

SCIENCES SUP

*Cours et exercices*

2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycles • Écoles d'ingénieurs

# INTRODUCTION À LA PHYSIQUE DES POLYMÈRES

*Serge Étienne  
Laurent David*

DUNOD

# Table des matières

<b>CHAPITRE 1 • INTRODUCTION AUX MATÉRIAUX POLYMÈRES.</b>	
<b>NOTION DE MACROMOLÉCULE</b>	1
1.1 Introduction	1
1.2 Structure chimique et cohésion des macromolécules	3
1.3 Isomérie : configurations et conformations	13
1.4 Masse molaire et dimensions caractéristiques des macromolécules	18
1.5 Les domaines de température spécifiques	26
1.6 Classifications des matériaux polymères	26
1.7 Des matériaux naturels qui peuvent être considérés comme des polymères particuliers	30
1.8 Résumé et conclusion	31
EXERCICES	31
BIBLIOGRAPHIE	32
<b>CHAPITRE 2 • COHÉSION À L'ÉTAT SOLIDE ET MODULES ÉLASTIQUES DES POLYMÈRES     À L'ÉTAT VITREUX ET À L'ÉTAT CRISTALLIN</b>	35
2.1 Introduction	35
2.2 Nature des forces et potentiel d'interaction	36
2.3 Systèmes isotropes : application aux polymères vitreux	38
2.4 Système anisotrope : application au cas d'un monocristal parfait de polymère	42
2.5 Rôle des paramètres structuraux	48

2.6	Effet de la température	48
2.7	Résumé et conclusions	50
	EXERCICES	50
	BIBLIOGRAPHIE	51
	ANNEXES	53
<b>CHAPITRE 3 • MODULES D'ÉLASTICITÉ À L'ÉTAT ÉLASTOMÈRE : THÉORIES STATISTIQUE ET MOLÉCULAIRE DE L'ÉLASTICITÉ ENTROPIQUE</b>		57
3.1	Introduction	57
3.2	Aspect thermodynamique et équations d'état	57
3.3	Aspect moléculaire ou théorie statistique élémentaire pour un réseau idéal	61
3.4	Discussion	68
3.5	Comportement non idéal et approche phénoménologique : équation de Mooney-Rivlin	76
3.6	Cristallisation induite par déformation	76
3.7	Matériaux caoutchoucs : aspect historique du développement des élastomères	77
3.8	Résumé et conclusion	78
	EXERCICES	78
	BIBLIOGRAPHIE	83
	ANNEXES	85
<b>CHAPITRE 4 • LA TRANSITION VITREUSE</b>		87
4.1	Introduction	87
4.2	Considérations générales sur l'état vitreux et la transition vitreuse	87
4.3	Nature de la transition vitreuse et aspects expérimentaux essentiels	92
4.4	Description thermodynamique : paradoxe de Kauzmann et l'entropie excédentaire du verre	97
4.5	Approches théoriques classiques de la transition vitreuse	99
4.6	Rôle des paramètres structuraux	108
4.7	Moyens expérimentaux pour observer la transition vitreuse	119
4.8	Résumé et conclusion	122
	EXERCICES	123
	BIBLIOGRAPHIE	124

CHAPITRE 5 • <b>VISCOÉLASTICITÉ LINÉAIRE</b>	127
5.1 Introduction	127
5.2 Considérations générales	128
5.3 Interprétation microscopique de la viscoélasticité	129
5.4 Description phénoménologique et schémas équivalents	138
5.5 Fluage et relaxation de contrainte : fonctions complaisance et module	142
5.6 Principe de superposition de Boltzmann : réponse à une excitation quelconque	142
5.7 Spectres des temps caractéristiques	145
5.8 Régime sinusoïdal : modules et complaisances dynamiques dans le domaine fréquentiel	147
5.9 Fonctions et distributions particulières	151
5.10 Relations entre les fonctions de viscoélasticité	153
5.11 Techniques expérimentales	155
5.12 Un cas particulier de phénomène viscoélastique	162
5.13 Résumé et conclusion	163
EXERCICES	164
BIBLIOGRAPHIE	170
CHAPITRE 6 • <b>PHYSIQUE DES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS</b>	173
6.1 Introduction	173
6.2 Morphologie et dimensions caractéristiques	175
6.3 Rappels sur la cristallisation à partir de l'état liquide	180
6.4 Cristallisation des matériaux macromoléculaires	189
6.5 Fusion des polymères semi-cristallins	198
6.6 Détermination du taux de cristallinité. Techniques d'étude de la morphologie	200
6.7 Quelques propriétés observées par mesures dynamiques	205
6.8 Transcristallinité	208
6.9 Effet des fortes déformations et textures de déformation	209
6.10 Paramètres structuraux et facteurs déterminant la température de fusion	210
6.11 Résumé et conclusion	211
EXERCICES	211
BIBLIOGRAPHIE	211

<b>CHAPITRE 7 • PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES</b>	221
7.1 Introduction	221
7.2 Les diélectriques parfaits : considérations générales	223
7.3 La relaxation diélectrique	232
7.4 Les polymères comme milieux diélectriques	238
7.5 Quelques comportements spécifiques	244
7.6 Propriétés optiques des polymères	249
7.7 Méthodes de mesure des propriétés électriques	254
7.8 Méthodes de mesure des propriétés optiques	256
7.9 Résumé et conclusion	257
<b>EXERCICES</b>	257
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	259
<b>CHAPITRE 8 • DIFFRACTION, DIFFUSION ET ABSORPTION DE RAYONNEMENT PAR LES POLYMÈRES : APPLICATION À LA CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE</b>	263
8.1 Introduction	263
8.2 Spectroscopies d'absorption	264
8.3 Diffusion non élastique	271
8.4 Diffusion élastique de rayonnement	276
8.5 Résumé et conclusions	293
<b>EXERCICES</b>	293
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	294
<b>ANNEXES</b>	297
Quelques Constantes Physiques Fondamentales	298
Système d'unités SI	299
Liste des symboles	302
<b>INDEX</b>	309

SCIENCES SUP



Serge Étienne  
Laurent David

## INTRODUCTION À LA PHYSIQUE DES POLYMÈRES

Les polymères constituent une classe de matériaux aux propriétés particulières dues à la présence simultanée de liaisons faibles intermoléculaires et fortes intramoléculaires. Le cours présenté dans ce livre étudie les conséquences de cette diversité de liaisons sur les propriétés physiques (volume spécifique, chaleur spécifique, viscosité, conductibilité, indices de réfraction optique et comportement diélectrique, élasticité...), propriétés qui sont en général fortement fonction de la température. Beaucoup de phénomènes importants pour les polymères sont liés à la mobilité moléculaire, comme la viscoélasticité qui est étudiée de façon plus approfondie et en liaison avec la transition vitreuse.

Cet ouvrage aborde également la cristallisation des polymères et la spécificité des matériaux semi-cristallins. Les techniques de caractérisation basées sur l'interaction rayonnement-matière sont également étudiées. Il faut souligner la cohérence de l'ensemble du cours qui est présenté suivant une approche physique.

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants en 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycles de physique et chimie-physique ainsi qu'aux étudiants en mécanique, génie mécanique sciences et technologies industrielles. Il intéressera également les ingénieurs désirant approfondir leurs connaissances dans le domaine des polymères.

Les solutions des exercices et des informations complémentaires sont disponibles sur le site web des auteurs.

SERGE ÉTIENNE

est professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, enseignant à l'École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux et chercheur au Laboratoire de Physique des Matériaux de l'École Nationale Supérieure des Mines de Nancy.

LAURENT DAVID

est maître de conférences à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA).

MATHÉMATIQUES

PHYSIQUE

CHIMIE

SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

INFORMATIQUE

SCIENCES DE LA VIE

SCIENCES DE LA TERRE



ISBN 2 10 005835 5



<http://www.dunod.com>

