

Université Med BOUDIAF de M'sile
Faculté des Sciences
Département de Chimie
Matière : Chimie des Polymères
Code : UEM2

COURS N° 4

Objectif :

Le but principal de ces cours est de fournir à l'étudiant les bases théoriques et expérimentales de la chimie des polymères et qui consiste à l'utilisation des réactions chimiques pour la préparation des polymères. Pour cela il est nécessaire de connaître quelques notions sur les macromolécules, les différentes origines des polymères, ainsi que leurs structures. Les techniques de polymérisations, de caractérisations et le comportement mécanique à l'état solide des polymères constituent également une base solide permettant à l'étudiant de se familiariser au mieux avec ce genre de cours.

Contenu du cours :

Rhéologie des polymères.

Différents états physiques des polymère (Amorphes, cristallins, Semi cristallins et cristaux liquides).

Transition vitreuse.

Propriétés mécaniques à l'état solide (tests mécaniques et comportement).

Rhéologie des polymères

La rhéologie des polymères est l'étude du comportement mécanique et la déformabilité des polymères sous l'effet de contraintes ou de forces. Cela inclut leur réponse à des forces de cisaillement, de compression, de tension et d'autres sollicitations mécaniques. Cette branche de la science des matériaux est essentielle pour comprendre et manipuler les propriétés mécaniques des polymères, ce qui a des implications importantes dans des domaines tels que la fabrication, la conception de matériaux et les applications industrielles.

Pour cela il ya lieu de connaître :

1. Les déformations et les contraintes :

- Tension, compression et cisaillement.
- Loi de Hooke : Relation entre la contrainte et la déformation élastique.
- Comportement visqueux et élastique.

2. Les courbes de Contrainte-Déformation :

- Les courbes de tension-déformation.
- Limite d'élasticité, seuil d'écoulement et point de rupture.

3. La viscosité et Élasticité :

- Les polymères peuvent présenter des comportements viscoélastiques, combinant des caractéristiques visqueuses et élastiques.
- La viscosité mesure la résistance à l'écoulement d'un matériau.

4. L'étude de la détente :

- La déformation d'un polymère sous contrainte constante au fil du temps.
- Le module de relaxation et la courbe de relaxation.

5. La rhéométrie :

- Les appareils et les techniques utilisés pour mesurer les propriétés rhéologiques.
- Les essais en cisaillement, les essais de compression et d'autres essais mécaniques.

6. Les modèles rhéologiques :

- Modèles de comportement viscoélastique.
- Modèles de Maxwell, de Kelvin-Voigt, de Burgers et autres.

7. Le fluage :

- La déformation sous une contrainte constante au fil du temps.
- La viscosité de fluage et la courbe de fluage.

8. La rhéologie non linéaire :

- Comportement non linéaire des polymères sous des contraintes élevées.

9. L'effets de la température et de la fréquence :

- Comment la température et la fréquence influencent les propriétés rhéologiques.

10. Les applications industrielles :

1. Les déformations et les contraintes

Les déformations et les contraintes des polymères sont des concepts clés en rhéologie et en science des matériaux. Ils décrivent comment les polymères répondent aux forces et aux sollicitations mécaniques. Voici une explication plus détaillée de ces termes :

1.1 Déformations :

La déformation d'un matériau, y compris les polymères, se réfère au changement de sa forme ou de sa taille sous l'effet d'une force ou d'une contrainte. Il existe différents types de déformations :

- Déformation Élastique :

Lorsqu'une force est appliquée à un matériau, il se déforme temporairement et reprend sa forme d'origine une fois que la force est relâchée. Cette déformation est réversible et suit la loi de Hooke, où la déformation est proportionnelle à la force appliquée, Figure 20.

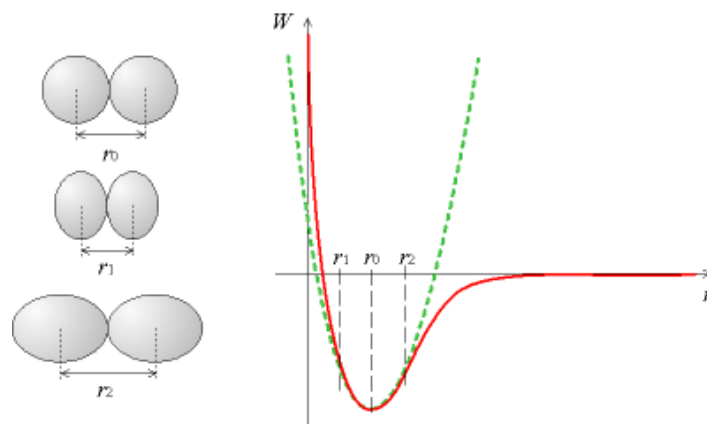


Figure 20 : Déformation élastique des polymères

- Déformation Plastique :

Au-delà d'une certaine limite, appelée limite d'élasticité, le matériau peut subir une déformation permanente même après que la force a été relâchée. Cela peut inclure des déformations plastiques, des déformations irréversibles, et éventuellement des ruptures, Figure 21.

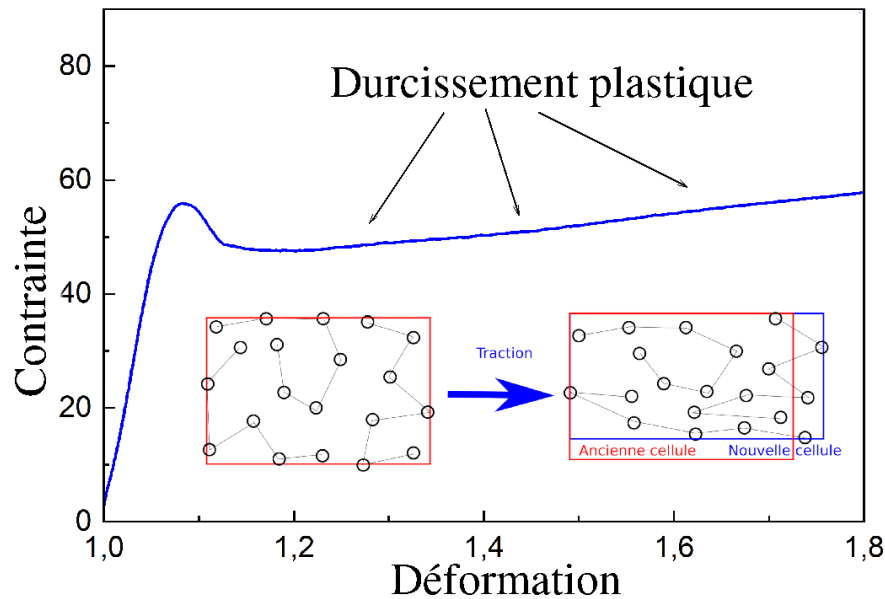


Figure 21 : Courbe de déformation plastique des polymères

1.2 Contraintes :

La contrainte est la force appliquée par unité de surface. Dans le contexte des polymères, la contrainte fait référence à la force exercée sur le matériau en réponse à une déformation. Il existe différents types de contraintes :

- Contrainte Normale :

C'est la force par unité de surface exercée perpendiculairement à la surface d'un matériau. Par exemple, la force exercée lorsqu'on presse un matériau de chaque côté.

- Contrainte de Cisaillement :

C'est la force par unité de surface exercée parallèlement à la surface d'un matériau. Par exemple, lorsque vous faites glisser vos mains dans des directions opposées sur un matériau, Figure 22.

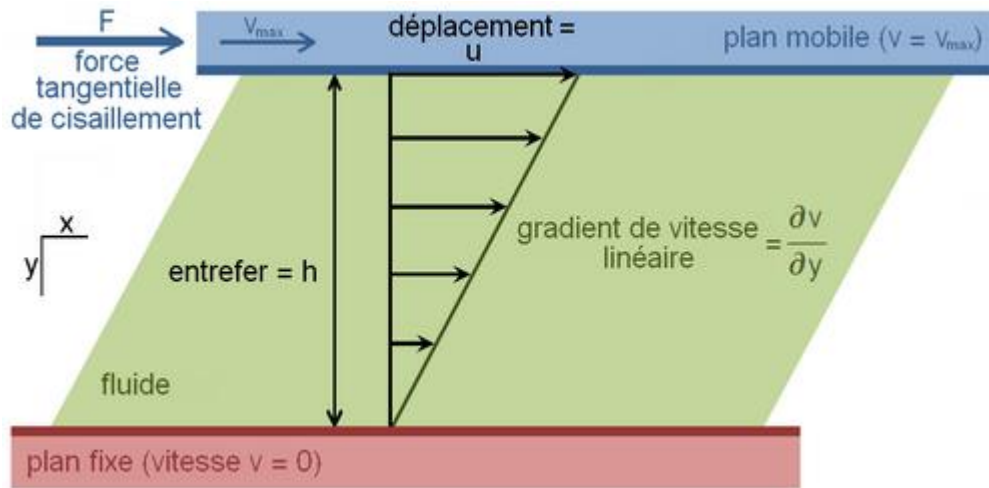


Figure 22 : Cisaillement d'un fluide en écoulement régime laminaire

2. Les courbes de Contrainte-Déformation :

La relation entre la contrainte et la déformation d'un matériau peut être illustrée par des courbes de contrainte-déformation. Ces courbes montrent comment la contrainte appliquée varie en fonction de la déformation subie par le matériau.

La forme de la courbe dépend des propriétés du matériau. Dans le cas des polymères, les courbes peuvent présenter des régions de comportement élastique et visqueux. Leur comportement viscoélastique signifie qu'ils peuvent exhiber à la fois des caractéristiques élastiques, où ils récupèrent leur forme, et visqueuses, où ils montrent une déformation permanente, Figure 23.

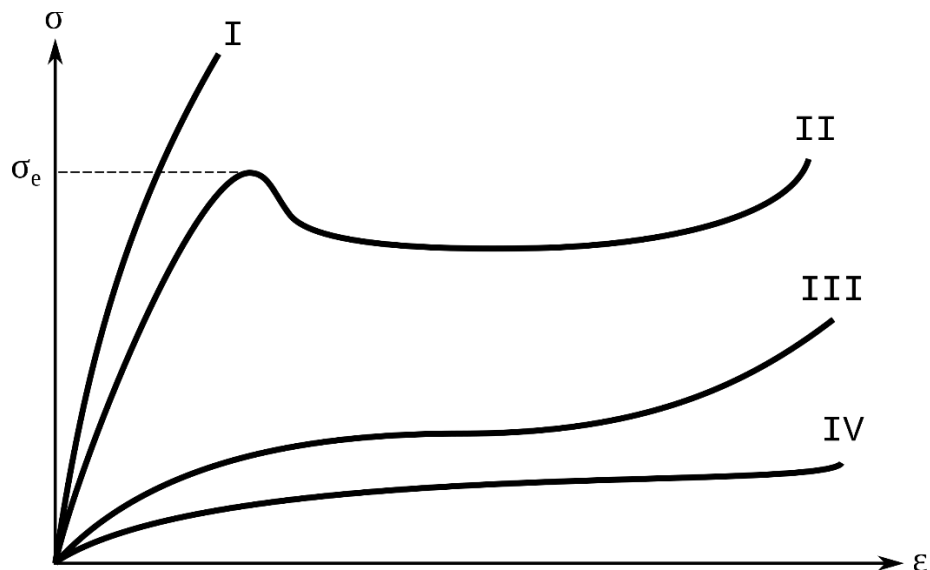


Figure 23 : Courbes contrainte-déformation, (I) : Fragile, (II), Viscoélastique avec seuil d'écoulement, (III) : Viscoélastique avec seuil d'écoulement, (IV) : Viscolélastique sans seuil viscoplastique

Comprendre les déformations et les contraintes des polymères est crucial pour la conception de produits, la modélisation des propriétés mécaniques et la sélection de matériaux appropriés pour différentes applications.

- **Courbes de Contrainte-Déformation des polymères**

Les courbes de contrainte-déformation des polymères illustrent la relation entre la contrainte appliquée et la déformation résultante d'un matériau polymère. Ces courbes sont essentielles pour comprendre le comportement mécanique des polymères et pour évaluer leurs propriétés viscoélastiques. Voici les principales caractéristiques de ces courbes :

1. **Région Élastique :**

Au début de la courbe, lorsque la contrainte est appliquée, le matériau se déforme proportionnellement à la force appliquée. Cette région suit la loi de Hooke, où la déformation est réversible lorsque la contrainte est retirée. La pente de cette partie de la courbe est liée au module d'élasticité du matériau.

2. **Point de Rupture (ou Point de Coulée) :**

Au-delà d'une certaine contrainte, le matériau commence à montrer des déformations plastiques permanentes. C'est le point où le matériau atteint sa limite d'élasticité et ne peut plus revenir à sa forme d'origine après le relâchement de la contrainte. La contrainte à ce point est généralement appelée contrainte de rupture.

3. **Région Plastique :**

Après le point de rupture, le matériau subit des déformations plastiques de plus en plus importantes avec l'augmentation de la contrainte. Dans cette région, la déformation n'est pas proportionnelle à la contrainte, et le matériau subit des changements permanents.

4. **Région de Fluctuation (Dilatance) :**

Dans certains cas, les polymères peuvent montrer une augmentation soudaine de la déformation sans augmentation significative de la contrainte, ce qui est appelé effet de dilatance. Cela peut être dû à des mécanismes spécifiques de déformation interne.

5. **Région de Fracture :**

Si la contrainte continue d'augmenter, le matériau finira par se fracturer. La contrainte maximale supportée par le matériau avant la rupture est appelée contrainte de rupture maximale.

Les courbes de contrainte-déformation peuvent varier en fonction de la composition chimique du polymère, de son état de polymérisation, de son traitement thermique, de sa structure et d'autres facteurs. Les polymères peuvent également présenter un comportement viscoélastique, ce qui signifie qu'ils exhibent à la fois des caractéristiques visqueuses et élastiques en réponse à des forces appliquées.

Ces courbes sont essentielles pour la conception et la sélection de matériaux polymères dans diverses applications, car elles fournissent des informations cruciales sur la résistance, la flexibilité et les limites de déformation des matériaux.

Viscosité et Élasticité des polymères

La viscosité et l'élasticité sont deux propriétés mécaniques importantes des polymères qui influencent leur comportement en réponse à des forces et des déformations. Comprendre ces propriétés est essentiel pour caractériser le comportement rhéologique des polymères.

Viscosité :

La viscosité d'un matériau mesure sa résistance à l'écoulement. Plus précisément, il s'agit de la mesure de la friction interne ou de la résistance au mouvement des molécules d'un matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte de cisaillement. Les polymères peuvent avoir une viscosité élevée, ce qui signifie qu'ils résistent à l'écoulement, ou une viscosité basse, ce qui les rend plus fluides.

Élasticité :

L'élasticité d'un matériau fait référence à sa capacité à reprendre sa forme d'origine après avoir été déformé sous l'effet d'une force. Les polymères peuvent avoir un comportement élastique, où ils reviennent à leur forme initiale une fois la force appliquée retirée, ou un comportement plastique, où ils subissent une déformation permanente.

Comportement Viscoélastique :

La plupart des polymères présentent un comportement viscoélastique, ce qui signifie qu'ils ont à la fois des propriétés élastiques et visqueuses. Cela signifie qu'ils peuvent se déformer temporairement sous l'effet d'une force (comme un comportement élastique) et montrer des déformations permanentes au fil du temps (comme un comportement visqueux).

Module d'Élasticité et Module de Viscosité :

Les propriétés élastiques et visqueuses des polymères sont souvent quantifiées à l'aide de deux paramètres importants : le module d'élasticité (ou module de Young) et le module de viscosité (ou viscosité dynamique).

- **Module d'Élasticité (E) :**

C'est une mesure de la rigidité du matériau et de sa capacité à résister à la déformation élastique. Un module d'élasticité élevé indique que le matériau est rigide et a une faible déformation sous l'effet d'une contrainte.

- **Module de Viscosité (η) :**

C'est une mesure de la résistance au mouvement interne du matériau en réponse à une contrainte de cisaillement. Un module de viscosité élevé indique une forte résistance à l'écoulement.

En résumé, la viscosité et l'élasticité sont des propriétés fondamentales qui déterminent comment les polymères répondent aux forces et aux déformations. Leur interaction donne lieu à un comportement viscoélastique complexe, qui a des implications importantes dans la conception de matériaux et dans diverses applications industrielles.

Étude de la Détente :

La déformation d'un polymère sous contrainte constante au fil du temps.

Le module de relaxation et la courbe de relaxation.

L'étude de la détente est une composante importante de la rhéologie des polymères qui vise à comprendre comment un matériau polymère se déforme et se relaxe lorsqu'il est soumis à une contrainte constante au fil du temps.

Ce processus est crucial pour évaluer le comportement viscoélastique des polymères, c'est-à-dire comment ils combinent les propriétés élastiques et visqueuses en réponse à des sollicitations mécaniques.

Voici comment fonctionne l'étude de la détente et les concepts associés :

Déformation sous Contrainte Constante :

Lorsque vous soumettez un polymère à une contrainte constante (une force appliquée par unité de surface), il commence à se déformer. Au début, la déformation peut être rapide et importante, mais avec le temps, le matériau subit une déformation de moins en moins prononcée. C'est ce qu'on appelle la détente.

Module de Relaxation :

Le module de relaxation est une mesure de la vitesse à laquelle un matériau se détend ou se relâche lorsqu'il est soumis à une contrainte constante. Plus précisément, il décrit comment le matériau perd progressivement sa capacité à résister à la déformation sous l'effet de la contrainte constante. En d'autres termes, il quantifie à quelle vitesse le matériau devient de plus en plus déformable au fil du temps.

Courbe de Relaxation :

La courbe de relaxation est un graphique qui montre comment le module de relaxation évolue dans le temps. Elle commence généralement avec un module élevé qui diminue progressivement jusqu'à atteindre un état de relaxation stable. La courbe de relaxation peut avoir différentes formes en fonction des propriétés du polymère et des conditions expérimentales.

Applications et Importance :

L'étude de la détente et de la relaxation est cruciale dans de nombreuses applications, notamment dans la conception de matériaux d'amortissement (par exemple, pour réduire les vibrations), dans l'analyse de polymères utilisés dans des environnements à température

variable, et dans la compréhension des propriétés mécaniques de matériaux viscoélastiques tels que les polymères naturels et synthétiques.

En somme, l'étude de la détente des polymères nous permet de mieux comprendre comment ils se comportent sous contrainte constante et comment ils évoluent dans le temps.

Cela a des implications importantes dans divers domaines allant de l'ingénierie des matériaux à la recherche biomédicale.

Rhéométrie :

Les appareils et les techniques utilisés pour mesurer les propriétés rhéologiques.

Les essais en cisaillement, les essais de compression et d'autres essais mécaniques.

La rhéométrie est la branche de la science qui étudie le comportement mécanique et déformable des matériaux, en particulier des fluides et des matériaux viscoélastiques, sous l'effet de forces ou de contraintes.

Les appareils et les techniques utilisés en rhéométrie sont conçus pour mesurer les propriétés rhéologiques des matériaux, telles que leur viscosité, leur élasticité, leur module de relaxation, etc. Voici plus d'informations sur la rhéométrie et les types d'essais réalisés :

Appareils et Techniques de Rhéométrie :

Les appareils de rhéométrie, appelés rhéomètres, sont utilisés pour appliquer des contraintes mécaniques contrôlées sur les échantillons de matériaux et pour mesurer leur réponse aux forces appliquées. Voici quelques-unes des techniques et des essais couramment réalisés en rhéométrie :

1. Essais de Cisaillement :

- Les essais de cisaillement sont parmi les plus courants en rhéométrie. Ils impliquent l'application d'une contrainte de cisaillement à un échantillon et la mesure de la déformation résultante.
- Le cisaillement est le mouvement d'une couche de matériau par rapport à une autre lorsque des forces sont appliquées en parallèle à ces couches.

2. Essais de Compression :

- Les essais de compression impliquent la compression d'un échantillon entre deux surfaces, généralement en mesurant la résistance à la compression et la déformation résultante.
- Ces essais sont importants pour comprendre comment les matériaux réagissent aux forces appliquées perpendiculairement à leur surface.

3. **Essais de Traction :**

- Les essais de traction impliquent l'application d'une force de traction à un échantillon pour mesurer sa résistance à la déformation par étirement.
- Ces essais sont couramment utilisés pour évaluer les propriétés élastiques et plastiques des matériaux.

4. **Essais de Flambage :**

- Les essais de flambage impliquent l'application d'une charge de compression axiale à un matériau pour déterminer sa capacité à résister à la déformation latérale.

5. **Essais de Relaxation :**

- Les essais de relaxation impliquent l'application d'une contrainte constante à un matériau, puis la mesure de la façon dont la contrainte diminue au fil du temps en raison de la relaxation viscoélastique.

6. **Essais Dynamiques :**

- Les essais dynamiques impliquent l'application de contraintes fluctuantes (souvent en fonction du temps) pour étudier comment un matériau réagit à des sollicitations variées.

Ces techniques de rhéométrie sont utilisées dans divers domaines, de la recherche fondamentale sur les matériaux à la conception de produits, en passant par le contrôle de qualité industriel et l'étude de la réponse des matériaux à différentes conditions environnementales.

Modèles Rhéologiques :

Modèles de comportement viscoélastique :

Modèles de Maxwell, de Kelvin-Voigt, de Burgers et autres.

Les modèles rhéologiques sont des représentations mathématiques qui tentent de décrire le comportement mécanique complexe des matériaux, en particulier leur comportement viscoélastique. Ces modèles sont utilisés pour prédire et simuler la réponse d'un matériau à des contraintes et des déformations spécifiques. Voici quelques modèles rhéologiques courants, y compris le modèle de Maxwell, le modèle de Kelvin-Voigt et le modèle de Burgers :

1. Modèle de Maxwell :

Le modèle de Maxwell est l'un des modèles les plus simples pour décrire le comportement viscoélastique. Il consiste en une combinaison en série d'un ressort (élément élastique) et d'un amortisseur (élément visqueux). Ce modèle est utilisé pour représenter les matériaux qui ont une réponse élastique à de faibles fréquences et une réponse visqueuse à des fréquences plus élevées.

2. Modèle de Kelvin-Voigt (ou modèle de la viscoélasticité linéaire) :

Ce modèle combine en parallèle un ressort (élément élastique) et un amortisseur (élément visqueux), ce qui signifie que les deux éléments agissent simultanément. Le modèle de Kelvin-Voigt est utilisé pour représenter le comportement viscoélastique d'un matériau sur une plage de fréquences.

3. Modèle de Burgers :

Le modèle de Burgers est une combinaison en série d'un élément de Maxwell (ressort et amortisseur en série) et d'un élément de Kelvin-Voigt (ressort et amortisseur en parallèle). Ce modèle permet de mieux capturer le comportement viscoélastique complexe des matériaux.

4. Modèle de Zener :

Le modèle de Zener est une combinaison en série d'un ressort et d'un amortisseur, similaires au modèle de Maxwell. Cependant, dans le modèle de Zener, l'amortisseur est positionné avant le ressort, ce qui donne une meilleure description de la relaxation des matériaux.

5. Modèle de Maxwell généralisé (ou modèle de Maxwell-Wiechert) :

Ce modèle combine plusieurs éléments de Maxwell en parallèle pour capturer des relaxations à différentes échelles de temps. Cela permet de représenter plus précisément les comportements viscoélastiques complexes.

Ces modèles sont des simplifications mathématiques de la réalité et ne sont pas nécessairement adaptés à tous les matériaux et toutes les conditions. Cependant, ils fournissent un moyen de comprendre et de prédire le comportement viscoélastique de nombreux matériaux. Dans des situations réelles, des modèles plus complexes et adaptés peuvent être nécessaires pour capturer la diversité du comportement rhéologique des polymères et d'autres matériaux.

Différents états physiques des polymères :

Polymères Amorphes, cristallins, Semi cristallins :

Les polymères solides existent sous trois états distincts, comme illustré dans la Figure 24.

- L'état amorphe : correspond à l'enchevêtrement désordonné des chaînes polymères
- L'état cristallin : l'arrangement des chaînes polymères est ordonné, il se concrétise par la formation de monocristaux de petites dimensions
- L'état semi-cristallin : résulte de la conjugaison des deux états précédents

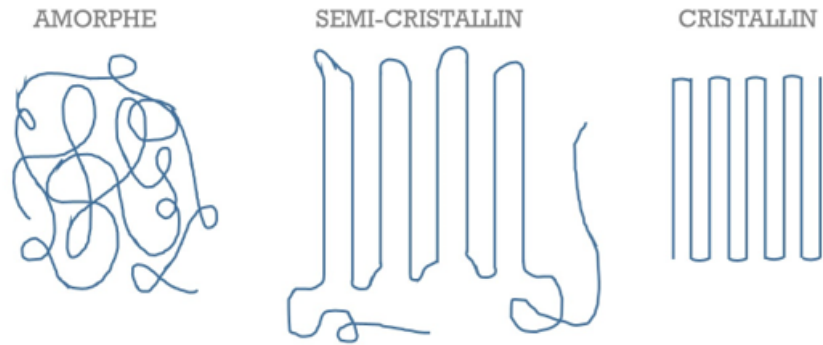


Figure 24 : Schéma simplifié des trois états structuraux des polymères

Taux de cristallinité :

Les polymères ne sont jamais totalement cristallins et doivent en fait être considérés comme des mélanges de phases cristallines et de phases amorphes, d'où le no. de polymères semi-cristallins qui leur est classiquement attribué.

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

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

Où :

M_c et V_c sont respectivement la masse et le volume de la phase cristalline. M et V sont la masse et le volume de tout l'échantillon. Exemples : le verre, les élastomères, les liquides,

Un polymère semi-cristallin possède des zones cristallines (généralement sous forme de sphérolites) et des zones amorphes.

Plusieurs observations peuvent être faites :

- Quand ils sont fondus, les polymères linéaires sont, le plus souvent des fluides très visqueux ; certains d'entre eux passent très progressivement de l'état solide à l'état caoutchoutique puis viscoélastique (polymères amorphes).
- D'autres deviennent transparents dans la zone fondue, restent translucides ou opaques dans la partie solide et la limite des deux zones est nettement visible (polymères partiellement cristallins).

Une observation attentive des phénomènes qui accompagnent la fusion montre que chaque polymère donne lieu à un scénario différent :

- Le PMMA, par exemple, disparaît dans la zone chauffée et de petites bulles se forment à la surface dégradée.

- Le PVC rigide change de coloration, devient jaune, puis brun, puis noir et forme en général une intumescence.
- Le PE fond et laisse tomber des gouttes périodiquement s'il s'enflamme ;
- Le PA 6-6 passe de l'état solide à un état fluide peu visqueux pour une augmentation de température de quelques degrés pour une température précise T_f .

Ces observations conduisent à plusieurs conclusions :

- Les matériaux dits thermoplastiques pourront avoir des propriétés différentes, dépendant des atomes constitutifs, de l'existence de groupes fonctionnels, de la présence dans la chaîne, par exemple, de noyaux aromatiques (PET, PC, etc.).
- La régularité des chaînes permet la mise en ordre de certaines structures, pour aboutir à des polymères partiellement cristallins qui ont des caractéristiques de groupe différentes de celles des polymères amorphes dans lesquels les chaînes ne se sont pas ordonnées.

Les polymères amorphes et ceux qui sont partiellement cristallins. En effet, d'une part, la cristallinité est liée à la régularité de structure mais aussi à la mobilité des chaînes, qui dépend elle-même de la rotation libre des liaisons simples entre les atomes constitutifs.

Transition vitreuse :

La transition vitreuse correspond à la transformation graduellement d'un liquide en matériaux caoutchoutique puis en solide rigide lors d'un refroidissement, le solide rigide obtenu conserve une structure moléculaire désordonnée propre à l'état liquide. La température, à laquelle le polymère passe d'un état caoutchoutique à l'état solide porte le nom de température de transition vitreuse d'un amoindrissement des déplacements de grands segments des chaînes moléculaires lorsque la température baisse.

Les mêmes phénomènes se produisent exactement en ordre inverse lorsque l'on chauffe un polymère rigide dont la température est inférieure à T_g .

Définition de la T_g :

La température de transition vitreuse et la température de fusion constituent d'importantes propriétés relatives aux polymères utilisés dans l'industrie. Elles déterminent respectivement des limites supérieures et inférieures de températures pour de nombreuses applications surtout dans le cas des polymères semi-cristallins. Il est important de distinguer la T_g et la T_f , car T_g n'est pas une sorte de fusion du polymère. Les différences entre les deux phénomènes sont importantes.

En effet la fusion se fait dans les polymères cristallins alors que la T_g se produit dans les matériaux amorphes.

L'application d'une rompe de température à un polymère cristallin entraîne une augmentation linéaire de la quantité de chaleur consommée jusqu'au point de fusion. On assiste à un changement de phase à température constante jusqu'à la fusion.

Comme il est important de distinguer les transitions du 1^{ier} ordre des autres transitions existantes. La fusion, par exemple permet de passer à un état liquide (tous les deux thermodynamiquement stable) lors d'une élévation de température du matériau, Figure 25.

D'autre part, les transitions du second ordre se produisent dans un état lors équilibre,

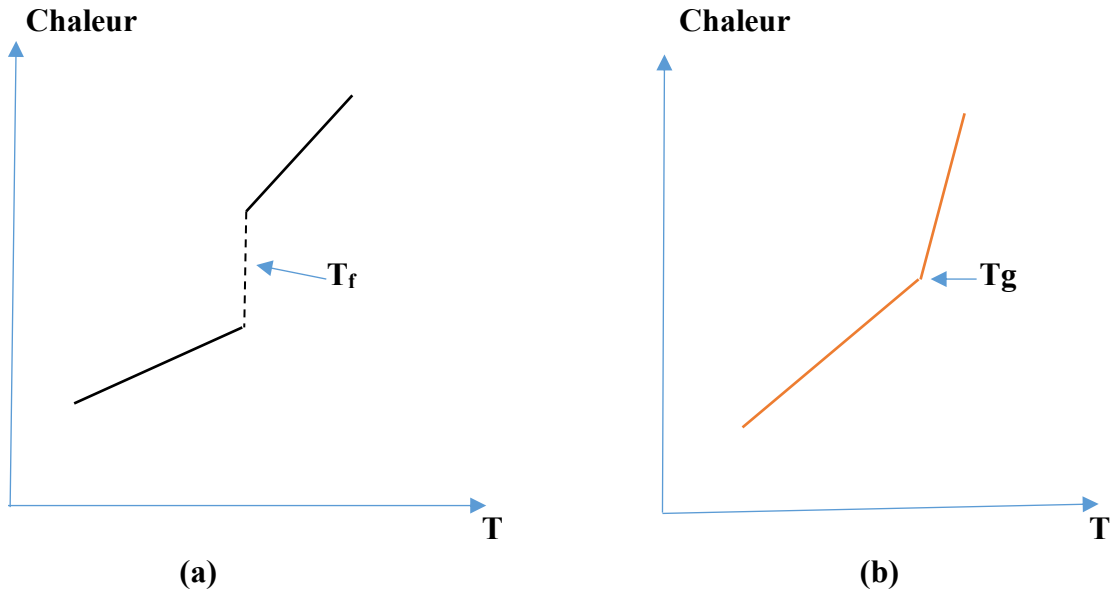


Figure 25 : Courbes représentatives de la chaleur fournie au matériau en fonction de la température pour (a) : un polymère cristallin, (b) : un polymère amorphe.

La courbe (a) est relative au comportement d'un polymère d'environ 98% cristallin où on observe la discontinuité de la courbe qui correspond à T_f . L'énergie fournie correspond à la chaleur latente de fusion. La pente de la courbe est plus forte après la discontinuité de la courbe. Cette pente représente la capacité calorifique du matériau, donc l'augmentation de la pente correspond à l'accroissement de la capacité calorifique au-dessus du point de fusion.

La courbe (b) est relative à un polymère majoritairement amorphe. La discontinuité est absente. On observe une augmentation de la pente, ce qui correspond à un accroissement de la capacité calorifique. Ainsi, il n'y a pas de chaleur latente associée à la transition vitreuse ce qui explique la différence entre la transition du 1^{ier} ordre et celle du 2^{ème} ordre.

Détermination de T_g :

Une méthode classique pour déterminer T_g , consiste à observer une propriétés thermodynamique (la température par exemple) par rapport au volume spécifique V_{sp} .

On observe une augmentation brutale de la pente de la courbe $V_{sp} = f(T)$ et par extrapolation des deux segments, on en déduit la T_g . Il n'existe pas de rupture nette entre l'état

vitreux et l'état caoutchoutique. La transition ne se fait pas brutalement mais sur une plage de température autour de T_g , Figure 26.

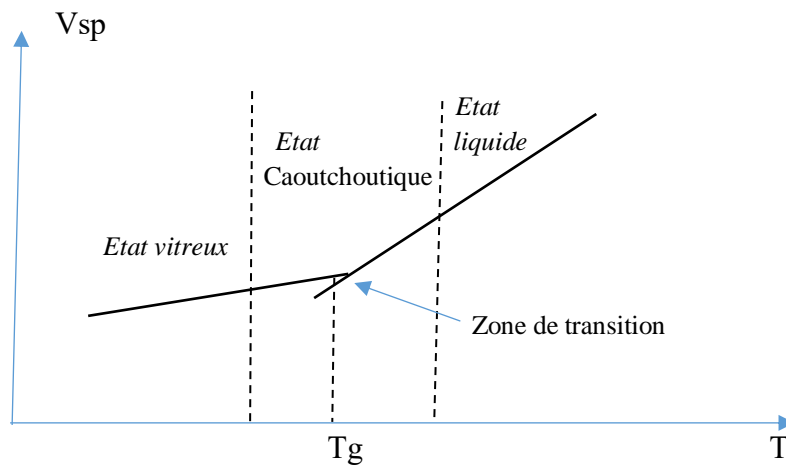


Figure 26 : Détermination de T_g en fonction du V_{sp}

Propriétés mécaniques à l'état solide (tests mécaniques et comportement) :

Les essais de traction permettent de déterminer qualitativement si un matériau est fragile ou ductile, rigide ou souple. Ils permettent aussi de quantifier certaines propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité, la résistance maximale ou la contrainte et l'allongement à la rupture en traction.

Il est évident que la plupart de ces propriétés (de même que les propriétés électriques, chimiques, optiques, etc) sont déterminées par la structure chimique du polymère. Par exemple, une structure semi-cristalline dont les cristallites ont au moins une dimension de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière, va la diffuser, alors qu'un polymère amorphe sera transparent. Pourquoi certains polymères sont-ils amorphes alors que d'autres peuvent cristalliser et donner des matériaux semi-cristallins. C'est la structure de la chaîne qui le décidera : une chaîne régulière avec des groupes latéraux peu encombrants pourra facilement cristalliser, donnant souvent un matériau opaque ou translucide (blanc ou laiteux) ; une chaîne irrégulière et/ou possédant des groupes latéraux encombrants aura plus de mal à cristalliser, ce qui aboutira à un matériau à faible taux de cristallinité, voire complètement amorphe (transparent). Le même type de considérations peut s'appliquer aux propriétés mécaniques, qui dépendent également de la structure et de la chimie de la chaîne.

Les différents types de comportements mécaniques :

Il ya principalement deux types de déformations :

- **La déformation élastique** : Elle se caractérise par la linéarité entre la force nécessaire à l'élongation et le taux d'élongation, les déformations étant réversibles.
- **La déformation plastique (ou visqueuse)** : Elle se caractérise par une déformation résiduelle permanente après le relâchement des contraintes ayant provoqué ces déformations ; il s'agit d'une déformation irréversible.

Dans le cas des polymères, ces deux types de déformation se superposent, c'est pourquoi on parle de matériau viscoélastiques.

Les comportements mécaniques des matériaux peuvent être classés dans deux catégories principales :

Le matériau fragile :

Un matériau est considéré comme fragile lorsqu'il se casse dans son domaine élastique, c'est-à-dire sans subir de déformation plastique avant la rupture.

Le matériau ductile :

Un matériau est considéré comme ductile, lorsqu'il peut subir de grandes déformations plastiques avant rupture.

Facteurs ayant une influence sur les propriétés mécaniques des polymères :

i) La cristallinité (ou le taux de cristallinité) :

Elle correspond au pourcentage en poids de la phase cristalline dans le matériau. Les cristaux ont une résistance chimique beaucoup plus élevée que la phase amorphe du même matériau.

Les matériaux semi-cristallins sont ainsi généralement beaucoup plus résistants aux solvants organiques que les matériaux amorphes. Cela provient des interactions fortes entre les molécules dans les cristallites, que les solvants ne peuvent dissoudre.

ii) La température de transition vitreuse (T_g) :

Elle correspond à la température à laquelle le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Dans l'état vitreux (températures basses), les mouvements intermoléculaires (glissements des chaînes) sont bloqués. Lorsque les mouvements intermoléculaires sont possibles, on est dans l'état caoutchoutique. La température de transition vitreuse dépend donc de :

La rigidité de la chaîne polymère :

Une chaîne rigide aura une T_g haute, une chaîne souple aura une T_g basse.

La taille des groupes latéraux :

Des groupes latéraux grands vont être des obstacles aux glissements des chaînes et donc donner un polymère de haute Tg.

La force des interactions intermoléculaires :

Des interactions fortes donnent une haute (Tg)

2) Relation structure propriétés :

Relier la structure chimique aux propriétés est particulièrement difficile dans le cas des matériaux polymères. En effet, par suite de la nature en chaîne de ces composés, la simple connaissance de la structure chimique du motif de répétition ne permet pas directement de prévoir les propriétés. Pour y parvenir, il faut :

Comprendre comment les caractéristiques intrinsèques d'une chaîne tant au niveau statique (conformation locale et conformation moyenne de la chaîne), qu'au niveau dynamique (mouvement segmentaires au sein d'une chaîne) sont contrôlées par sa structure chimique.

Étendre les relations établies pour les caractéristiques intrinsèques d'une chaîne au cas d'un matériau en masse (à l'état fluide ou solide) en prenant en compte les effets intermoléculaires tel que :

L'organisation moléculaire

La morphologie des polymères semi-cristallins

La miscibilité des mélanges de polymères

Le phénomène de transition vitreuse

Le mouvement d'ensemble des chaînes.

Dans ce cas, le terme « structure chimique » comprend, en plus de la nature des groupes atomiques du motif de répétition (microstructure), l'existence de ramifications longues des chaînes, de réseaux tridimensionnels plus ou moins parfaits (macrostructure).

Analyser, à l'échelle moléculaire, à l'aide de techniques spectroscopiques, les propriétés physiques et mécaniques considérées, afin d'identifier les caractéristiques statiques et dynamiques des chaînes polymères mises en jeu, pouvoir relier ces propriétés aux « micro » et « macro » structures des matériaux.

L'originalité de la démarche développée par Lucien Monnerie a été d'associer :

Des techniques macroscopiques d'étude des propriétés (orientation, viscoélasticité, élasticité, rupture), des caractérisations moléculaires spectroscopiques (résonance magnétique nucléaire ^1H , ^2H , ^{13}C , infra-rouge et dichroïsme infra-rouge, fluorescence et polarisation de fluorescence) et des modélisations numériques, une évolution progressive des structures

chimiques, soit au niveau du motif de répétition, soit via des copolymères constitués de motifs de répétition différents.

Références bibliographiques :

Cowie, J. M. G., & Arrighi, V. (2008). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. CRC Press.

Fried, J. R. (2013). *Polymer Science and Technology*. Pearson.

Mark, J. E., & Bikales, N. M. (Eds.). (2007). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley.

Kroschwitz, J. I., & Howe-Grant, M. (Eds.). (2003). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley.

Manas-Zloczower, I., & Wilczyński, K. (Eds.). (2014). *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction*. CRC Press.

Rudin, A. (2013). *The Elements of Polymer Science and Engineering*. Academic Press.

Gibson, P., & Bochmann, M. (Eds.). (2017). *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Elsevier.

Nelson, D. L., Cox, M. M. (2017). *Lehninger Principles of Biochemistry*. W.H. Freeman and Company.

Berg, J. M., Tymoczko, J. L., & Gatto, G. J. (2018). *Stryer's Biochemistry*. W.H. Freeman and Company.

Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., Walter, P. (2014). *Molecular Biology of the Cell*. Garland Science.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology (IUPAC Gold Book). (2019). *Polymer nomenclature*.

Odian, G. (2014). *Principles of Polymerization*. Wiley.

Cowie, J. M. G. (2008). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. CRC Press.

E S.Zérari, Etude de la polymérisation cationique et modification du 4-vinyle chlorure de benzyle : Chimie des matériaux. Juin 2011. 20-30.