

**Patrick Combette, Isabelle Ernoult**

# Physique des polymères

## II. PROPRIÉTÉS



Polymères de synthèse dérivés du pétrole.

COLLECTION ENSEIGNEMENT DES SCIENCES

HERMANN  ÉDITEURS

## TOME II : PROPRIÉTÉS

<b>CHAPITRE VIII : ÉLASTICITÉ CAOUTCHOUTIQUE.....</b>	<b>219</b>
<b>1. Théorie moléculaire statistique de l'état caoutchoutique.....</b>	<b>219</b>
<b>1.1. Généralités : plateau caoutchoutique.....</b>	<b>219</b>
<b>1.2. Origine de la déformation élastique .....</b>	<b>222</b>
1.2.1 <i>Rappels sur les fonctions thermodynamiques.....</i>	<i>222</i>
1.2.2 <i>Thermodynamique et déformations élastiques .....</i>	<i>222</i>
1.2.3 <i>Origine de la déformation élastique .....</i>	<i>223</i>
<b>1.3. Inversion thermoélastique.....</b>	<b>226</b>
<b>1.4. Théorie statistique de la déformation des élastomères .....</b>	<b>228</b>
1.4.1 <i>Entropie de configuration d'une chaîne.....</i>	<i>228</i>
1.4.2 <i>Déformation du réseau macromoléculaire.....</i>	<i>230</i>
1.4.3 <i>Loi de comportement mécanique d'un élastomère .....</i>	<i>234</i>
<b>1.5. Conclusion .....</b>	<b>238</b>
<b>2. Élasticité aux grandes déformations .....</b>	<b>238</b>
<b>2.1. Définition généralisée de la déformation .....</b>	<b>239</b>
2.1.1 <i>Tenseur des déformations.....</i>	<i>239</i>
2.1.2 <i>Taux d'allongement ou rapport d'extension <math>\lambda</math>.....</i>	<i>241</i>
2.1.3 <i>Cas des caoutchoucs (grandes déformations).....</i>	<i>242</i>
<b>2.2. Les contraintes .....</b>	<b>242</b>
<b>2.3. Analogie de Rivlin.....</b>	<b>244</b>
2.3.1 <i>Application au calcul de la loi de comportement en traction         d'un élastomère .....</i>	<i>244</i>
2.3.2 <i>Forme asymptotique aux petites déformations .....</i>	<i>245</i>
2.3.3 <i>Conclusion.....</i>	<i>246</i>
<b>2.4. Loi « contrainte déformation » des caoutchoucs.....</b>	<b>246</b>
2.4.1 <i>Energie mécanique de déformation.....</i>	<i>246</i>
2.4.2 <i>Relation entre les contraintes et les déformations.....</i>	<i>248</i>
2.4.3 <i>Approche expérimentale.....</i>	<i>249</i>
2.4.4 <i>Modélisation du comportement mécanique d'un élastomère.....</i>	<i>252</i>

## CHAPITRE IX : ÉLASTICITÉ AUX PETITES DÉFORMATIONS..... 257

1.	Généralités.....	257
2.	Élasticité .....	259
2.1.	Hypothèses de base .....	259
2.2.	Les contraintes .....	259
2.3.	Les déformations.....	261
2.3.1	Tenseur des déformations.....	262
2.3.2	Signification physique .....	264
2.3.3	En conclusion .....	266
2.4.	Relation entre les contraintes et les déformations.....	267
2.4.1	Lois de comportement.....	267
2.4.2	Module de Young et coefficient de Poisson .....	268
2.4.3	Module de compression.....	270
2.4.4	Module de cisaillement $G$ (ou $\mu$ ).....	271
2.4.5	Conclusion.....	271
3.	Caractérisation mécanique .....	272
3.1.	Les types d'essais.....	272
3.2.	Courbes conventionnelles (ou nominales) et rationnelles (ou vraies) .....	273
3.2.1	Courbes conventionnelles ou nominales .....	273
3.2.2	Courbes rationnelles ou vraies.....	275
3.2.3	Mesure des déformations locales .....	277
4.	Élasticité et mouvements moléculaires .....	279
4.1.	Le module d'élasticité et la rigidité des matériaux .....	279
4.2.	Comportement élastique suivant la température.....	280
4.3.	L'élasticité à l'état vitreux : $T < T_{\alpha}$ ( $\cong T_g$ transition vitreuse).....	282
4.4.	La viscoélasticité au voisinage de $T_{\alpha}$ ( $\cong T_g$ transition vitreuse).....	283
4.5.	L'élasticité à l'état caoutchoutique ( $T > T_{\alpha} \cong T_g$ ).....	283
4.5.1	Les élastomères : $T > T_g$ .....	284
4.5.2	Les polymères thermodurcissables : $T > T_g$ (amorphe) .....	284
4.5.3	Les polymères thermoplastiques amorphes : $T > T_g$ .....	284
4.5.4	Les polymères thermoplastiques semi-cristallins : $T > T_g$ .....	285
4.6.	Cas particulier : les polymères orientés (fibres).....	286

## CHAPITRE X : LA VISCOÉLASTICITÉ LINÉAIRE..... 291

1.	Introduction .....	292
1.1.	Effet de la température .....	292
1.2.	Effet du temps .....	293
1.3.	Viscoélasticité linéaire .....	294
2.	Les grandeurs viscoélastiques.....	296
2.1.	Complaisance de fluage.....	296
2.2.	Module de relaxation.....	298
3.	Le principe de superposition de Boltzmann.....	300
3.1.	Énoncé du principe.....	300
3.2.	Essai de fluage.....	300
3.3.	Essai de relaxation.....	302
3.4.	Application : phénomène de recouvrance.....	302
3.5.	Relation entre le module de relaxation $G(t)$ et la complaisance $J(t)$ .....	303
4.	Modèles mécaniques analogiques.....	305
4.1.	Le Modèle de Maxwell.....	305
4.1.1.	Équation de base.....	305
4.1.2.	Le fluage (Maxwell).....	307
4.1.3.	La relaxation de la contrainte (Maxwell).....	307
4.2.	Le modèle de Kelvin-Voigt.....	308
4.2.1.	Equation de base.....	308
4.2.2.	Le fluage (Kelvin).....	308
4.2.3.	La relaxation de la contrainte (Kelvin).....	309
4.3.	Le modèle de Zener.....	309
4.3.1.	Équation de base.....	309
4.3.2.	La relaxation de la contrainte (Zener).....	310
4.3.3.	Le fluage (Zener).....	311
4.3.4.	Temps caractéristique $\tau_R$ , $\tau_F$ et temps de relaxation moléculaire $\tau_\alpha$ .....	312
4.4.	Modèles généralisés et spectre de relaxation.....	313
4.5.	Autres modèles.....	316
5.	Fluage viscoplastique.....	316
6.	Comportement dynamique.....	318
6.1.	Définition du module complexe : frottement intérieur.....	318
6.2.	Détermination expérimentale des modules complexes.....	320
6.3.	Oscillations libres : frottement intérieur.....	321
6.4.	Oscillations forcées.....	323
6.4.1.	Résultats expérimentaux.....	323
6.4.2.	Modèle de Zener et comportement dynamique.....	325
6.4.3.	Formes asymptotiques du modèle de Zener.....	326
6.5.	Modules temporels et dynamiques.....	327

<b>7.</b>	<b>Principe d'Équivalence « temps - température ».....</b>	<b>328</b>
7.1.	Rappels de résultats antérieurs .....	328
7.2.	Principe d'équivalence : temps - température.....	329
7.3.	Courbe maîtresse .....	330
7.4.	Relation de Williams, Landel et Ferry (W - L - F).....	333
	7.4.1 Aspect expérimental.....	333
	7.4.2 Considérations théoriques.....	333
<b>8.</b>	<b>L'état fluide et la fin de la viscoélasticité .....</b>	<b>335</b>
8.1.	Le modèle de Rouse .....	335
8.2.	Modèle de reptation.....	336

<b>CHAPITRE XII : LA RUPTURE .....</b>	<b>385</b>
<b>1. Généralités.....</b>	<b>385</b>
<b>2. La transition ductile-fragile .....</b>	<b>388</b>
2.1. Quelques exemples.....	388
2.2. La température de transition ductile fragile $T_d$ .....	389
2.3. Vitesse de déformation et transition ductile-fragile.....	392
2.4. Effet d'entaille sur la transition ductile-fragile.....	392
2.5. Transition vitreuse ( $T_g$ ) et transition ductile-fragile ( $T_d$ ).....	393
<b>3. Influence de la structure moléculaire sur la rupture.....</b>	<b>393</b>
3.1. Effet de la masse molaire et de la densité d'enchevêtrement .....	393
3.2. Effet de la mobilité des chaînes.....	395
3.3. Effet du taux de réticulation .....	395
3.4. Effet des groupements moléculaires latéraux.....	395
3.5. Effet des plastifiants .....	395
3.6. Effet de la cristallinité .....	395
<b>4. Résistance théorique à la rupture : clivage .....</b>	<b>395</b>
<b>5. Critères de rupture.....</b>	<b>398</b>
5.1. Amplification des contraintes au voisinage d'une fissure .....	399
5.2. La rupture fragile .....	401
5.2.1 <i>Approche énergétique.....</i>	401
5.2.2 <i>Approche par la mécanique de la rupture (en élasticité linéaire).....</i>	408
5.2.3 <i>Conclusion.....</i>	411
5.3. La rupture semi-fragile ou ductile.....	412
5.3.1 <i>Rupture des matériaux semi-fragiles à plasticité limitée.....</i>	412
5.3.2 <i>Rupture des matériaux ductiles à plasticité étendue .....</i>	414
<b>6. Durée de vie et propagation lente d'une fissure.....</b>	<b>416</b>
<b>7. Rupture par fatigue .....</b>	<b>418</b>
7.1. Courbes de Wöhler : seuil de fatigue .....	418
7.2. Loi de Paris.....	421
<b>8. Rupture de polymères particuliers.....</b>	<b>421</b>
8.1. Polymères orientés : fibres .....	421
8.2. Elastomères .....	422
8.2.1 <i>Rupture des élastomères par cisail des chaînons.....</i>	422
8.2.2 <i>Rupture des élastomères par formation de cavités.....</i>	423
8.3. Polymères chocs .....	424
8.4. Matériaux composites à renforts .....	426

CHAPITRE XIII : PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET DIFFUSION ..... 427

1.	Chaleur spécifique .....	427
2.	Coefficient de dilatation thermique .....	428
3.	Conductivité thermique .....	431
3.1.	Influence de la cristallinité .....	431
3.2.	Effet de la température .....	433
3.3.	Effet de l'orientation des chaînes.....	433
4.	Solubilité - diffusion - perméabilité.....	433
4.1.	Solubilité .....	433
4.2.	Diffusion .....	434
4.3.	Perméabilité .....	435

## CHAPITRE XIV : PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ..... 437

<b>1.</b>	<b>Origine de la polarisation électrique.....</b>	<b>438</b>
1.1.	La polarisation électronique .....	438
1.2.	La polarisation interfaciale .....	439
1.3.	Polarisation par déformation.....	439
1.4.	Polarisation d'orientation de groupements atomiques.....	439
<b>2.</b>	<b>La permittivité électrique et la constante diélectrique .....</b>	<b>441</b>
<b>3.</b>	<b>Pertes diélectriques.....</b>	<b>444</b>
3.1.	Origine et grandeurs caractéristiques.....	444
3.2.	Mise en évidence expérimentale .....	444
3.3.	Application : chauffage par micro-ondes .....	446
<b>4.</b>	<b>Rigidité diélectrique et tension de claquage .....</b>	<b>446</b>
4.1.	Le claquage électronique.....	446
4.2.	Le claquage électromécanique .....	447
4.3.	Le claquage thermique .....	447
<b>5.</b>	<b>Conductivité électrique .....</b>	<b>447</b>
5.1.	Généralités.....	447
5.1.1	Définition et ordres de grandeur.....	447
5.1.2	Cas des polymères .....	449
5.1.3	Cas particulier du graphite et du diamant .....	449
5.2.	Les polymères diélectriques (isolants).....	450
5.2.1	Cas des semi-conducteurs classiques .....	450
5.2.2	Les polymères .....	450
5.3.	Les polymères conducteurs .....	452
5.3.1	Les composites conducteurs .....	452
5.3.2	Polymères conducteurs ioniques .....	452
5.3.3	Les polymères conjugués conducteurs électroniques .....	453
<b>6.</b>	<b>Ferroélectricité et piézoélectricité .....</b>	<b>460</b>
<b>7.</b>	<b>Application des propriétés électriques.....</b>	<b>461</b>
7.1.	L'isolement dans l'industrie électrique et les condensateurs à film .....	461
7.2.	La triboélectricité.....	461
7.3.	Autres applications (Voir fin du chapitre XV).....	462
7.4.	Conclusions et perspectives.....	462

## CHAPITRE XV : PROPRIÉTÉS OPTIQUES ..... 465

1.	Ondes lumineuses .....	465
2.	Réfraction et réflexion.....	466
2.1.	Réfraction.....	466
2.2.	Polarisation électronique et indice de réfraction .....	468
2.3.	Réflexion et fibres optiques.....	470
	2.3.1 <i>Fibres optiques</i> .....	470
	2.3.2 <i>Coefficient de réflexion</i> .....	472
	2.3.3 <i>Brillance des craquelures</i> .....	472
3.	Dispersion – diffusion – absorption.....	473
3.1.	La dispersion .....	473
3.2.	La diffusion .....	473
3.3.	L'absorption .....	474
4.	Transparence – translucidité – opacité.....	475
4.1.	Description des phénomènes .....	475
4.2.	Mécanismes mis en jeu .....	476
4.3.	Conséquences .....	477
4.4.	Facteurs influençant la transparence.....	477
	4.4.1 <i>La cristallinité</i> .....	477
	4.4.2 <i>La présence de particules</i> .....	478
	4.4.3 <i>La présence de vide</i> .....	478
5.	Biréfringence et photoélasticité .....	478
5.1.	Transmission d'une lumière polarisée rectilignement.....	478
5.2.	Photoélasticité .....	481
5.3.	Croix de Malte .....	482
6.	Applications.....	484
6.1.	Les polymères électroluminescents .....	484
6.2.	Cellules photovoltaïques.....	484
6.3.	Mémoires optiques effaçables .....	484
6.4.	Autres applications .....	485

<b>CHAPITRE XVI : POLYMÈRES : QUEL AVENIR ? .....</b>	<b>487</b>
<b>1. Nature et polymère .....</b>	<b>487</b>
<b>2. L'homme et les polymères naturels.....</b>	<b>488</b>
<b>3. L'émergence des polymères de synthèse.....</b>	<b>488</b>
<b>4. Les polymères à forte valeur ajoutée .....</b>	<b>489</b>
<b>5. Polymères pour le futur, quelles applications ? .....</b>	<b>489</b>
<b>5.1. Polymères structuraux .....</b>	<b>490</b>
<b>5.2. Polymères passifs .....</b>	<b>490</b>
5.2.1 <i>Polymères à fonctions ophtalmiques .....</i>	<i>490</i>
5.2.2 <i>Polymères à fonctions optiques .....</i>	<i>491</i>
5.2.3 <i>Polymères à fonctions électriques .....</i>	<i>491</i>
5.2.4 <i>Polymères à fonctions électro-optiques passives :             cristaux liquides .....</i>	<i>491</i>
<b>5.3. Polymères actifs .....</b>	<b>492</b>
5.3.1 <i>Polymères électroluminescents.....</i>	<i>492</i>
5.3.2 <i>Polymères pour conversion photovoltaïque :             cellules photovoltaïques ou solaires.....</i>	<i>494</i>
5.3.3 <i>Les détecteurs piézoélectriques .....</i>	<i>494</i>
5.3.4 <i>Polymères à mémoire de forme .....</i>	<i>494</i>
5.3.5 <i>Capteurs chimiques .....</i>	<i>495</i>
5.3.6 <i>Piles à combustibles .....</i>	<i>496</i>
<b>5.4. Conclusion .....</b>	<b>497</b>
<b>6. Traitement et recyclage des déchets.....</b>	<b>497</b>