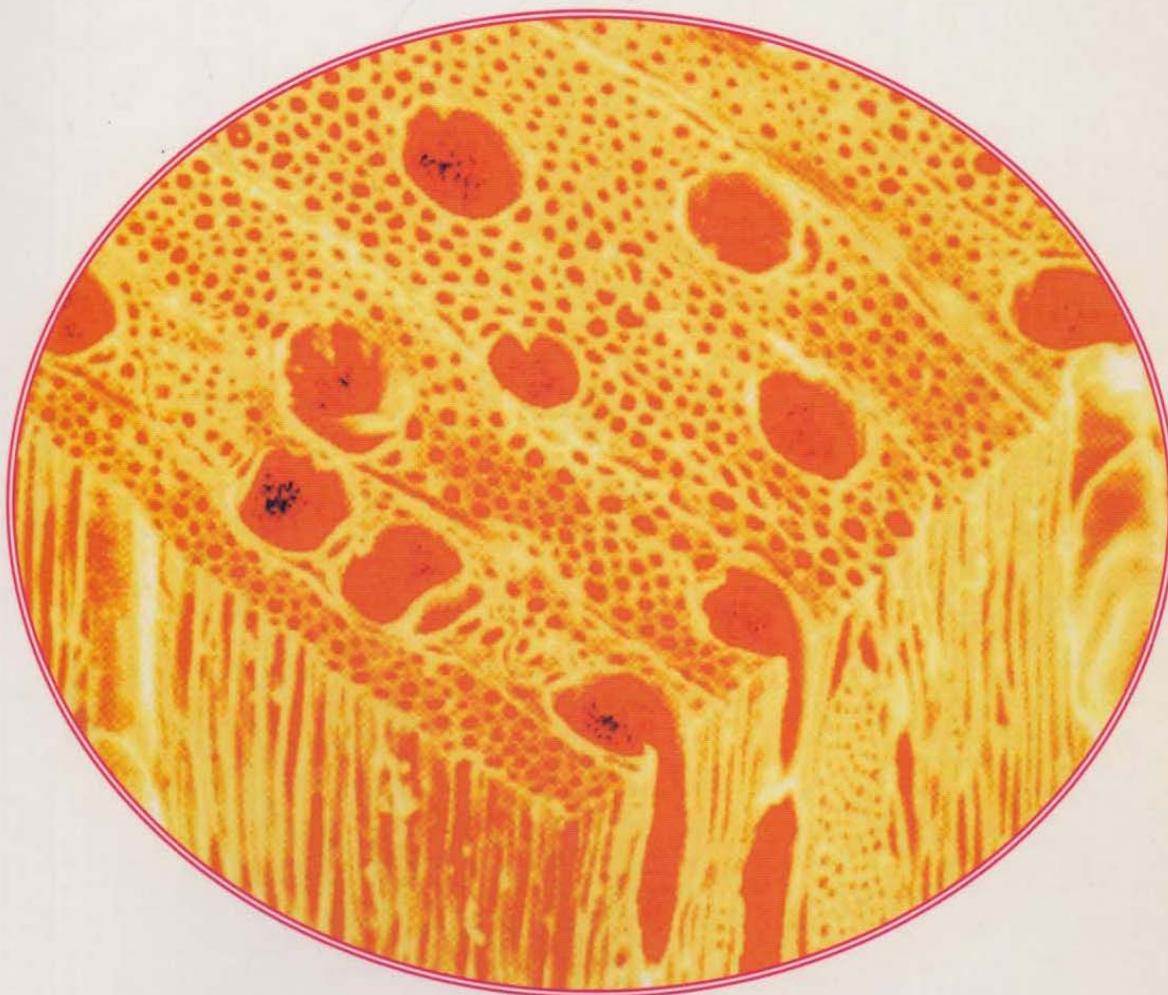


**Patrick Combette, Isabelle Ernoult**

# Physique des polymères

**I. STRUCTURE, FABRICATION, EMPLOI**



COLLECTION ENSEIGNEMENT DES SCIENCES

HERMANN  ÉDITEURS

**TOME I : STRUCTURE,  
FABRICATION ET EMPLOI  
SOMMAIRE**

<b>CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS : MATÉRIAUX ET POLYMÈRES.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Science et industrie des polymères.....</b>	<b>1</b>
1.1. La « science des polymères » .....	2
1.2. L'industrie des polymères .....	3
<b>2. Classification suivant l'ordre atomique.....</b>	<b>5</b>
2.1. Le désordre total : les gaz.....	6
2.2. L'ordre : les solides cristallins .....	7
2.3. L'ordre et le désordre.....	10
2.3.1. Les liquides et solides amorphes .....	10
2.3.2. Les cristaux liquides .....	13
2.3.3. Les cristaux quasi périodiques .....	14
2.4. Polymères et ordre moléculaire .....	14
<b>3. Classification suivant les liaisons atomiques.....</b>	<b>15</b>
3.1. La liaison ionique.....	15
3.2. La liaison covalente .....	15
3.3. La liaison métallique.....	17
3.4. Les liaisons de faible intensité (ou secondaires) .....	18
3.4.1. La liaison de Van der Waals .....	18
3.4.2. La liaison hydrogène ou pont hydrogène.....	18
3.5. Liaison mixte.....	19
3.6. Polymères et liaisons atomiques.....	20
<b>4. Classification des matériaux suivant leurs propriétés .....</b>	<b>22</b>
4.1. Les métaux et leurs alliages.....	22
4.2. Les céramiques et les verres .....	22
4.3. Les polymères .....	23
4.4. Les matériaux composites .....	23

<b>CHAPITRE II :</b>	<b>POLYMÈRES : ORGANISATION</b>	
	<b>D'UNE MACROMOLÉCULE .....</b>	<b>25</b>
<b>1.</b>	<b>Définition d'un polymère .....</b>	<b>25</b>
1.1.	Macromolécule et unité constitutive (ou « mère ») .....	25
1.2.	Polymères organiques.....	26
1.3.	Exemples de polymères courants.....	26
<b>2.</b>	<b>Architecture d'une macromolécule.....</b>	<b>26</b>
2.1.	Polymères à molécules linéaires.....	26
2.2.	Polymères à molécules ramifiées .....	28
2.3.	Polymères à molécules réticulées .....	28
2.4.	Architecture moléculaire et propriétés des polymères .....	28
	2.4.1. Propriétés mécaniques .....	28
	2.4.2. Propriétés physiques .....	30
<b>3.</b>	<b>Enchaînement des unités constitutives (ou mères).....</b>	<b>30</b>
3.1.	Les homopolymères .....	30
3.2.	Les copolymères .....	32
<b>4.</b>	<b>Isomérie .....</b>	<b>33</b>
4.1.	Isomérie plane de position.....	33
4.2.	Isomérie de fonction .....	33
4.3.	Isomérie conformationnelle (ou de conformation).....	33
4.4.	Isomérie de configuration .....	36
	4.4.1 Tacticité.....	36
	4.4.2 Isomérie « cis-trans » .....	37
<b>5.</b>	<b>Dimensions et masses des macromolécules.....</b>	<b>38</b>
5.1.	Masse molaire d'une macromolécule .....	38
5.2.	Distribution de masse molaire .....	38
5.3.	Masse molaire moyenne .....	39
5.4.	Degré de polymérisation.....	41
<b>6.</b>	<b>Mesure des masses molaires .....</b>	<b>42</b>
6.1.	Détermination des groupes en bout de chaîne.....	42
6.2.	Détermination de la masse molaire par la viscosité de solutions diluées de polymères .....	42
	6.2.1. Définitions .....	43
	6.2.2. Loi de MARK et HOUWINK.....	43
	6.2.3. Cas de polymères polymoléculaires .....	44
	6.2.4. Mesure de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ .....	45
	6.2.5. Passage de la viscosité réduite $\eta_R$ à la viscosité intrinsèque $[\eta]$ .....	46
6.3.	Détermination de la masse molaire par la pression osmotique.....	46
6.4.	Chromatographie à perméation de gel (ou d'exclusion stérique : S.E.C.) .....	49
	6.4.1. Aspect expérimental.....	49
	6.4.2. Obtention de la distribution moléculaire du polymère .....	50
6.5.	L'ultracentrifugation.....	53
6.6.	Diffusion de la lumière .....	54

**CHAPITRE III : ASSEMBLAGE DES MACROMOLÉCULES  
ET EMPLOI DES POLYMÈRES..... 57**

<b>1.</b>	<b>Cohésion des polymères .....</b>	<b>57</b>
1.1.	Assemblage des molécules .....	57
1.2.	Énergie de cohésion .....	58
<b>2.</b>	<b>Classification des polymères .....</b>	<b>59</b>
2.1.	Les polymères thermoplastiques .....	60
2.2.	Les élastomères .....	60
2.3.	Les polymères thermodurcissables.....	62
<b>3.</b>	<b>Domaines d'état structural .....</b>	<b>62</b>
3.1.	Les températures caractéristiques d'un polymère.....	62
3.2.	Effet de la température sur la mobilité des molécules .....	63
3.3.	État structural.....	63
	3.3.1 L'état solide vitreux ( $T < T_g$ ).....	63
	3.3.2 L'état caoutchoutique ( $T_g < T < T_f$ ou $T_d$ ).....	63
	3.3.3 L'état fluide ( $T_{\text{désenchevêtrement}}$ ou $T_f < T < T_d$ ).....	67
<b>4.</b>	<b>Les adjuvants .....</b>	<b>67</b>
4.1.	Les plastifiants .....	67
4.2.	Les stabilisants .....	68
4.3.	Les autres adjuvants.....	70
<b>5.</b>	<b>Les matériaux composites à renforts .....</b>	<b>71</b>
5.1.	Les fibres de polyamide aromatique .....	72
5.2.	Le verre sous forme de fibres, de granulés ou de sphères .....	72
5.3.	Le carbone .....	72
5.4.	Autres matériaux de renfort .....	73
<b>6.</b>	<b>Utilisation des polymères dans la vie pratique.....</b>	<b>73</b>
<b>7.</b>	<b>Effet de l'environnement : vieillissement .....</b>	<b>77</b>
7.1.	Vieillissement physique .....	78
7.2.	Vieillissement thermique.....	79
7.3.	Vieillissement climatique.....	79
7.4.	Effet des rayonnements ionisants .....	80
	7.4.1 Énergie absorbée par la matière : dose .....	80
	7.4.2 Effet sur les chaînes moléculaires .....	81
	7.4.3 Mécanismes élémentaires.....	82
	7.4.4 Paramètres influençant l'effet des rayonnements .....	83
	7.4.5 Conséquences sur les propriétés physiques.....	86
<b>8.</b>	<b>Annexe : problème.....</b>	<b>87</b>
8.1.	Étude des propriétés physiques du polyméthacrylate de butyle (PBMA) .....	87
8.2.	Solution.....	91

**CHAPITRE IV : STRUCTURE DES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS ..... 97**

<b>1.</b>	<b>Morphologie .....</b>	<b>97</b>
<b>1.1.</b>	<b>Réseau cristallin .....</b>	<b>98</b>
	<i>1.1.1 Formation d'un réseau .....</i>	<i>98</i>
	<i>1.1.2 Les types de réseaux courants .....</i>	<i>98</i>
	<i>1.1.3 L'anisotropie .....</i>	<i>99</i>
<b>1.2.</b>	<b>Les lamelles cristallines ou cristallites.....</b>	<b>101</b>
<b>1.3.</b>	<b>Sphérolites .....</b>	<b>102</b>
<b>1.4.</b>	<b>Taux de cristallinité .....</b>	<b>103</b>
	<i>1.4.1 Définition.....</i>	<i>103</i>
	<i>1.4.2 Méthodes expérimentales de détermination du taux de cristallinité.....</i>	<i>106</i>
<b>1.5.</b>	<b>Structures particulières.....</b>	<b>109</b>
	<i>1.5.1 Les polymères orientés ou fibres .....</i>	<i>109</i>
	<i>1.5.2 Polymères à cristaux liquides (mésophase).....</i>	<i>110</i>
<b>2.</b>	<b>Cristallisation .....</b>	<b>110</b>
<b>2.1.</b>	<b>Généralités.....</b>	<b>110</b>
	<i>2.1.1 Conditions de la cristallisation.....</i>	<i>111</i>
	<i>2.1.2 Les étapes de la cristallisation .....</i>	<i>111</i>
<b>2.2.</b>	<b>Aspect thermodynamique de la cristallisation, ou de la fusion.....</b>	<b>112</b>
<b>2.3.</b>	<b>Mécanisme de croissance des lamelles cristallines .....</b>	<b>115</b>
	<i>2.3.1 Modélisation.....</i>	<i>115</i>
	<i>2.3.2 Épaisseur des lamelles et température de cristallisation .....</i>	<i>117</i>
	<i>2.3.3 Vitesse de croissance des lamelles cristallines à partir de l'état fondu.....</i>	<i>118</i>
<b>2.4.</b>	<b>Cinétique macroscopique de cristallisation à partir de l'état fondu .....</b>	<b>121</b>
	<i>2.4.1 L'objectif recherché.....</i>	<i>121</i>
	<i>2.4.2 Aspect phénoménologique .....</i>	<i>121</i>
	<i>2.4.3 Le modèle d'AVRAMI.....</i>	<i>121</i>
	<i>2.4.4 Suivi expérimental de la cinétique de solidification .....</i>	<i>122</i>
<b>2.5.</b>	<b>Paramètres influençant la cristallisation .....</b>	<b>123</b>
	<i>2.5.1 Structure moléculaire et ramification.....</i>	<i>123</i>
	<i>2.5.2 Masse molaire .....</i>	<i>123</i>
	<i>2.5.3 Stéréo-régularité .....</i>	<i>123</i>
	<i>2.5.4 Éléments extérieurs .....</i>	<i>123</i>
	<i>2.5.5 Vitesse de refroidissement .....</i>	<i>124</i>
	<i>2.5.6 Les contraintes mécaniques.....</i>	<i>124</i>
<b>3.</b>	<b>Fusion d'un polymère semi-cristallin.....</b>	<b>125</b>
<b>3.1.</b>	<b>La fusion .....</b>	<b>125</b>
<b>3.2.</b>	<b>Rappel de la définition de la température de fusion <math>T_f^0</math> à l'équilibre .....</b>	<b>125</b>

3.3.	Température de fusion $T_f$ et épaisseur $\ell$ des lamelles cristallines.....	125
3.4.	Mesure de $T_f^0$ et de $\gamma$ .....	126
3.5.	Mesure de la température de fusion $T_f$ moyenne d'un polymère semi-cristallin .....	128
3.6.	Température de fusion $T_f$ et température de cristallisation $T_c$ .....	128
3.7.	Facteurs influençant la température de fusion.....	130
3.7.1	La masse molaire et le degré de ramification .....	130
3.7.2	Présence de groupes polaires dans la chaîne principale .....	131
3.7.3	La taille et le type de groupes latéraux $X$ .....	131
3.7.4	Cristallinité.....	132

## CHAPITRE V : STRUCTURE DES POLYMÈRES AMORPHES..... 133

<b>1.</b>	<b>Généralités.....</b>	<b>133</b>
1.1.	Observation aux rayons X.....	134
1.2.	Pelote statique et enchevêtrement des chaînes macromoléculaires .....	135
1.3.	Mouvement des chaînes sous contrainte .....	135
<b>2.</b>	<b>Forme et dimension d'une macromolécule.....</b>	<b>135</b>
2.1.	Modèle de chaîne à articulations souples .....	136
2.2.	Modèle de chaîne à rotation libre .....	139
2.3.	Modèle de chaîne à rotation gênée .....	141
<b>3.</b>	<b>Mobilité moléculaire.....</b>	<b>142</b>
3.1.	Approche physique .....	142
3.2.	Aperçu de quelques modèles de mobilité moléculaire .....	146
3.2.1	Mobilité à l'état fluide = écoulement de la matière (Stokes - Eyring).....	146
3.2.2	Volume libre .....	147
3.2.3	Concept des mouvements moléculaires hiérarchiquement corrélés.....	153
<b>4.</b>	<b>Domaine de transition vitreuse (Cf. tableau III.3).....</b>	<b>154</b>
4.1.	Considérations générales.....	155
4.1.1	Les états microstructuraux .....	155
4.1.2	Mobilité moléculaire .....	157
4.1.3	Définition de la transition vitreuse.....	157
4.1.4	Cas particulier des polymères semi-cristallins.....	157
4.1.5	Conséquences pratiques .....	158
4.2.	Manifestations physiques de la transition vitreuse .....	158
4.2.1	La viscosité.....	158
4.2.2	Volume spécifique et enthalpie.....	158
4.2.3	Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ .....	160
4.2.4	La chaleur spécifique $C_p$ .....	162
4.2.5	Vieillessement physique ou relaxation structurale.....	162
4.2.6	Les propriétés mécaniques et la température $T_\alpha$ de relaxation principale .....	165
4.2.7	Propriétés mécaniques statiques : le module d'élasticité .....	166
4.2.8	Propriétés mécaniques dynamiques .....	167
4.3.	Conclusion sur la transition vitreuse.....	171
4.4.	Paramètres influençant la température de transition vitreuse .....	173
4.4.1	Effet de structure chimique de la chaîne principale (rigidité des chaînes macromoléculaires) .....	173
4.4.2	Influence de la masse molaire sur $T_g$ .....	176
4.4.3	Influence de la ramification sur $T_g$ .....	177
4.4.4	Influence de la réticulation sur $T_g$ .....	178
4.4.5	La plastification et la température de transition $T_g$ .....	178

<b>CHAPITRE VI : STRUCTURE DES ÉLASTOMÈRES.....</b>	<b>179</b>
<b>1. L'élasticité caoutchoutique .....</b>	<b>179</b>
<b>2. La vulcanisation.....</b>	<b>180</b>
2.1. Vulcanisation des élastomères non saturés.....	180
2.2. Vulcanisation des élastomères saturés .....	181
<b>3. Structure et déformation.....</b>	<b>182</b>
<b>4. Cristallisation sous déformation.....</b>	<b>183</b>
<b>5. Les élastomères thermoplastiques.....</b>	<b>184</b>

**CHAPITRE VII : FABRICATION : POLYMÉRISATION,  
MISE EN FORME ET ASSEMBLAGE ..... 187**

<b>1.</b>	<b>Synthèse : polymérisation et techniques associées .....</b>	<b>187</b>
<b>1.1.</b>	<b>Classification des réactions chimiques de polymérisation.....</b>	<b>187</b>
<b>1.2.</b>	<b>Réactions de polymérisation par étapes.....</b>	<b>188</b>
1.2.1	<i>Polymérisation de molécules bifonctionnelles conduisant à des macromolécules linéaires (thermoplastiques) .....</i>	<i>188</i>
1.2.2	<i>Polymérisation avec des molécules ayant plus de deux fonctions chimiques réactives (X, Y) conduisant à un réseau tridimensionnel (thermodurcissable).....</i>	<i>190</i>
1.2.3	<i>Théorie de Carothers : contrôle de la longueur des macromolécules.....</i>	<i>191</i>
1.2.4	<i>Cinétique de réaction de polymérisation.....</i>	<i>194</i>
<b>1.3.</b>	<b>Réactions de polymérisation en chaîne .....</b>	<b>195</b>
1.3.1	<i>Caractères généraux .....</i>	<i>195</i>
1.3.2	<i>Polymérisation radicalaire.....</i>	<i>196</i>
1.3.3	<i>Réaction de polymérisation ionique .....</i>	<i>199</i>
<b>1.4.</b>	<b>Techniques de polymérisation .....</b>	<b>201</b>
1.4.1.	<i>Polymérisation en masse .....</i>	<i>201</i>
1.4.2.	<i>Polymérisation en solution.....</i>	<i>201</i>
1.4.3.	<i>Polymérisation en suspension .....</i>	<i>202</i>
1.4.4.	<i>Polymérisation en émulsion.....</i>	<i>202</i>
1.4.5.	<i>Polymérisation en phase gazeuse.....</i>	<i>204</i>
1.4.6.	<i>Conclusion.....</i>	<i>204</i>
<b>2.</b>	<b>La mise en forme des polymères.....</b>	<b>205</b>
<b>2.1.</b>	<b>L'extrusion .....</b>	<b>205</b>
<b>2.2.</b>	<b>Le moulage par injection.....</b>	<b>205</b>
<b>2.3.</b>	<b>L'extrusion - soufflage et l'injection – soufflage.....</b>	<b>206</b>
2.3.1	<i>L'extrusion - soufflage .....</i>	<i>207</i>
2.3.2	<i>L'injection - soufflage.....</i>	<i>207</i>
<b>2.4.</b>	<b>Le calandrage.....</b>	<b>207</b>
<b>2.5.</b>	<b>Le thermoformage .....</b>	<b>208</b>
<b>2.6.</b>	<b>Le moulage par compression .....</b>	<b>209</b>
<b>2.7.</b>	<b>Les fibres et les films minces .....</b>	<b>209</b>
<b>3.</b>	<b>L'assemblage des polymères.....</b>	<b>211</b>
<b>3.1.</b>	<b>Le collage .....</b>	<b>211</b>
<b>3.2.</b>	<b>Le soudage .....</b>	<b>212</b>
<b>3.3.</b>	<b>« Les attaches » : vissage, rivetage .....</b>	<b>212</b>
	<b>Synthèse et conclusion du tome I.....</b>	<b>213</b>