

Université Mohamed Boudiaf – M'SILA

Faculté de technologie

Département Génie mécanique



Module
Polymère

Cours destiné aux étudiants licence 3 en Génie mécanique option génie des matériaux

UE Fondamentale

Code : UEF 3.2.1

Crédits : 10

Coefficients : 5

Responsable : Dr. Mustapha HOCINE

Sommaire

Chapitre 1. Structure des polymères et leurs classifications

Historique.....	4
I.1. Définition du polymère.....	4
I.2. Grandeurs caractéristiques des polymères.....	5
I.3. Synthèses de polymères.....	6
I.3.1. La polyaddition.....	6
I.3.2. La polycondensation.....	7
I.4. La structure des polymères.....	7
I.4.1. La structure moléculaire.....	7
I.4.1.1. Liaison covalente.....	8
I.4.1.2. Liaisons faibles.....	8
a- Liaison de Van der Waals.....	8
b- Liaison hydrogène.....	9
I.4.2. La forme des polymères.....	9
a- Polymère linéaires.....	9
b- Polymère ramifiés	9
c- Polymère réticulés	9
I.5. Classification des polymères.....	10
I.5.1. Selon leur origine	10
- naturel	10
- artificiel (ou régénérés).....	10
- synthétique.....	10
I.5.2. Selon leur constitution.....	10
I.5.2.1. Les homopolymères.....	10
I.5.2.2. Les copolymères.....	10
I.5.3. Selon les propriétés thermiques.....	11
I.5.3.1. Polymère thermoplastique	11
I.5.3.2. Polymère thermodurcissable.....	12
I.5.3.3. Les élastomères	13
I.6. Polymères amorphes et polymères semi-cristallins.....	14
I.6.1. Les polymères amorphes.....	14
I.6.2. Les polymères semi-cristallins.....	14
I.7. Caractéristiques et usage des thermoplastiques (polymères d'addition).....	15

Chapitre 2. Propriétés mécaniques des polymères

II.1. Comportement thermique.....	18
II.2. La masse volumique.....	18
II.3. Comportement mécanique.....	19
II.4. Diagrammes Contraintes / Déformations.....	20

Chapitre 3. Mise en forme des matériaux plastique

III.1. Injection	21
III.2. Injection soufflage.....	21
III.3. Extrusion.....	22
III.4. Extrusion gonflage.....	22
III.5. Extrusion soufflage.....	23
III.6. Thermoformage.....	24

Chapitre 1. Structure des polymères et leurs classifications

Historique

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'Homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc.

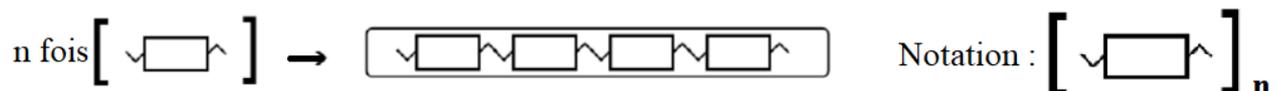
La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie au début du 19e siècle. Le terme « polymère » est utilisé pour la première fois en 1866 par Marcellin Berthelot. La vulcanisation du caoutchouc en 1844 et la production de la Bakélite en 1910 figurent parmi les premières applications industrielles. Mais il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger.

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré ensuite par la Seconde Guerre mondiale. Les États-Unis ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-Est. Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse.

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les travaux de Staudinger dans les années 1920 constituent la base de la science des polymères (Nobel en 1953) ou macromolécules. Flory énoncera plus tard les principes fondamentaux sur les polymères (Nobel 1974).

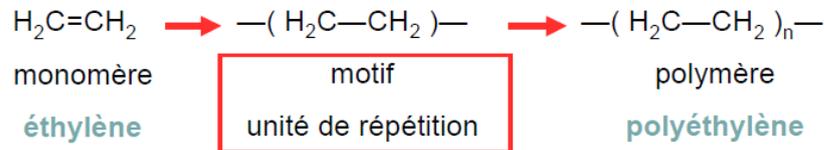
I.1. Définition du polymère

Les polymères, sont des **matériaux organiques (ou inorganique)** composés de **macromolécules** (molécules géantes). Ces macromolécules sont formées par exemple de la **répétition** d'un même **motif ou unité monomère** n fois tout au long de la molécule



Exemple

Le polyéthylène (PE), est obtenu à partir du monomère éthène (appelé autrefois éthylène, d'où le nom du polymère) :



--CH₂-CH₂-- est le motif, encore appelé unité de répétition.

n= degré de polymérisation (d'ordre de grandeur de quelques dizaines jusqu'à 10⁷)

I.2. Grandeurs caractéristiques des polymères

La synthèse des polymères aboutit le plus souvent à une distribution de chaînes de longueurs différentes, on ne peut parler de masse molaire mais bien de masses molaires moyennes. Elles s'expriment en g·mol⁻¹.

Soit :

i : le degré de polymérisation ;

M_i : la masse molaire des chaînes de degré de polymérisation i ;

m_i : la masse de chaînes de degré de polymérisation i ;

N_i : le nombre de chaînes de masse molaire M_i ;

On distingue deux masses molaires moyennes, décrites ci-dessous.

Masse molaire moyenne en nombre M_n

Il s'agit de la moyenne des masses molaires pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur. Cela correspond à la masse molaire d'une chaîne de longueur moyenne.

$$\bar{M}_n = \frac{\text{masse totale des chaînes}}{\text{nombre total des chaînes}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i}$$

Masse molaire moyenne en masse M_w

Il s'agit de la moyenne des masses molaires pondérée par la masse de chaînes de chaque longueur.

Avec m = N.M

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i m_i \times M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i \times M_i^2}{\sum_i N_i \times M_i}$$

Le degré de polymérisation :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse d'unité ou de motif}} = \frac{\bar{M}_n}{m}$$

Indice de polymolécularité (Dispersité) :

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \geq 1$$

Si $I_p=1$; toutes les chaînes ont la même longueur et l'on parle alors d'échantillon **isomoléculaire**. Dans le cas contraire, on parle de polymère **polymoléculaire**

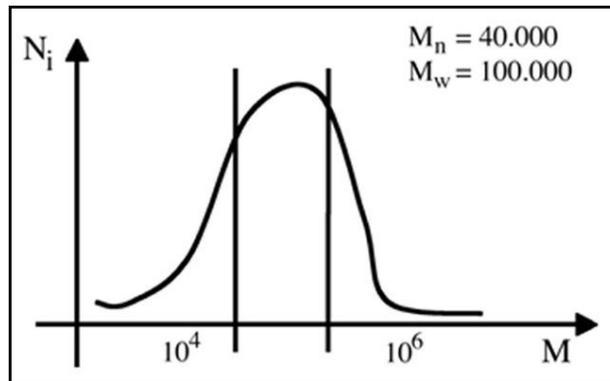


Figure 1. Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé

I.3. Synthèses de polymères

La synthèse de polymère met en jeu des réactions de **polymérisation** qui consistent à associer des **motifs de répétition** par des **liaisons covalentes**.

On distingue :

- La polyaddition
- La polycondensation

I.3.1. La polyaddition

La polyaddition est l'addition en chaîne d'un grand nombre de monomères.

Lors de cette réaction, il y a ouverture des doubles liaisons $C = C$ et formation de liaisons covalentes $C-C$



n s'appelle l'indice (degré) de polymérisation.

Le polymère formé par **polyaddition** répète le **motif** du monomère (entre crochet) **sans perte ou gain d'atomes**.

- Exemple le plus simple : **polyéthylène**



- **Le polychlorure de vinyle ou PVC**

Il est obtenu par polyaddition du chlorure de vinyle (ou chloroéthylène)



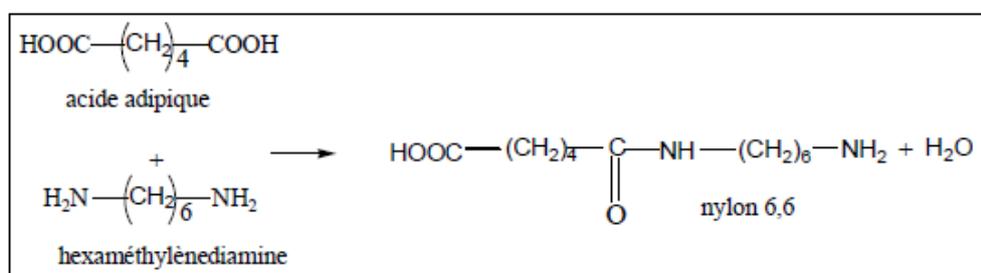
I.3.2. La polycondensation

La polycondensation est une polymérisation par étapes avec élimination de petites molécules telles que H₂O, HCl, NH₃, CH₃OH,

Synthèse d'un polyester



Synthèse d'un polyamides (ou nylons)



I.4. La structure des polymères

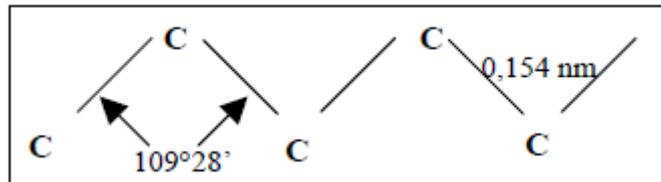
I.4.1. La structure moléculaire

La liaison covalente est à la base de la notion de polymère :

* C'est une liaison forte, avec une énergie de liaison de 100 à 450 kJ/mol (348 kJ/mol pour C-C). Une conséquence importante est qu'un polymère possède intrinsèquement un module d'élasticité élevé dans la direction de la chaîne macromoléculaire.

* C'est une liaison dirigée. Outre une distance de liaison (distance entre atomes liés), il existe un angle de liaison. Par exemple, pour une chaîne carbonée :

* L'angle de liaison est fixé, mais il existe des possibilités de rotations autour des segments de liaison. Ces rotations sont à la base de la notion de conformation.

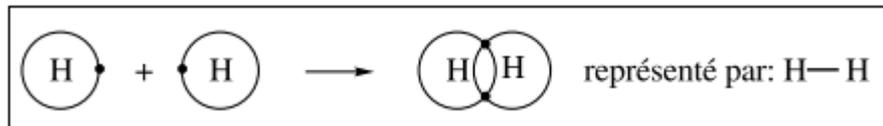


I.4.1.1. Liaison

covalente

Cette liaison se caractérise par la mise en commun d'électrons afin de saturer les couches électroniques externes de chacun des atomes de la molécule.

Cette liaison permet par exemple d'expliquer l'association de deux atomes d'hydrogène pour former la molécule de dihydrogène. La liaison covalente est également une liaison forte puisqu'elle permet de saturer la couche électronique externe des atomes.



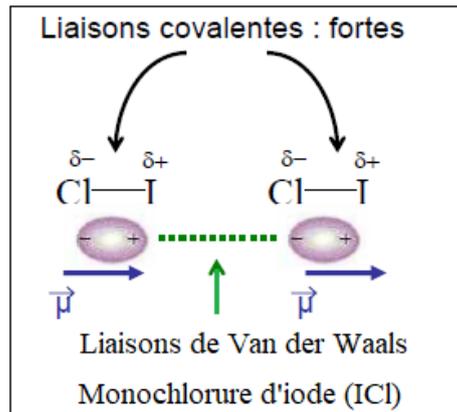
I.4.1.2. Liaisons faibles

Les liaisons fortes ne permettent pas d'expliquer la formation de matériaux tels que la glace, les polymères. Il faut rappeler que dans la plupart des matériaux à liaison covalente le barycentre des charges positives n'est pas confondu avec celui des charges négatives. Il s'ensuit la formation d'un dipôle électrique.

a- Liaison de Van der Waals

C'est l'attraction entre ces dipôles qui en est responsable.

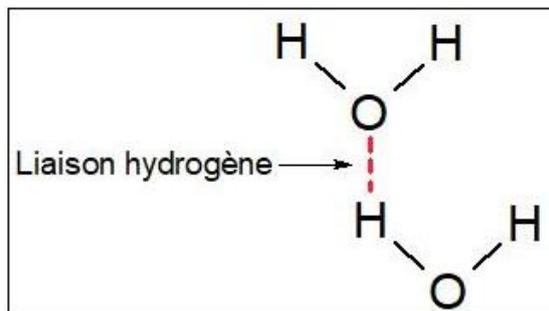
Une simple augmentation de la température (agitation thermique) suffit à rompre ces liaisons (c'est le cas de l'azote liquide). On la trouve aussi dans les polymères organiques, la cristallisation des gaz rares à très basse température, entre les feuillets silicatés des argiles et entre les feuillets de graphite



b- Liaison hydrogène

Dans le cas de la glace on la dénomme liaison hydrogène car c'est l'atome d'hydrogène qui est en cause. Ces liaisons se caractérisent par la température de fusion basse (glace, polymères).

On la retrouve dans l'eau, la glace, les sels hydratés, les polymères organiques (acides...) et inorganiques (notamment les liants hydrauliques tels que les ciments).



I.4.2. La forme des polymères

a- Polymère linéaires

Les motifs s'enchaînent selon un axe local unique (la chaîne peut être souple, comme un fil qui se tortille, ou comme un spaghetti).

b- Polymère ramifiés

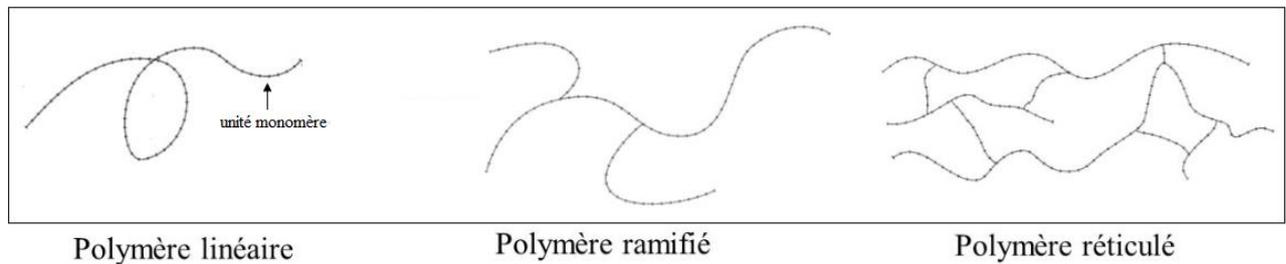
Les motifs s'enchaînent selon un axe local plus ou moins défini, avec existence de ramifications relativement courtes (comme certaines algues du type varech). Les ramifications n'entraînent pas de liaisons entre chaînes.

Ces deux structures (linéaire et ramifiés) conduisent à des polymères *thermoplastiques*, c'est-à-dire dont la fluidité augmente avec la température.

c- Polymère réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation qui conduit à la formation d'un réseau. (Comme dans un filet de pêche).

Cette structure conduit à des polymères thermodurcissables, c'est-à-dire dont la fluidité diminue avec la température, jusqu'à les rendre durs et cassants.



I.5. Classification des polymères

Il existe plusieurs manières de classer les polymères selon les propriétés retenues pour les caractériser, nous indiquons ci-après les classifications les plus courantes.

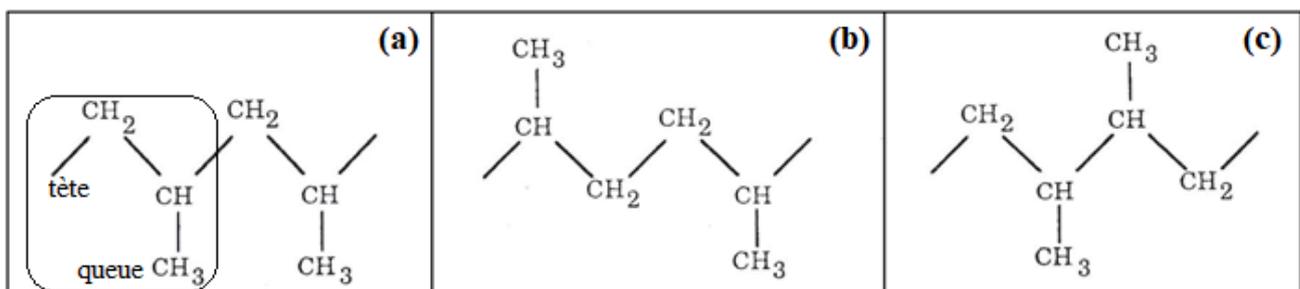
I.5.1. Selon leur origine

- **naturel** : (exemples : ADN, Cellulose [Ce biopolymère est le principal constituant de la paroi des cellules végétales, y compris du bois], Amidon [est un glucide (sucre) complexe].
- **artificiel (ou régénérés)** : obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (exemples : Acétate de cellulose [Fabriquée à partir de la cellulose du bois ou du coton. **Usage** : Filtres de cigarette, Vernis], méthylcellulose [Fabriquée à partir de la cellulose du bois. **Usage** : est un additif alimentaire E461], galalithe [élaboré à partir du lait. Usage : boutons, bijoux, stylos].
- **synthétique** : préparé par polymérisation de molécules monomères (exemples : polystyrène).

I.5.2. Selon leur constitution

I.5.2.1. Les homopolymères

Ce sont des polymères composés d'un seul type d'unité répétitive. Dans un homopolymère comme le polypropylène ($-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-$)_n, l'enchaînement des unités constitutives peut se faire, localement, de différentes façons (Figure 2) : les enchaînements tête à queue assurent la

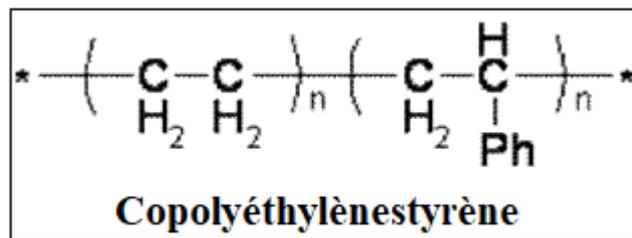


régularité de la chaîne. A l'opposé, les séquences tête à tête ou queue à queue sont des défauts dans la chaîne.

Figure 2. Enchaînement des unités constitutives dans un polypropylène homopolymère : (a) tête à queue ; (b) tête à tête ; (c) queue à queue

I.5.2.2. Les copolymères

Ce sont des polymères composés d'au moins deux types d'unités répétitives. Les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères

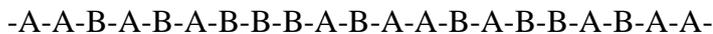


Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

a- Le mode alterné : Quand les deux monomères alternent sur la chaîne.



b- Le mode statistique : Quand les deux monomères se suivent dans n'importe quel ordre.

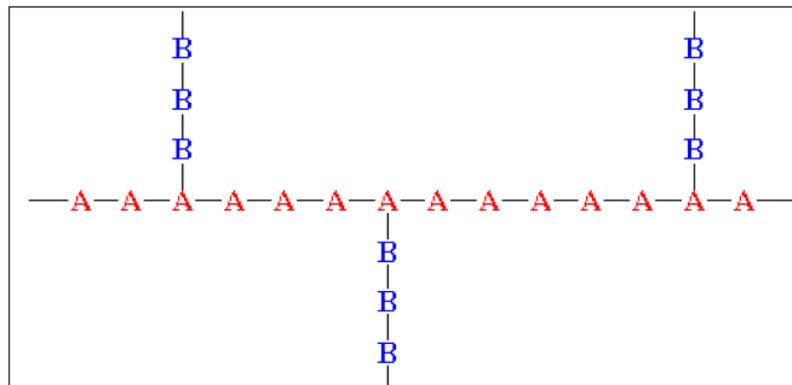


c- Le mode a bloc : les monomères identiques sont groupés. Un copolymère bloc peut être considéré comme deux homopolymères réunis par leurs extrémités :



d- le mode greffé : Quand les chaînes de polymère B sont greffées sur une chaîne de polymère A,

EX : copolymère styrène butadiène



I.5.3. Selon les propriétés thermiques

Il existe un grand nombre de plastiques aux propriétés différentes, on les classe en trois grandes catégories: les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

I.5.3.1. Polymère thermoplastique

Il devient malléable quand il est chauffé (Comme dans les verres et les métaux), ce qui permet leur mise en œuvre et les recycler. Il est constitué de chaînes **linéaires ou ramifiées** à liaisons covalentes

La transformation est réversible et renouvelable un grand nombre de fois. Cependant ils ne sont pas biodégradables et ont une « durée de vie » de plusieurs centaines d'années. Ce sont les matières plastiques les plus utilisées (notamment PE et le PVC).

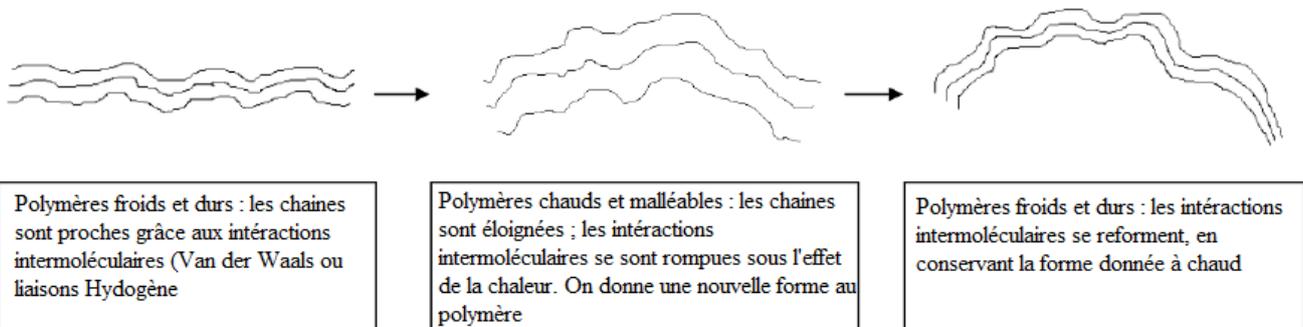
Exemple

Polyéthylène (PE) : Translucide, inerte, facile à manier, résistant au froid. (Sacs, films (*comme rouleau de cellophane*), sachets, bouteilles, flacons, bacs ustensiles ménagers, boîtes de conservation).

Polycarbonate (PC) : Excellentes propriétés mécaniques, bonne résistance thermique jusqu'à 120°C. (casques de moto, boucliers de police, CD et DVD, vitres pare-balle, phares, feux arrière et clignotants d'automobile, matériel médical et prothèses, biberons incassables, profilés de toiture, vitres de cabine téléphonique)

Polystyrène (PS) : Dur et cassant (meublement, emballages, jouets, verres plastiques, pots de yaourt)

Polychlorure de vinyle (PCV) : Rigide ou souple selon les ingrédients qu'on lui incorpore.
PVC rigide : aspect lisse et dur. (Dans l'industrie de l'ameublement, bâtiment, pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau, emballage alimentaire ... PVC rigide : utilisé pour les tuyaux de canalisation. PVC souple: recouvre certains manches de pinces).



I.5.3.2. Polymère thermodurcissable

Ils durcissent à chaud et/ou par ajout d'un durcisseur en faible proportion (colles ou des peintures). Ce durcissement est en général irréversible qui les rendent non recyclables. Les polymères thermodurcissables sont **réticulés** : les réticulations (liaisons covalentes) sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues.

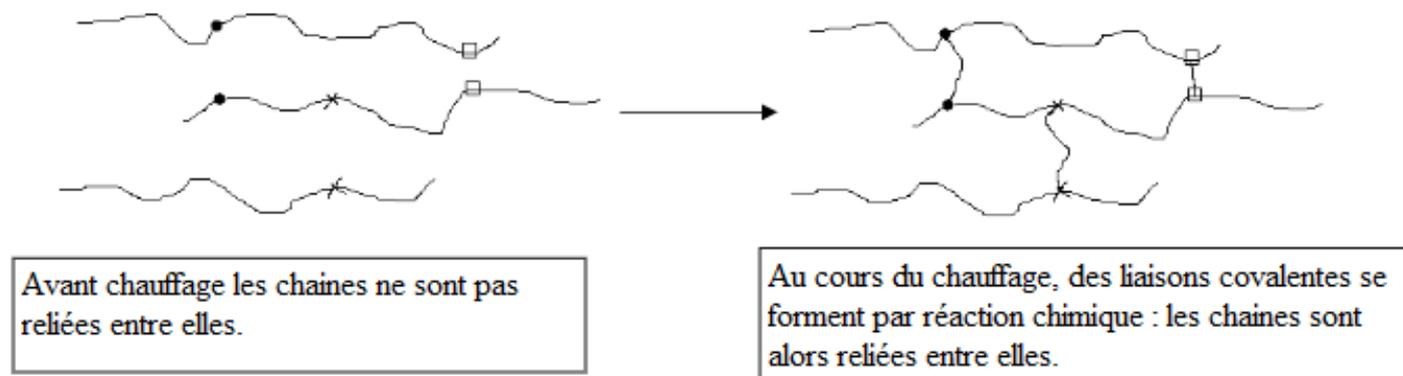
Exemple

Polyuréthanes (PUR) : Grande diversité de dureté et textures en fonction des associations chimiques de différents monomères (Matelas, sièges de voiture, tableaux de bord, roues de patins à roulettes, chaussures de ski)

Polyesters insaturés : Prix peu élevé, durcissement assez rapide (coques et cabines de bateaux, piscines, carrosseries d'automobiles, Textiles (Dacron, Tergal, Térylène...))

Phénoplastes (PF) : Bonne résistance aux produits chimiques et à la chaleur et électriquement isolantes (téléphones, postes de radio, pour fabriquer les poignées de casserole, de fer à repasser.

Aminoplastes (MF) : Dureté et rigidité exceptionnelles, peu sensibles à l'hydrolyse et à la lumière, résistance à l'abrasion, bonne tenue aux solvants, difficilement inflammables. Peuvent être produits en teintes claires. (Mobilier de cuisine, matériel électrique (interrupteurs, prises de courant

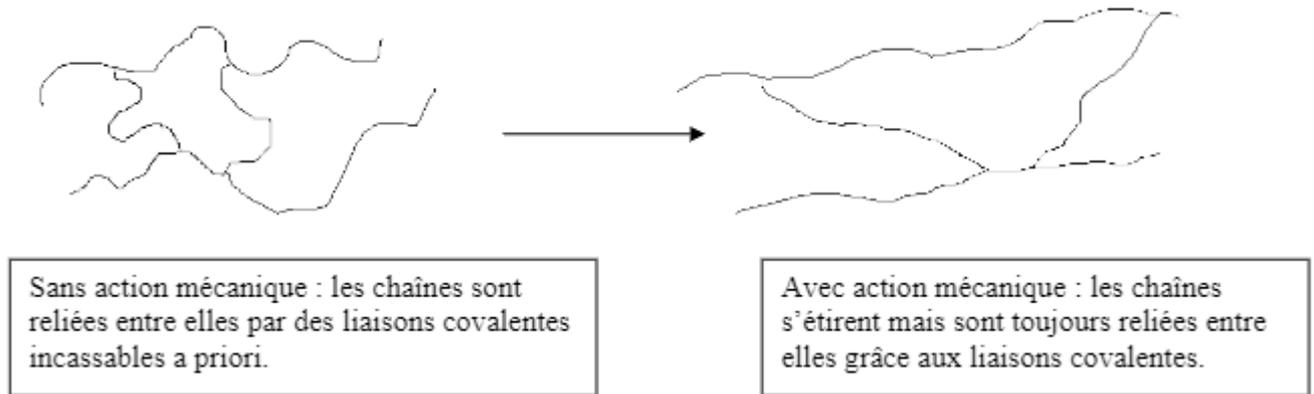


I.5.3.3. Les élastomères

Un élastomère est un polymère présentant des propriétés « élastiques », obtenues après réticulation (faiblement réticulés). Il supporte de très grandes déformations avant rupture. Les matériaux élastomères sont souvent à base de caoutchouc naturel (*Issu du latex d'Hévéas (arbre d'Amazonie)*) et de caoutchouc synthétique (Le néoprène (1930) fut le premier caoutchouc de synthèse.).

Les élastomères présentent des caractéristiques bien spécifiques : grande élasticité, bonne étanchéité, fort pouvoir amortissant.

Applications : pneumatiques, courroies, tapis, tuyaux, amortisseurs, joints d'étanchéité, revêtements divers, pièces mécaniques, chaussures.



I.6. Polymères amorphes et polymères semi-cristallins

I.6.1. Les polymères amorphes

- Chaînes complètement désordonnées
- Structure qui se rapproche d'un liquide
- Pas de température de fusion précise mais phase de ramollissement
- Les plastiques obtenus sont généralement **transparents**.

I.6.2. Les polymères semi-cristallins

- petits domaines organisés dans une matrice amorphe
- Les plastiques obtenus sont alors généralement **opaques**.

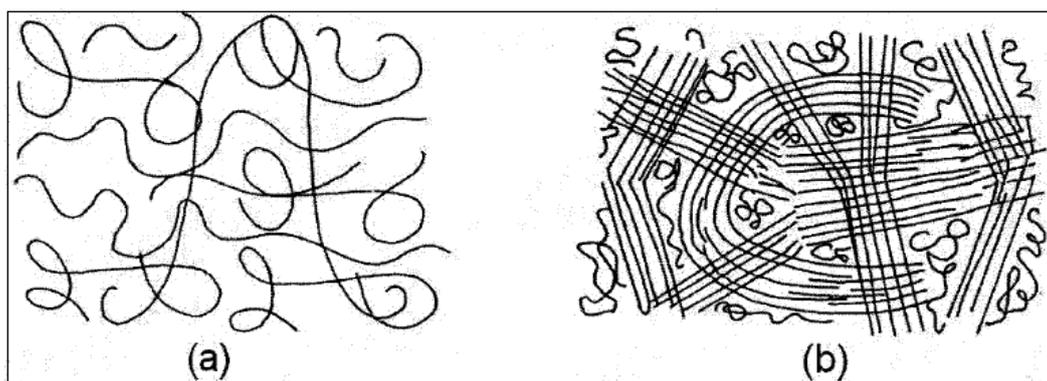


Figure. Schémas d'arrangements moléculaires des polymères. (a) amorphes, (b) semi-cristallins

I.7. Caractéristiques et usage des thermoplastiques (polymères d'addition)

1- Polyéthylène (PE)

Caractéristiques : Translucide, inerte, facile à manier, résistant au froid. On distingue deux familles:

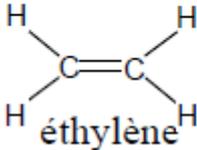
-le PEBD (polyéthylène basse densité) bonne résistance chimique, olfactivement, gustativement et chimiquement neutre, facilement transformé et soudé.

- le PEHD (polyéthylène haute densité)

Usages : Utilisé dans la moitié des emballages plastiques et dans les domaines les plus divers.

PEBD : produits souples : sacs, films, sachets, bidons, récipients et bouteilles souples (sauces, shampoing, crèmes ...)

PEHD : objets rigides (bouteilles, flacons, bacs poubelles, tuyaux, jouets, ustensiles ménagers, boîtes de conservation, sacs plastiques)

Monomère M	Polymère P	nom
 <p>éthylène</p>	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	Polyéthylène PE

2- Polypropylène (PP)

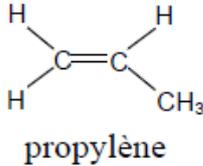
Caractéristiques : Très facile à colorer. N'absorbe pas l'eau. Aspect brillant et résistant à la température

(160°C). Difficile à recycler surtout s'il est imprimé

Usages : Pièces moulées d'équipements automobiles (parechocs, tableaux de bord, ...), mobilier de jardin,

Film d'emballage, bouteilles rigides, boîtes alimentaires résistantes à la température du lave-vaisselle.

Fibres de tapis, moquettes, cordes, ficelles

Monomère M	Polymère P	nom
 <p>propylène</p>	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	Polypropylène PP

3- Polystyrène (PS)

Caractéristiques : Dur et cassant. Trois types:

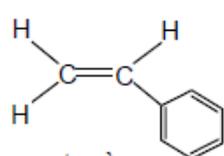
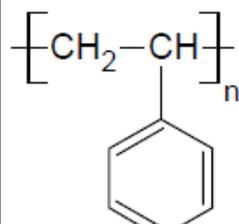
- polystyrène "cristal" transparent
- polystyrène "choc" (HIPS) ; acrylonitrile butadiène styrène ABS)
- polystyrène expansé (PSE), inflammable et combustible

Usages : Usages variés : mobilier, emballages, jouets, verres plastiques, pots de yaourt, ...

- "cristal": nombreux types de boîtes, boîtiers CD...

- ABS : produits rigides, légers et moulés (bacs à douche...)

- PSE : emballage « anti chocs », isolant thermique

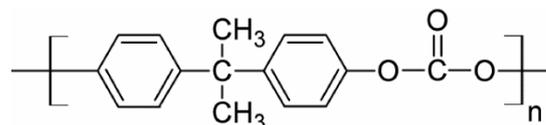
Monomère M	Polymère P	nom
 <p>styrene</p>		Polystyrène PS

4- Polycarbonate (PC)

Caractéristiques : Excellentes propriétés mécaniques, bonne résistance thermique jusqu'à 120°C, très transparent, physiologiquement neutre Mauvaise résistance aux contacts prolongés avec l'eau, aux agents chimiques et aux rayons ultraviolets.

Usages : casques de moto, boucliers de police, CD et DVD, vitres pare-balle, phares, feux arrière et clignotants d'automobile, matériel médical et prothèses, biberons incassables, profilés de toiture, vitres de cabine téléphonique...

Polycarbonate : $-\text{[CO-O-}p\text{Ph-C(CH}_3\text{)}_2\text{-}p\text{Ph-O]}$ $p\text{Ph}$ (Polypropylène homo)



5- Polychlorure de vinyle (PCV)

Caractéristiques : Rigide ou souple selon les ingrédients qu'on lui incorpore. PVC rigide : aspect lisse et dur

Usages : Dans l'industrie de l'ameublement, bâtiment, le génie civil et dans l'alimentaire : pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau, emballage alimentaire ...

PVC rigide : utilisé pour les tuyaux de canalisation.

PVC souple: recouvre certains manches de pinces...

Monomère M	Polymère P	nom
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{array}$ <p>chlorure de vinyle</p>	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	Polychlorure de vinyle PVC

6- Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Caractéristiques : Transparent, même avec une très grande épaisseur (jusqu'à 33 cm d'épaisseur); à la différence du verre l'ajout de PMMA dissout permet aux huiles lubrifiantes et fluides hydrauliques de conserver leur liquidité au froid (jusqu'à -100°C !)

Usages : Nom commercial *Plexiglas, Lucite, Altuglas*, Utilisé pour remplacer le verre pour des vitres incassables, les surfaces des baignoires et des éviers, pour les vitres de grands aquariums résistantes à la pression de l'eau... feux arrière et clignotants, hublots d'avion, fibres optiques, enseignes lumineuses...

Monomère M	Polymère P	nom
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Métacrylate de méthyle</p>	$\left[\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (Plexiglas®)

Figure III.6. Le procédé thermoformage