à former un ou plusieurs réseaux au cœur des polymères tridimensionnels, en liant entre elles les chaînes macromoléculaires. C'est grâce à cette opération

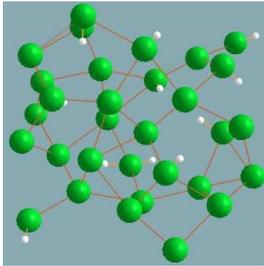
effectuée durant la conformation du polymère que les élastomères peuvent atteindre jusqu'à huit fois leur taille initiale sans approcher le point de rupture. Exemple : le caoutchouc.

II. 2 Les types de polymères

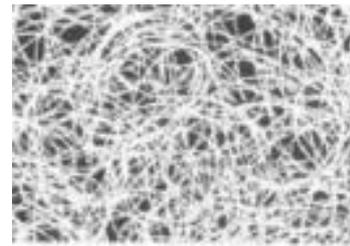
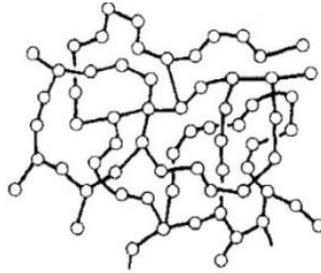
A l'état dense, les polymères peuvent exister sous forme amorphe ou cristalline.

II. 2. 1 Polymère amorphe :

Le mot amorphe dérive du mot grecque qui signifie sans forme. Un polymère est caractérisé, donc, par un arrangement sans forme, désordonné et irrégulier de ses unités constitutives. Les forces inter-moléculaires ne sont pas les mêmes, pas plus que les distances entre unités constitutives.



Structure amorphe



polymère amorphe

Dans un polymère amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend fortement de la température. Cependant, il peut se produire quatre catégories de mouvements moléculaires :

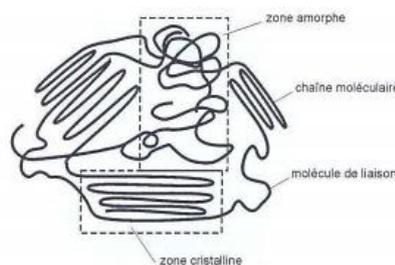
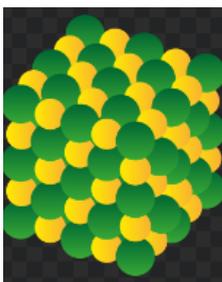
- Une translation de molécules entières qui permet l'écoulement.
- Une flexion et une torsion combinée de segments (40 à 50 atomes) de carbone qui conduisent à l'élasticité du matériau (Force de rappel).
- Un mouvement de quelques atomes le long de la chaîne principale ou à côté des groupes fonctionnels.
- Une vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Cependant et contrairement à la structure cristalline, les atomes n'ont pas des positions d'équilibre régulières au sein du polymère amorphe.

Remarque : Tous les mouvements cités ci-dessus ont besoin d'énergie thermique pour les activer.

II. 2. 2 Polymère cristallin :

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

Pour constituer des cristaux, les chaînes macromoléculaires doivent a priori présenter une rigoureuse régularité dans leur structure moléculaire. La régularité de la structure moléculaire est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un polymère cristallise effectivement. Il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente.



Structure cristalline

Structure semi-cristalline

Polymère semi-cristallin

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

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

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

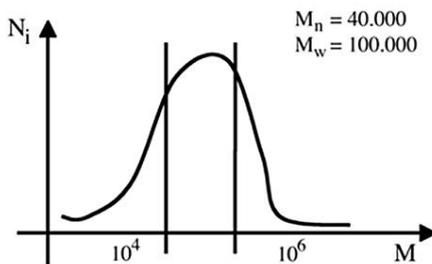
II. 3 Masse moléculaire et degré de polymérisation:

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

- Si $D_p < 30$, on parle d'**oligomère**
- Si $D_p > 30$, c'est un **polymère**.

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

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



$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

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

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

III. Température de transition des Polymères

Les polymères amorphes n'ont pas de point de fusion, ils ne fondent pas, mais ils ont une température de transition vitreuse qui les fait passer de l'état vitreux (solide) à l'état visqueux (état caoutchouteux). Ce changement d'état du polymère entraîne des variations importantes de ses propriétés mécaniques. Les polymères semi-cristallins, possèdent, en plus de leur température de transition vitreuse, un point de fusion. Leurs zones cristallines passent de l'état solide à l'état liquide.

Exemples :

- Le polystyrène est dur et rigide à T° ambiante (état vitreux) et il est mou et flexible à 125°C (état caoutchouteux).
- Sous une pression atmosphérique, le Polyisoprène est dur et rigide à -195°C (état vitreux) et il est mou et flexible à T° ambiante (état caoutchouteux).

Il existe une température qui exprime un changement de phase des polymères, d'un état vitreux et dur à un état mou et caoutchouteux appelée **température de transition vitreuse et notée T_g** .

- Si $T > T_g$, le polymère est caoutchouteux
- Si $T < T_g$, le polymère est vitreux

III. 1 Détermination de la température de transition vitreuse T_g :

III. 1. 1 Polymères amorphes :

Une méthode classique pour déterminer la Température de transition vitreuse consiste à observer une propriété thermodynamique par rapport au volume spécifique v (cm^3/g). On observe une augmentation brusque de la pente de la courbe ($v = f(T)$) et par extrapolation des deux segments, on en déduit la T_g (Fig.1

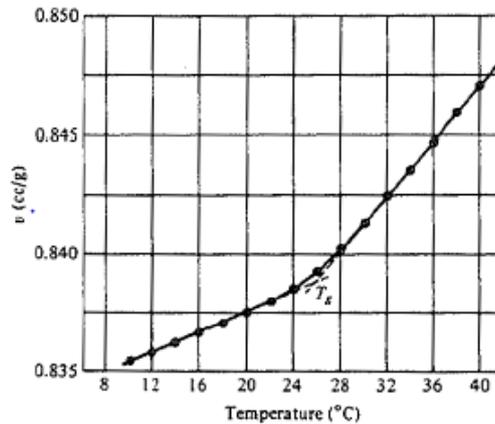


Figure 1 : Variation du volume spécifique en fonction de la température pour un polymère amorphe

Il n'existe pas de rupture nette entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux. La transition ne se fait pas brutalement mais sur une plage de température autour de T_g . La vitesse de chauffage ou de refroidissement influence la valeur de la T_g ainsi déterminée.

- Les longues molécules enchevêtrées ne peuvent répondre instantanément à un changement de T° . (il faut un certain temps pour que les molécules adoptent une nouvelle configuration d'équilibre pour une T° donnée).
- Il est donc difficile de faire des mesures thermodynamiques sur des polymères.
- Les mesures de T_g se font très lentement (chauffage très lent) pour permettre aux molécules d'adopter en même temps leur configuration d'équilibre.

III. 1. 2 Polymères cristallins :

Pour les polymères semi-cristallins, Il existe une température de transition vitreuse T_g et une température de fusion T_m . En conséquence, le volume spécifique présente une discontinuité en fonction de la T° .

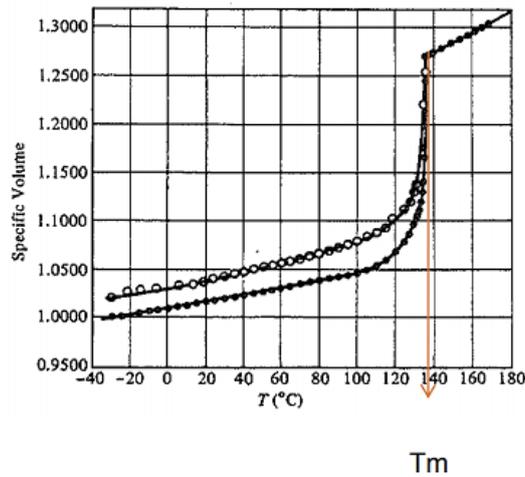
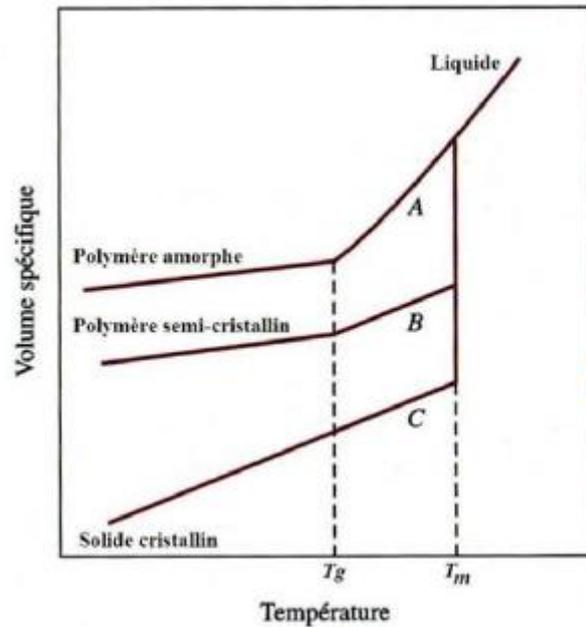


Figure 2 : Variation du volume spécifique en fonction de la température pour un polymère semi-cristallin

- Comme les polymères ont toujours une partie amorphe, ils ont tous une T_g .
- A l'inverse, tous les polymères n'ont pas un point de fusion (T_m) cristallin comme ils ne cristallisent pas tous.



III. 1. 3 Technique expérimentale :

La technique couramment utilisé pour déterminer la T_g d'un polymère est la DSC (Differential Scanning Calorimetry).

La technique consiste à prendre de petits échantillons de polymères et un échantillon inerte comme référence et à les isoler et à les chauffer. Ensuite, l'enthalpie ΔH en fonction de la T° est mesurée entre l'échantillon et la référence. L'enthalpie doit être différente. Un système de contrôle se charge de maintenir à la même T° les échantillons et la référence. La vitesse de chauffe est préprogrammée dans la machine.

Comme les chaînes de polymères n'ont pas la possibilité de répondre instantanément au changement de T° , la mesure ne se fait pas à l'équilibre. ($v = 5$ à $20^\circ\text{C}/\text{min}$). Il y'a souvent une incertitude sur la plage de T_g pour un même polymère.

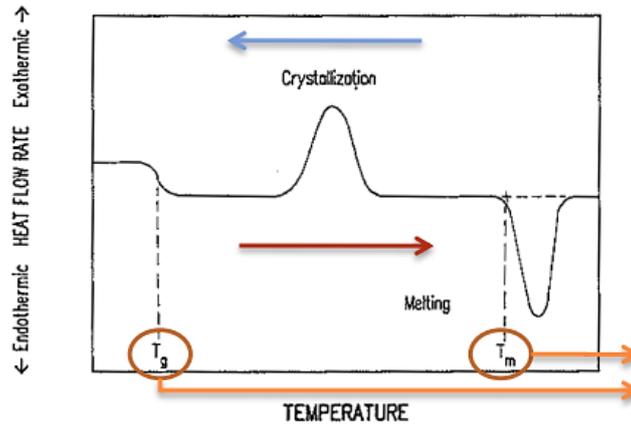


Figure 3 : Variation du flux thermique en fonction de la température

On va remarquer qu’à la température T_g , la capacité calorifique de l’échantillon augmente subitement et qu’il faut plus de puissance par rapport à la référence pour maintenir la vitesse de chauffe. Cette différence entre l’échantillon et la référence entraîne un abaissement de la courbe DSC. Quand le point de fusion T_m est atteint, les cristaux ont tendance à fondre à une T° cste. La fusion absorbe, alors, de l’énergie à T° fixe (chaleur latente de fusion). La chaleur absorbée par l’échantillon est subitement beaucoup plus importante par rapport à la référence. Un creux marqué (endothermique) apparaît alors sur la courbe.

Au refroidissement, la cristallisation se produit en fournissant à la matière une grande quantité de chaleur. La cristallisation (solidification) se produit à une $T^\circ < T_m$ (surfusion de germination). Un pic exothermique apparaît.

III. 1. 4 Facteurs influençant la température de transition vitreuse:

Plus T_g est élevée, plus la mise en mouvement des chaînes nécessite un apport d’énergie important. Par conséquent :

- Tout facteur tendant à limiter les mouvements des liaisons de la chaîne principale tend à augmenter T_g
- Tout facteur créant des zones d’espace vide (volume libre) tend à abaisser T_g
- Tout facteur qui favorise un rapprochement des chaînes, tend à augmenter T_g .

Les principaux facteurs sont :

a) le volume libre du polymère : le volume du polymère qui n’est pas occupé par les molécules elles-mêmes.

$$v_L = v - v_m$$

↑
←
 Volume spécifique des molécules compactées (cm³/g)

Volume spécifique du polymère (cm³/g)

- Plus v_L est grand, plus les molécules peuvent bouger et plus bas est la température T_g . Pour les polymères, le rapport v_L/v , à la température T_g est aux environs de 0,025. La température T_g a tendance à augmenter lorsque la pression extérieure augmente fortement. En effet, les hautes pressions compriment les polymères et réduisent v_L (v_m étant constant).

- Si la mobilité des molécules diminue, la température T_g augmente car il faut plus d’énergie thermique pour provoquer les mouvements des chaînes du polymère.

b) la rigidité des chaînes moléculaires:

Lors du passage de la transition vitreuse, les molécules gelées dans le polymère à l'état vitreux commencent à devenir mobiles. Par suite, la valeur de T_g dépend de la nature chimique des groupements moléculaires contenus dans la chaîne ; elle augmente avec la raideur de la chaîne principale ou lorsque la rotation des liaisons C-C de la chaîne principale est freinée par des groupements latéraux encombrants ou polaires. La rigidité va de paire avec l'énergie d'activation.

c) La ramification des chaînes :

Le nombre de bout de chaînes augmentant avec le nombre de branchements sur la chaîne principale entraîne une chute de la température T_g .

d) La réticulation du polymère :

La réticulation diminue le volume libre et élève la température T_g puisque le mouvement des molécules est plus difficile

e) les forces d'attraction entre les molécules :

Plus les liaisons sont fortes, plus l'énergie thermique pour les rompre est élevée. Le paramètre de solubilité δ permet de mesurer les forces intermoléculaires.

IV. Principe d'équivalence temps- température

Le principe énonce que le comportement d'un matériau visco-élastique sollicité à température élevée pendant des temps courts est comparable à celui du même matériau sollicité à basse température et pendant des temps plus longs.

IV. 1 Equation d'Arrhenius :

Pour les polymères de bas poids moléculaire, la dépendance à la température de la viscosité peut être décrite par une équation d'Arrhenius de la forme :

$$\eta = A e^{E/RT}$$

Où T est la température absolue, R la constante des gaz parfaits, A la constante du matériau et E l'énergie d'activation .

La connaissance des deux paramètres dépendants A et E permet de prédire la viscosité à n'importe quelle température. Pour de nombreux polymères fondus, une courbe droite ne peut être tracée que pour un écart de température approximatif de 50°C .

IV. 2 Equation de Doolittle :

L'équation de Doolittle est applicable à une gamme de polymères plus large:

$$\eta = A e^{B/f(T)}$$

A et B sont des constantes et f est la fraction du volume libre

$$f = v_f / v = (v - v_{hc}) / v$$

v est le volume molaire du polymère et v_{hc} est le volume occupé par la matière.

En supposant que la fraction f augmente linéairement avec la température et en choisissant comme état de référence un volume libre à la température de transition vitreuse, la fraction f s'écrit :

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g)$$

α_f est le coefficient de dilatation thermique. Pour les polymères $f_g \approx 0.025$ et $\alpha_f \approx 4.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

IV. 3 L'équation WLF :

Williams, Landel and Ferry (1955) ont relié la viscosité η , considérée à une température T , à la viscosité η_g , considérée à la température T_g par l'équation :

$$\log_{10} \eta(T) - \log_{10} \eta_g = B \left[\left(\frac{1}{f(T)} \right) - \left(\frac{1}{f_g} \right) \right]$$

Ou encore :

$$\log_{10} \frac{\eta(T)}{\eta_g} = \frac{B}{2.303 f_g} \left(\frac{-\alpha(T - T_g)}{f_g + \alpha(T - T_g)} \right) = - \frac{17.44 (T - T_g)}{51.6 + T - T_g}$$

En utilisant les valeurs universelles de f_g et α_f , on obtient deux nouvelles constantes : $C_1 = B / f_g \approx 17.44$ et $C_2 = f_g / \alpha_f = 51.6 \text{ K}$.

Les deux nouvelles constantes C_1 et C_2 sont loin d'être universelles. Seuls les polymères ayant un comportement iso-visqueux obéissent à l'équation WLF. Pour les autres polymères, les deux paramètres peuvent être différents. De nombreux polymères à l'état fondu ont des viscosités d'environ 10^{13} poise à leur température T_g .

Polymère	T_g [K]	c_1^f	c_2^f [K]
polyisobutylène	205	16,6	104,4
polystyrène	373	13,7	50
polydiméthyl siloxane	150	6,1	69
polyméthacrylate de méthyle	381	34	80
poly(n-octyl méthacrylate)	253	16,1	107,3

Pour prévoir le comportement à long terme d'un polymère, on se base sur le principe d'équivalence temps-température. La courbe obtenue en appliquant ce principe s'appelle courbe maitresse (Fig. 4).

Un changement de température produit le même effet que l'application d'un facteur multiplicatif à l'échelle des temps. Afin de pouvoir construire une courbe maitresse pour différentes températures, on définit **un facteur de translation $\log a_T$** où a_T est le rapport du temps caractéristique à la température d'intérêt T au temps caractéristique à la température de référence.

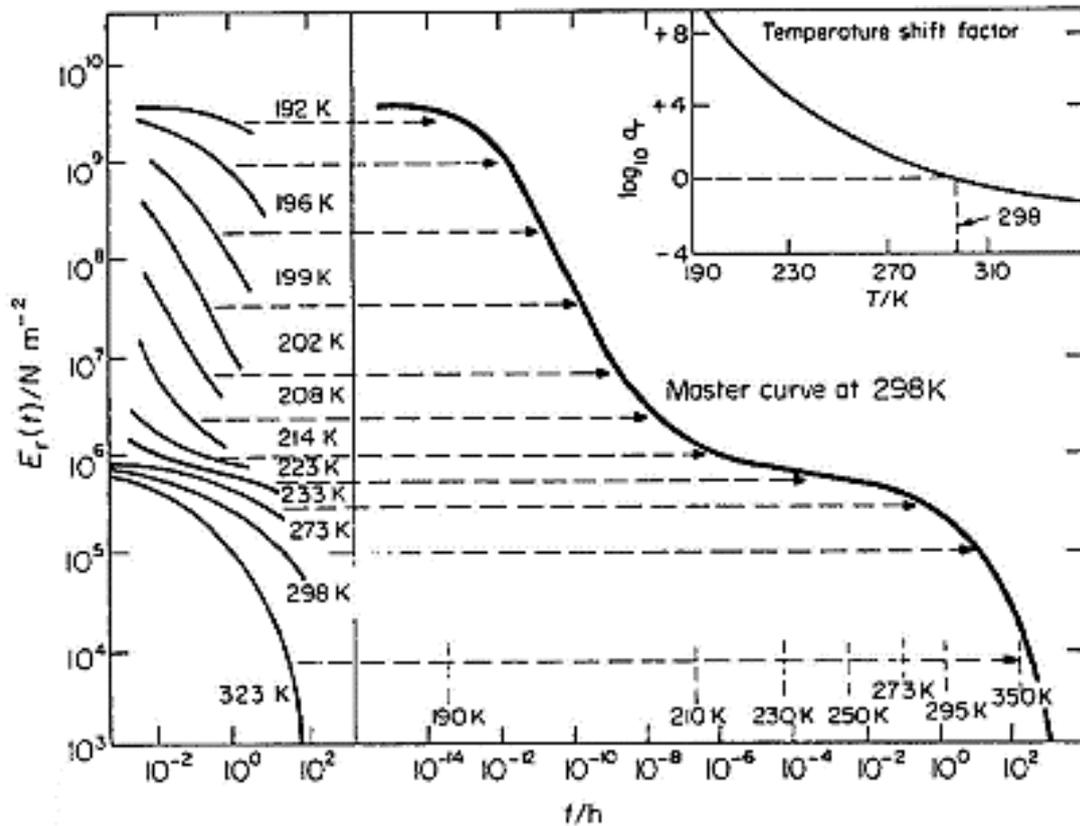


Figure 4: Construction d'une courbe maîtresse à une température de référence

En ajustant les données expérimentales obtenues sur de nombreux polymères, Williams, Landel et Ferry ont établi une loi connue sous l'équation WLF dont la forme est :

$$\log_{10} a_T = \log_{10} \frac{\eta(T)}{\eta_g}$$

Donc :

$$\log_{10} a_T = - \frac{C_1 (T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$

En identifiant les constantes expérimentales à leurs expressions théoriques, Williams, Landel et Ferry ont constaté que les constantes C_1 et C_2 sont en moyenne égales respectivement à 17,44 et 51,6° pour de nombreux polymères. En considérant la température de transition vitreuse T_g comme température de référence, l'équation WLF devient :

$$\log_{10} a_T = - \frac{17.44 (T - T_g)}{51.6 + T - T_g}$$

L'équation WLF ne peut être applicable qu'au-dessus de la transition vitreuse.

L'équation WLF peut, également, s'écrire :

$$a_T = \exp\left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

a_T : facteur de translation ou de glissement, E (J/mol) : énergie d'activation, T_0 : température de référence.
et $R = 8.31$ (J. mol⁻¹ . K⁻¹) : constante molaire des gaz parfaits.

Références :

- [1] Pierre-Gilles Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, 1st Edition, 1979 Cornell University M.L
- [2] J. Lecomte-Beckers, *Cours Physique des Matériaux*, : Partie Polymères, 2009.
- [3] Williams, R.F. Landel and J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3701-3707 (1955)
- [4] A.K Doolittle, *Journal of Applied Physics*, Vol. 22, 12, 1471 - 1475 (1951)