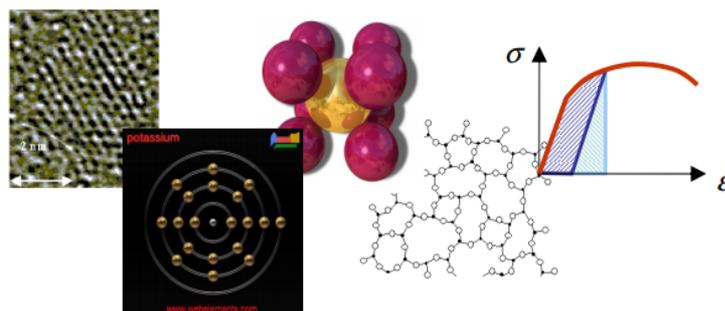
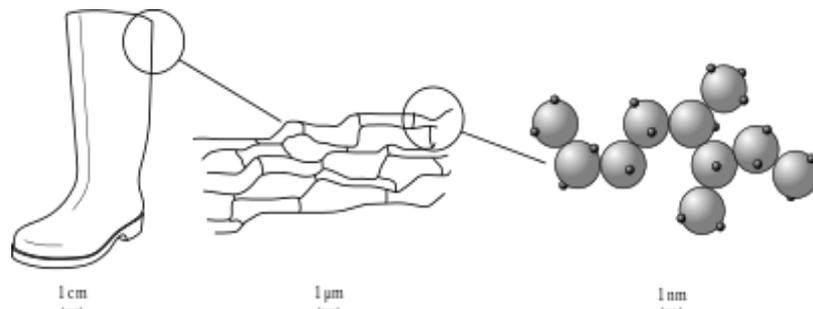


Université A.MIRA -Bejaia
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences Alimentaires



**Polycopié du cours :
Physico-chimie des matériaux d'emballage
plastique**

Destiné aux étudiants de 2ème Année de la
Licence Professionnelle en Emballage et Qualité



Préparé par : Dr. BOUDJOUAN Farés
Maître de conférences

Avant Propos

Ce cours de Physico-chimie des matériaux d'emballage Plastique est destiné pour les étudiants en 2^{ème} année, Licence professionnelle en Emballage et Qualité.

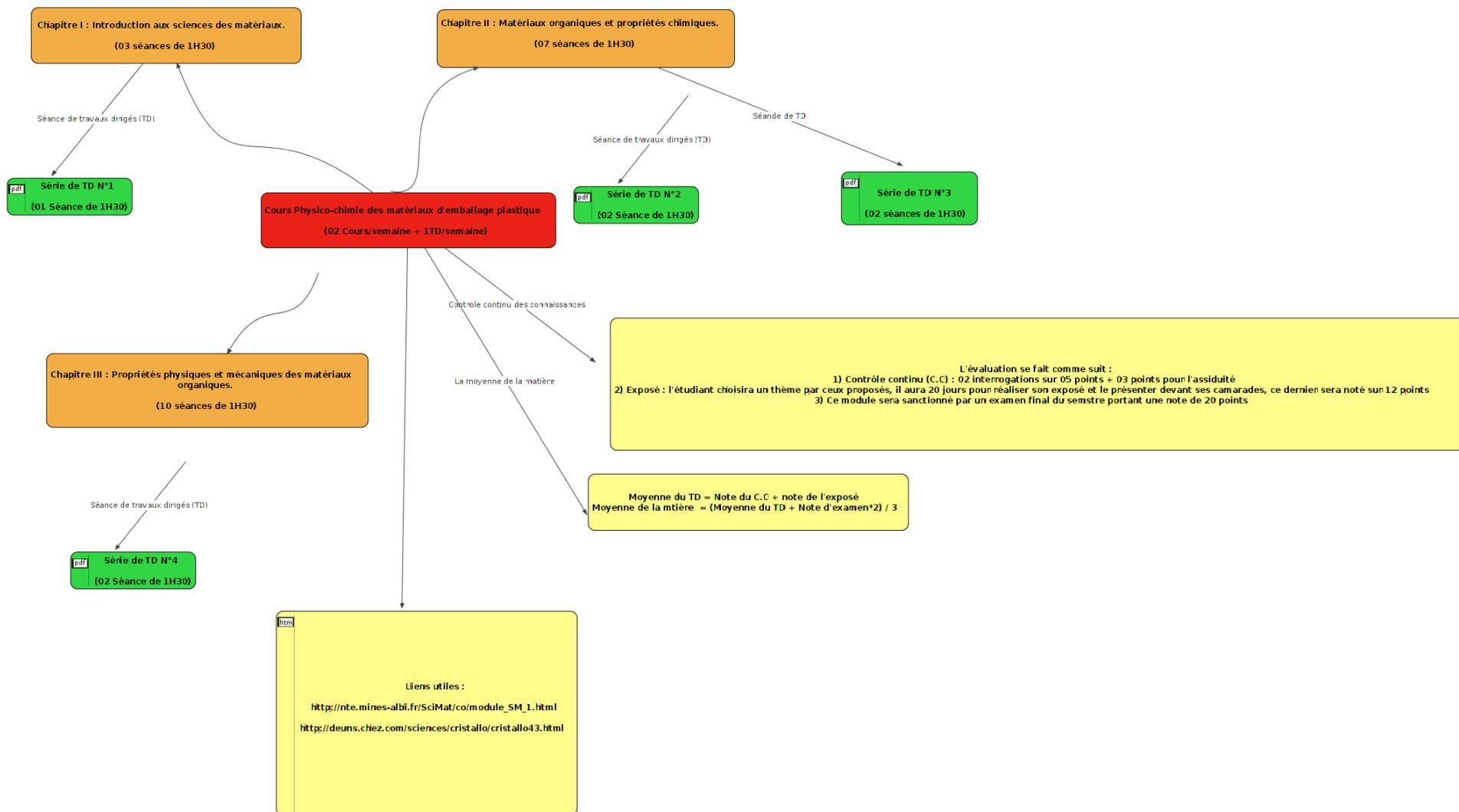
Il contient 03 grands chapitres. Le premier traite de l'introduction à la science des matériaux où on passera en relief les bases essentielles pour poursuivre facilement ce cours.

Quant au deuxième chapitre, il est composée de deux parties : la première traite des éléments de cristallographie & radiocristallographie, défauts dans les solides et la deuxième partie traite des propriétés chimiques des matériaux organiques.

Enfin, le troisième chapitre traite des propriétés physiques et mécaniques des matériaux organiques qui détermine le choix et la sélection des matériaux pour une application particulière.

Objectifs du cours

- Différencier entre un matériau et un matériel
- Connaître les différentes classes des matériaux
- Connaître les différentes familles des polymères industriels
- Introduire des notions fondamentales pour la compréhension du comportement des polymères
- Différencier entre un matériau cristallin et amorphe



Carte conceptuelle du cours Physico-chimie des Matériaux d'emballage plastique

Plan du cours

Chapitre I : Introduction aux sciences des matériaux

Chapitre II : Matériaux organiques et propriétés chimiques

Partie I : Éléments de cristallographie & radiocristallographie, défauts dans les solides

Partie II : Défauts dans les solides

Partie III : Propriétés chimiques des matériaux organiques

Chapitre III : Propriétés physiques et mécaniques des matériaux organiques.

Chapitre I : Introduction aux sciences des matériaux

Introduction :

Tous les matériaux qui nous entourent sont formés d'atomes et de molécules. L'arrangement et la relation qui existent entre ceux-ci expliquent certaines de leurs propriétés. Pendant longtemps les physiciens, en se fondant sur l'apparence immédiate des corps qui nous entourent, ont distingué les états solide, liquide et gazeux. La classification actuelle repose sur la structure atomique des matériaux et ne considère plus que deux états principaux : l'état désordonné et l'état ordonné.

I. Définition d'un matériau :

La matière dont est formé le monde qui nous entoure est composée de particules discrètes, ayant une taille submicroscopique, dont les lois de comportement sont décrites par les théories atomiques. Les états d'organisation de la matière sont très variés depuis le désordre complet des atomes ou des molécules d'un gaz sous faible pression jusqu'à l'ordre quasi parfait des atomes dans un monocristal.

En effet, aucun objet ne peut être réalisé sans matériaux. Tous les secteurs de l'activité humaine dépendent des matériaux.

Les objets qui nous entourent, que nous manipulons quotidiennement, sont tous constitués d'une matière choisie pour sa bonne adaptation à la fonction de l'objet en question et au procédé utilisé pour conférer à l'objet la forme souhaitée. La notion de matériau est donc rigoureusement indissociable de l'intérêt que peut présenter la substance en question pour l'obtention d'un objet fini (figure 1).

De manière symbolique et résumée, un matériau est une matière dont on fait un matériel.

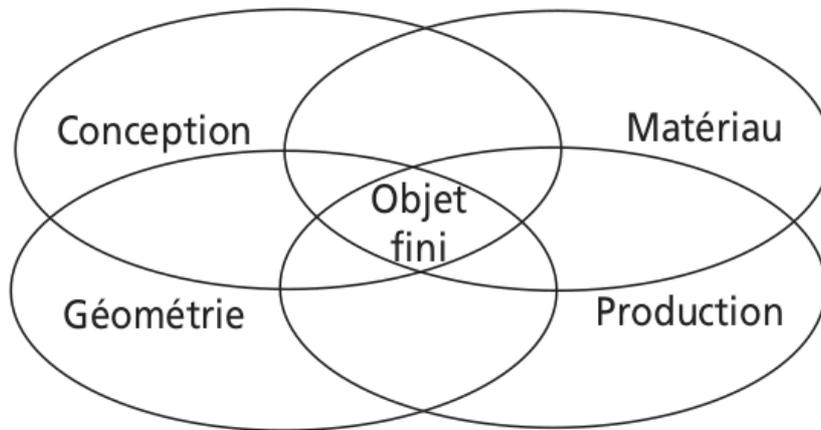


Figure 1: Interactions présidant à la réalisation d'un objet fini.

II. Science des matériaux :

La science des matériaux a pour objectif d'établir les relations existant entre la composition et l'organisation atomique ou moléculaire, la microstructure et les propriétés macroscopiques des matériaux. Cette science est complétée par le génie des matériaux qui s'occupe des procédés de fabrication, de transformation et de mise en forme.

Comme le schématise la figure 2, la science et le génie des matériaux comportent quatre pôles principaux: synthèse, fabrication et transformation, composition et structure, propriétés et performances. Les différents comportements (à la fabrication comme à l'utilisation) ainsi que les facteurs économiques qui y sont associés caractérisent la performance d'un matériau.

Pour comprendre le comportement des matériaux, il faut établir la liaison entre des phénomènes qui se déroulent à l'échelle microscopique et submicroscopique et les propriétés du matériau. Cette liaison met en relation des phénomènes qui se déroulent à des échelles faisant intervenir neuf ordres de grandeur du nanomètre (10^9 m) au mètre (fig. 3). Plusieurs étapes de grossissement sont donc nécessaires, pour passer de l'échelle de la machine à l'observation de la microstructure et à la détermination de l'arrangement des atomes. Ces analyses mettent successivement en jeu le microscope optique (observation du mm au μm), le microscope électronique (observation de 100 μm au nm) et la diffraction des rayons X pour l'analyse de l'arrangement à l'échelle atomique (observation à l'échelle du nm).

Les éléments de la microstructure d'un matériau sont en général définis par plusieurs paramètres:

- La composition; l'arrangement atomique; la quantité relative; la morphologie et la taille.

La microstructure détermine les propriétés d'un très grand nombre de matériaux. C'est grâce à la modification contrôlée de la microstructure lors de la fabrication ou de la transformation que l'ingénieur en matériaux obtient une large gamme de propriétés. Une variation de la microstructure au cours du temps lors de l'utilisation du matériau entraîne une modification importante de ses propriétés (phénomène de vieillissement). Pour obtenir des matériaux fiables, il est indispensable de maîtriser les phénomènes de vieillissement qui sont le résultat de modifications physiques ou de réactions chimiques.

III. Familles des matériaux :

Les matériaux sont classés suivant différents critères comme par exemple leur composition, leur structure ou leurs propriétés. Dans ce cours, nous faisons la distinction entre trois grands groupes de matériaux. Cette classification est basée sur la nature des liaisons et sur les structures atomiques:

- **les métaux et leurs alliages** (liaisons métalliques) : Composés essentiellement des éléments métalliques
- **les polymères organiques** (liaisons covalentes et liaisons secondaires) : sont des matériaux composés de molécules formant en général de longues chaînes d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou le chlore, etc.
- **les céramiques** (liaisons ioniques et liaisons covalentes) : Les céramiques sont des matériaux inorganiques qui, en règle général, résultent de la combinaison d'un nombre limité d'éléments métalliques (Mg, Al, Ti, ...) avec des éléments non métalliques dont le plus courant est l'oxygène. Originellement, le terme céramique était réservé aux oxydes (silice SiO_2 , alumine Al_2O_3 , ...).

Les trois types de matériaux peuvent être combinés pour former des **matériaux composites**. Un **matériau composite** est constitué de deux ou de plusieurs matériaux différents qui combinent de manière synergique leurs propriétés spécifiques. C'est le cas des résines époxydes (polymère) renforcées par les fibres de verre qui forment un composite léger et à haute résistance mécanique. Le béton, agglomérat de ciment et de gravier, représente un autre exemple de matériau composite.

Remarque importante :

La subdivision des matériaux en trois classes principales, basée surtout sur les caractéristiques atomiques, structurales et sur les propriétés est commode, mais elle présente un certain caractère arbitraire. Ainsi, le diamant, qui peut être considéré comme un polymère tridimensionnel, est un matériau organique puisqu'il

est composé d'atomes de carbone. Cependant, sa dureté et ses propriétés mécaniques le rattachent plutôt aux céramiques.

Toute classification des matériaux possède donc un certain caractère arbitraire: il n'y a pas de solution de continuité entre les trois classes de matériaux. D'autres classifications, basées sur certaines propriétés spécifiques des matériaux comme la semiconductivité, peuvent également se justifier.

IV. Propriétés des matériaux :

Un matériau possède un ensemble de propriétés qui détermine son comportement. On caractérise une propriété d'un matériau en analysant la réaction du matériau à une sollicitation extérieure. On détermine en général une propriété à l'aide d'un essai normalisé.

Par exemple : Un matériau sur lequel s'exerce une force subit une déformation...

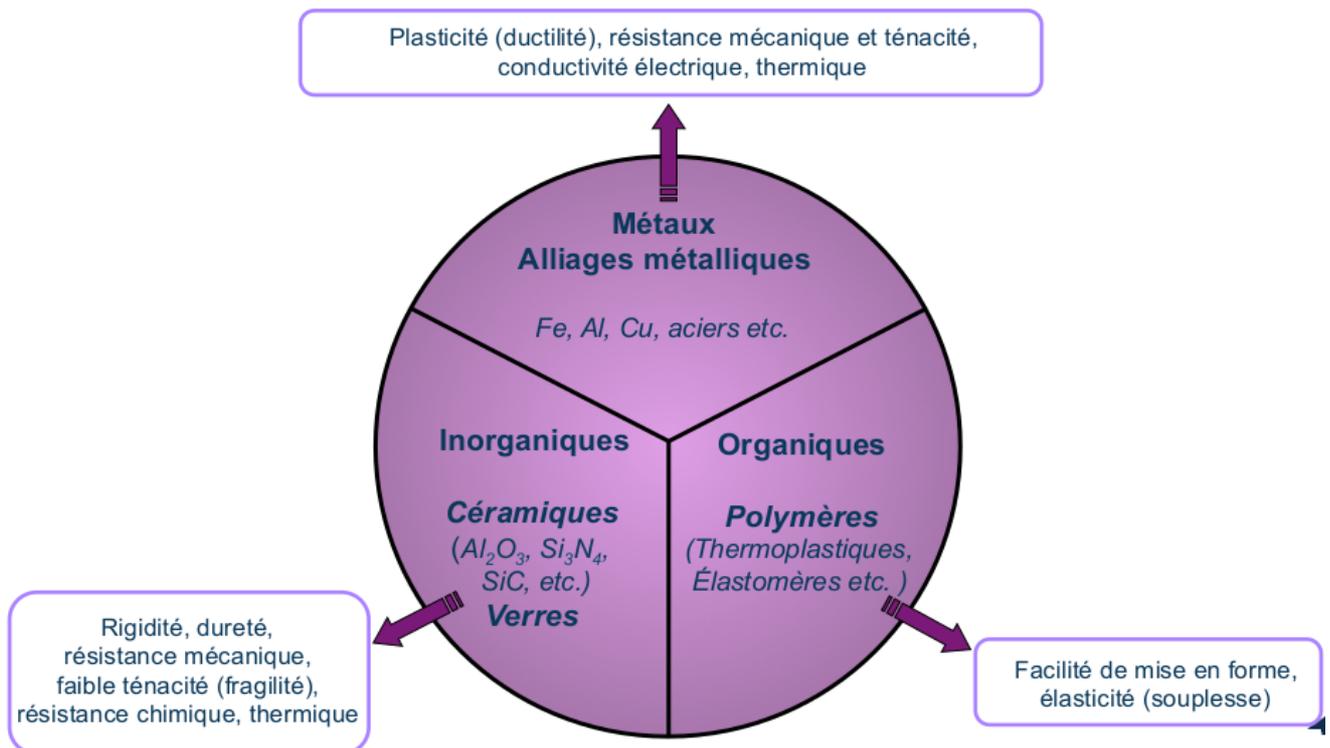
Selon le type de sollicitations extérieures, on distingue 6 grandes catégories de propriétés :

- Mécaniques
- Électriques
- Thermiques
- Magnétiques
- Optiques

Propriétés physiques : concernent le comportement des matériaux soumis à l'action de la température, des champs électriques ou magnétiques ou de la lumière

- Chimiques: composition chimique et son comportement dans son environnement réactif.

Les grandes familles de matériaux



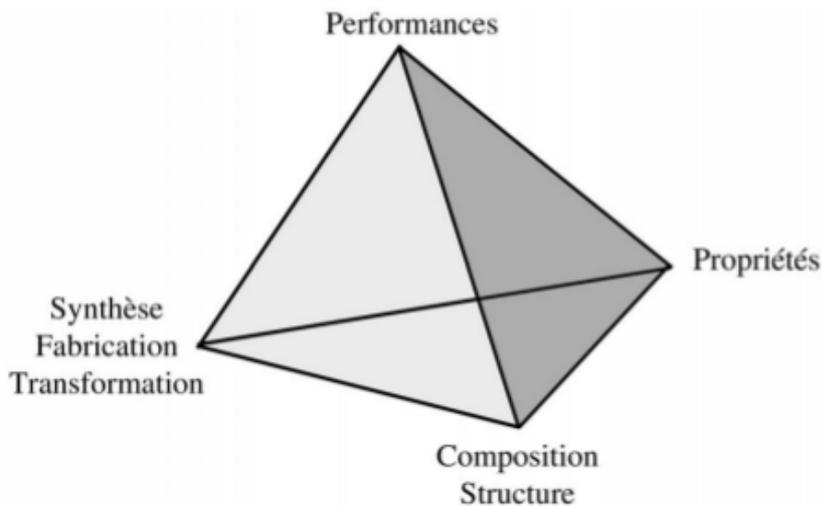


Figure 2: Les quatre pôles de base de la science et du génie des matériaux.

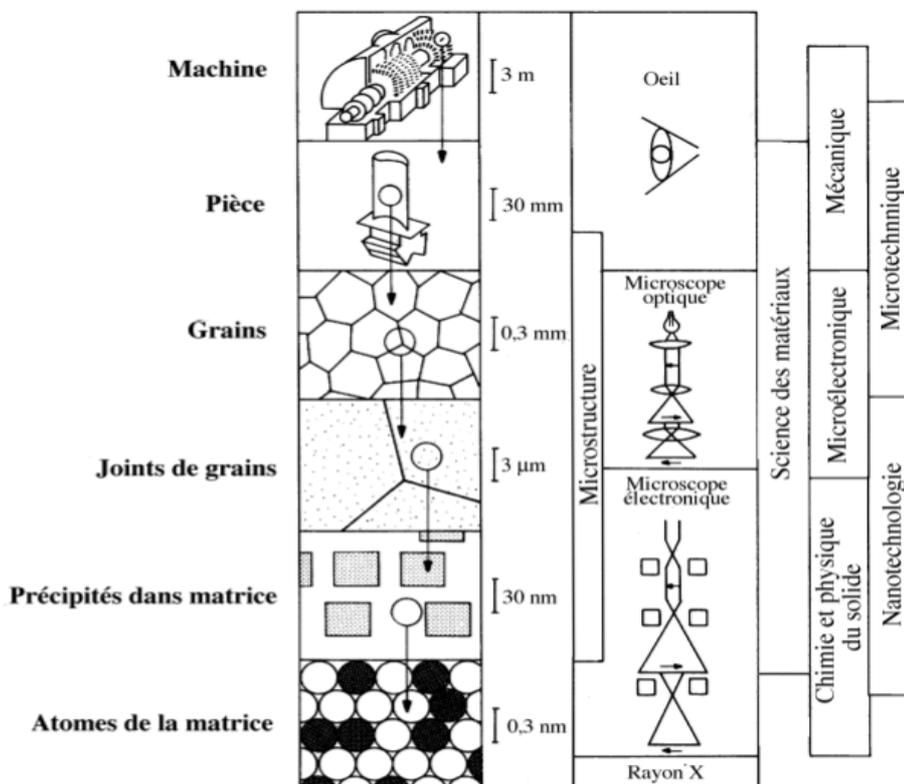
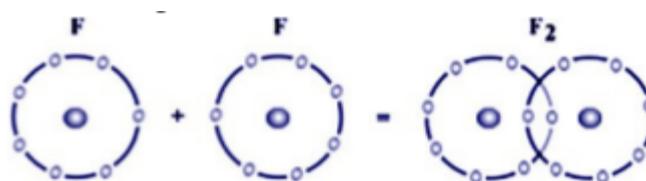


Figure 3: Rapport de grandeur entre les structures et les microstructures en relation avec quelques grands domaines de la science et de la technologie.

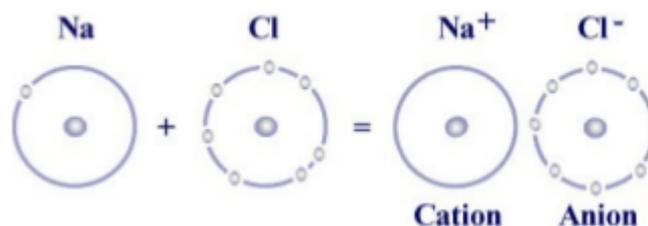
V. Liaisons atomiques et cohésion de la matière :

Les liaisons chimiques consistent à partager des électrons périphériques entre des atomes voisins, par création d'orbitales moléculaires communes où se situent les électrons de liaison. On considère quatre types de liaisons, susceptibles de se former selon le remplissage des couches électroniques les plus externes des atomes concernés :

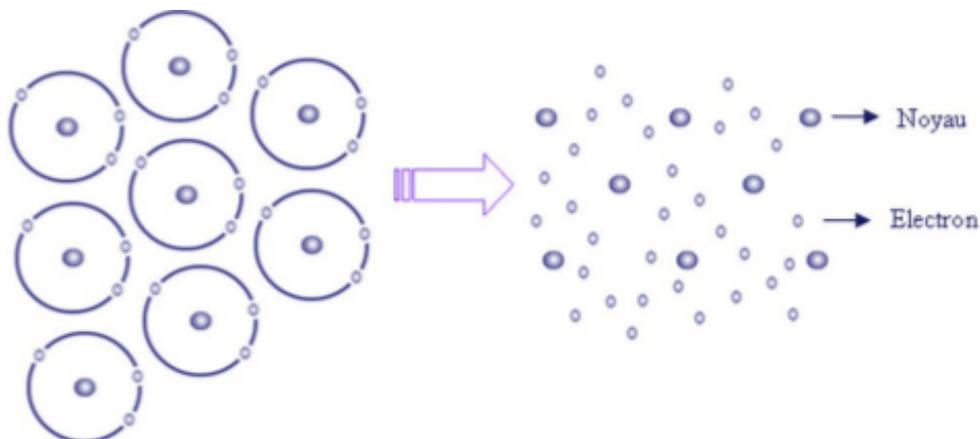
- La liaison covalente où 2 électrons sont mis en commun, ou partagés, par deux atomes dont la couche électronique externe est presque complète. Ces liaisons de très forte énergie sont très rigides et conduisent à des solides de faible densité.



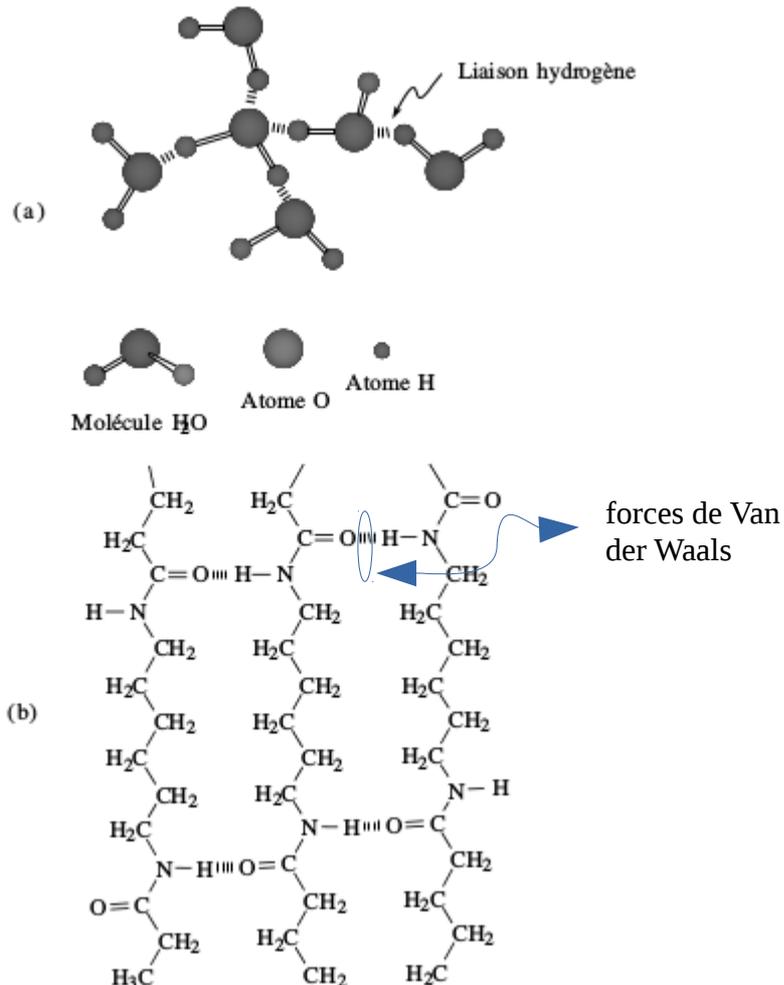
- La liaison ionique où un atome dont la couche externe est presque complète (métalloïde) attire un électron externe peu lié d'un atome différent (métal). Très courante dans les molécules de sels métalliques. Elle forme des solides isolants et rigides.



- La liaison métallique assure la cohésion d'ions métalliques très proches les uns des autres (solides de forte densité) par la formation d'une orbitale commune contenant tous les électrons périphériques peu liés aux atomes. Propriétés de conduction très élevées. Ces solides sont tous cristallisés, le plus souvent dans des systèmes cristallins très simples.



•Les liaisons faibles regroupent plusieurs types d'attraction par effet de dipôle électrique. Elles sont toutes de faible à très faible énergie et conduisent à des solides de faible rigidité. Très importantes dans la cohésion des liquides et des polymères. Ce sont les liaisons de Van der Waals et la liaison hydrogène (ou pont hydrogène) (figure a et b).



Certaines propriétés des solides sont très caractéristiques de la nature des liaisons qui assurent leur cohésion. En voici quelques unes :

Liaison	Exemple		Propriétés				
			T _f	E	α	ρ	D
Covalente	C	électrons partagés	e	e	f	m à e	0 à f
Ionique	NaCl	électrons attirés	m à e	e	f	e	0
Métallique	Cu	électrons délocalisés	m à e	m	m	f	e
Liaisons faibles	H ₂ O	attraction dipolaire	f	f	e	e	m

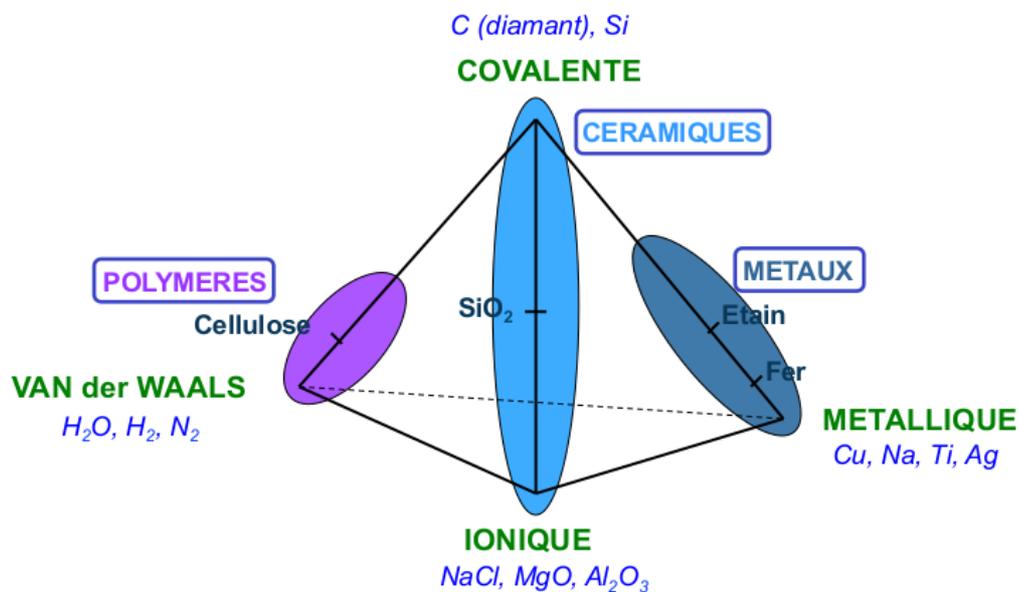
Légende : T_f = température de fusion / e = élevé / E = module d'élasticité en tension / m = moyen / α = coefficient de dilatation linéaire / f = faible / ρ = résistivité électrique / 0 = nulle

Remarque importante :

Le caractère mixte des liaisons :

Il faut considérer ces définitions comme assez théoriques car, dans de nombreux cas, la cohésion d'un solide ne repose pas entièrement sur un seul type de liaison. Ceci explique que certaines propriétés apparaissent parfois comme contradictoires avec le type de liaison considéré. Par exemple, la liaison métallique forme des solides dont la température de fusion n'excède pas, en moyenne, 1000°C. Cependant, quelques métaux fondent à des températures beaucoup plus élevées, du fait du caractère partiellement covalent de la liaison. Le cas extrême concerne le Tungstène (symbole W pour Wolfram en allemand) dont l'incroyable température de fusion de 3200°C le classe en deuxième place, après le carbone à 3500°C (liaisons strictement covalentes).

La figure suivante illustre le cas de quelques solides liés par des liaisons diverses.



N.B :

Tout système physique ou chimique a tendance à aller spontanément vers un état d'énergie minimum.

La **formation de liaisons** entre les atomes et leur regroupement doit donc correspondre à une **diminution de l'énergie du système**.

VI. Forces de cohésion interne : (le modèle électrostatique)

Soient un système diatomique (constitué de deux atomes) atome A et atome B, considérés comme deux particules libres quand la distance entre eux est grande, distants l'un de l'autre d'un rayon r inférieur à la somme des deux rayons de A et B ($r_A + r_B$) pour qu'ils puissent interagir. Le potentiel d'interaction de ce

Le système est la somme de l'énergie des forces d'attractions (négative) et l'énergie des forces de répulsions (positive) : $U(\mathbf{r}) = U_a(\mathbf{r}) + U_r(\mathbf{r})$

Le potentiel des forces d'attraction est exprimée ainsi: $U_a(r) = - \frac{a}{r^m}$, tel que : a est un paramètre positif et m une constante positive correspondant à l'interaction coulombienne entre les ions d'énergie opposée, sa valeur varie de 1 à 5.

Le potentiel des forces de répulsion est exprimée par l'expression suivante :

$U_r(r) = \frac{b}{r^n}$, tel que : b est une constante positive dépendant du nombre de protons et d'électrons présent.

n est une constante qui varie entre 6 et 12, selon la nature des liaisons chimiques mises en jeu.

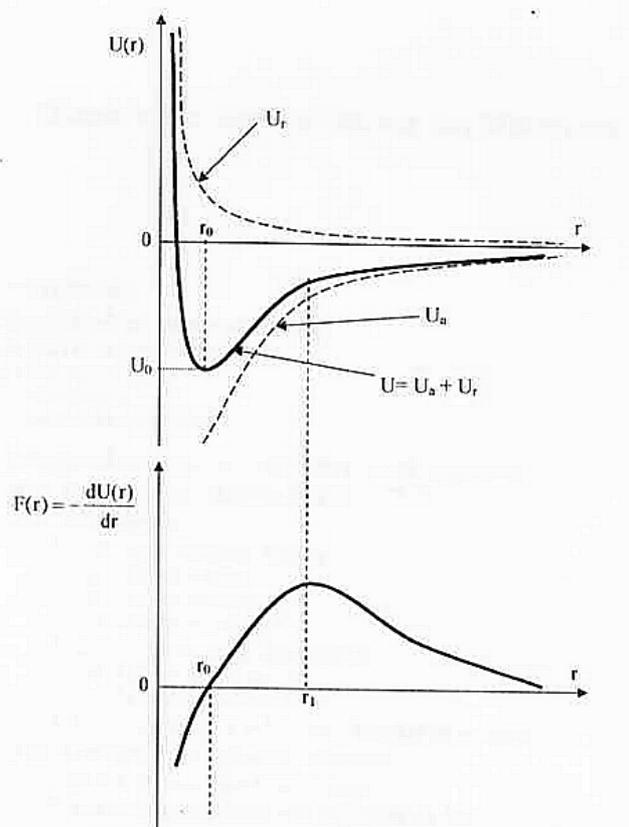
Donc, on peut écrire l'énergie potentielle totale de ce système comme étant égale à :

$$U(r) = - \frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}, \text{ cette énergie est minimale quand } n > m.$$

Pour que la molécule AB se forme, il faut que l'énergie de ce système diatomique soit minimale. Les forces d'attraction sont alors équilibrées par les forces de répulsion ($\vec{F}_a = \vec{F}_r$). On définit alors la force F :

$$F(r) = - \left(\frac{dU(r)}{dr} \right) = 0 \text{ (quand } r = r_0)$$

L'énergie de liaison (ou de cohésion) est l'énergie nécessaire pour dissocier le solide en ses parties constituantes (molécules ou atomes)



Chapitre II : Matériaux organiques et propriétés chimiques

Partie I : Éléments de cristallographie & radiocristallographie, défauts dans les solides

Introduction :

Le but de cette première partie de ce chapitre est de présenter succinctement les bases de la cristallographie. La matière solide est composée d'atomes, que l'on peut voir comme des briques élémentaires qui s'assemblent (en fait, ces briques sont plutôt des boules). Elles peuvent s'assembler de plusieurs manières :

- les atomes "s'entassent" de manière irrégulière, on a alors de la matière dite "amorphe" ou encore "vitreuse", comme par exemple le verre ;
- les briques s'entassent de manière ordonnée, à la manière d'un mur, c'est alors un cristal.

La cristallographie est la science qui étudie la structure des cristaux, l'organisation des atomes. Elle est le fondement de plusieurs autres domaines, dont :

- la pétrologie ("science des pierres", une partie de la géologie), puisque l'organisation des atomes va donner un certain nombre de propriétés aux roches ;
- la résistance et la déformation des matériaux, puisque les efforts auxquels sont soumis les matériaux tendent à vouloir déplacer les atomes ;
- la métallurgie en général ;
- l'art de la taille des pierres précieuses ;
- les méthodes de diffraction :
 - l'analyse chimique par diffraction de rayons X (DRX), les rayons X ne sont pas utilisés ici pour former une image, mais pour leurs propriétés physiques d'interaction avec les atomes (loi de Bragg) ;
 - caractérisation structurale par diffraction de rayons X (clichés de Laue) ou de neutrons ;
- l'électronique, puisque la manière dont circulent les électrons dépend de l'organisation des atomes qui les "freinent" ;
- ...

Nous allons donc voir ici comment les atomes s'empilent dans un cristal, ainsi que quelques paramètres qui servent à caractériser ces empilements. Ceci est le modèle du "cristal parfait", sachant que les cristaux réels sont pleins de défauts, qui leurs confèrent d'ailleurs des propriétés intéressantes.

1) Éléments de cristallographie & radiocristallographie

I. Définitions :

- **Un cristal** : Un cristal idéal est constitué par la répétition régulière, dans tout l'espace (réseau), d'atomes, d'ions ou de molécules, qu'on appelle un motif. Donc pour résumer :

$$\text{Cristal} = \text{Réseau} + \text{Motif}$$

- **Un réseau** : C'est l'ensemble des points (nœuds) à partir desquels l'environnement atomique (physique = leur orientation ou chimique = leur composition) observé est le même qu'à l'origine (le point de départ).
- **Le motif (ou la base)** : C'est l'atome, l'ion, ou le groupement d'atomes (molécule) constituant l'unité de base structurale affectée à chaque nœud du réseau.

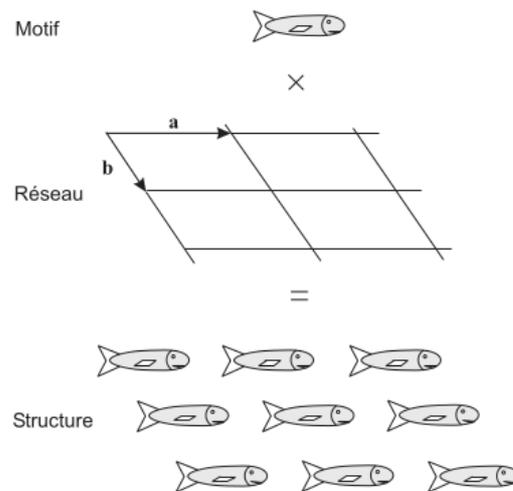


Figure I.1: Motif élémentaire, réseau cristallin et structure cristalline

- **Maille** : La **maille élémentaire (primitive)** est le parallélépipède défini par les trois vecteurs primitifs a , b et c appelés également paramètres du réseau ou vecteurs de base du réseau. Notons que les angles entre les vecteurs a , b et c peuvent être quelconques (respectivement α , β et γ), ils varient selon la structure cristalline. La position d'un nœud quelconque du réseau est donnée par le vecteur $T = h.a + k.b + l.c$ (avec h , k et l nombres entiers qu'on appelle **indices de Miller**) qui représente également une translation du réseau.

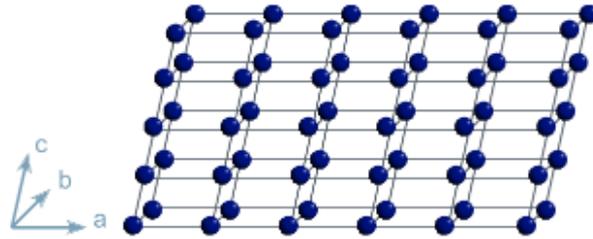


Figure I.2: Maille élémentaire d'un réseau à trois dimensions définie par les 3 vecteurs primitifs a , b et c

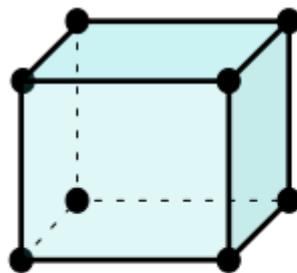
La **maille multiple** forme un prisme, possédant un nœud à chaque sommet ainsi que :

- soit au centre du volume (I, allemand Innenzentriestes) :

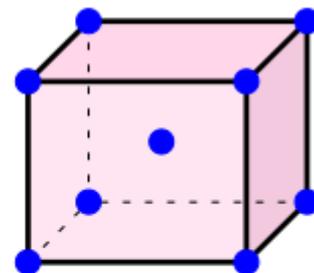
un nœud supplémentaire est situé au centre de la maille (maille double)

- soit au milieu de deux faces opposées C : 2 nœuds sont situés au centre de deux faces opposées de la maille.

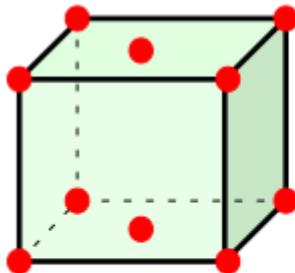
- soit au milieu de chacune des faces (F de l'allemand de Flächenzentriestes).



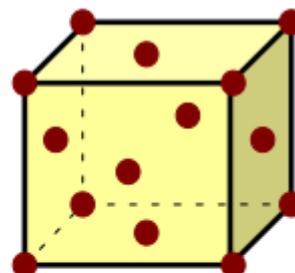
- Maille primitive notée P
 - Nœuds aux sommets
 - $n = 1$ motif/maille



- Maille centrée notée I
 - Un nœud au centre
 - $n = 2$ motifs / maille



- Maille à bases centrées notée C (A ou B)
 - Nœuds sur les bases
 - $n = 2$ motifs / maille



- Maille à faces centrées notée F
 - Toutes les faces centrées
 - $n = 4$ motifs / maille

Figure I.3:
 Exemples de mailles élémentaires : primitive et multiples.

➤ **Indices de Miller (Plans réticulaires) :**

Les indices de MILLER permettent de définir facilement la position de l'intersection avec les trois plans principaux (constituant le trièdre de référence) du plan d'une famille le plus proche de l'origine. Les points d'intersection de ce plan avec chacun des trois axes principaux sont situés respectivement à des distances de l'origine obtenues en divisant chacun des paramètres de translation par l'indice qui lui est relatif.

- Si l'un des indices est nul, l'intersection est donc rejetée à l'infini, et le plan est parallèle à l'axe correspondant.
- Si un indice est négatif, l'intersection est situé du côté négatif de l'axe.

Les indices h,k,l écrits entre parenthèse (h k l) forment une famille de plans réticulaires.

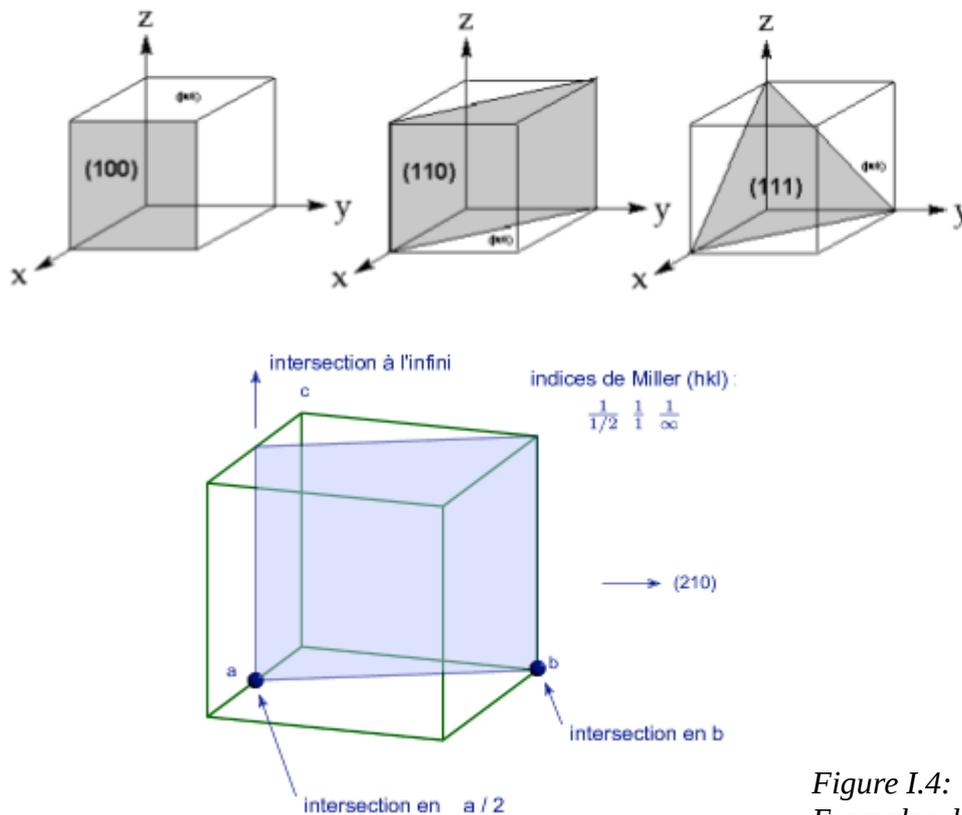


Figure I.4:
 Exemples de

plans réticulaires et d'indices de Miller

II. Réseaux de Bravais : Il existe 14 réseaux de BRAVAIS. Sept (07) de ces modes de réseaux sont bien décrits par les mailles primitives (P). À ces derniers, il faut ajouter un certain nombre de

«modes de réseaux dérivés » pour pouvoir utiliser les mailles de symétrie maximale (multiples). BRAVAIS a ainsi démontré qu'il suffisait de 7 modes dérivés, encore appelés « non primitifs » pour décrire l'ensemble des structures cristallines.

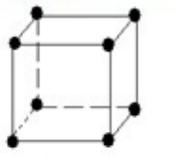
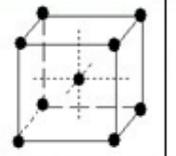
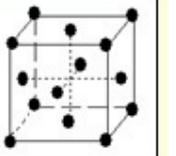
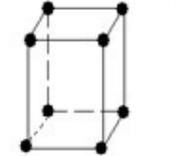
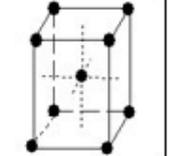
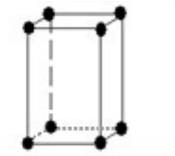
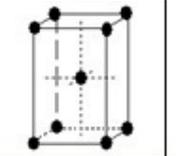
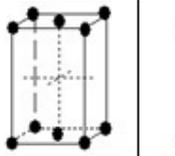
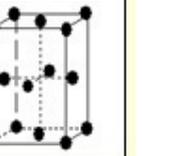
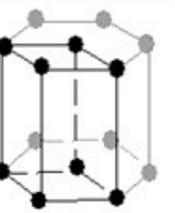
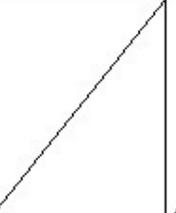
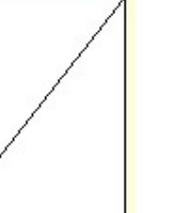
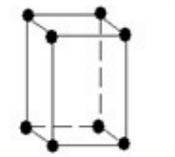
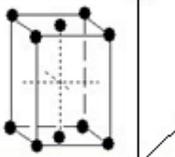
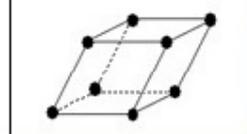
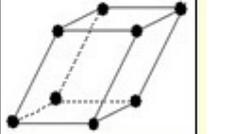
Système	simple (P)	centré (I)	deux faces centrées (C)	toutes faces centrées (F)
Parallélépipèdes rectangle				
parallélépipèdes cubique			N'a pas les symétries du système	
quadratique (tétragonal)			C = P	F = I
orthorhombique				
Prismes droits				
hexagonal				
monoclinique				
Prismes obliques				
rhomboédrique (trigonal)		triclinique		

Figure I.5: Quatorze (14) réseaux de BRAVAIS

III. Taux de remplissage : (la compacité)

La compacité C ou bien facteur ou taux de remplissage (TR) d'un réseau désigne le rapport du volume V_a de l'ensemble des atomes (sphériques) d'une maille au volume de cette même maille V_m .

$$C = TR = \frac{V_a}{V_m}$$

Exemple : Cubique Simple

Considérons une maille cubique normale portant des sphères identiques à chaque sommet :



La maille est définie par huit sphères, chacune d'elles étant en contact avec ses trois voisines appartenant à la même maille. On remarque que chaque sphère est commune à huit mailles.

En effet, prenons la sphère qui occupe le sommet arrière supérieur droit; cette sphère appartient aussi à la maille située juste à droite, à la maille située juste derrière, à celle derrière celle de droite, à celle placée juste au dessus, etc.

La maille est définie par huit sphères mais chacune n'appartient à la maille que pour un huitième de son volume. En moyenne chaque maille contient juste l'équivalent d'une seule sphère.

Si [R] est le rayon de la sphère, alors le côté de la maille [a] a une longueur 2R. On calcule facilement le taux de remplissage [TR] et la porosité [P] en divisant le volume occupé par la sphère par celui occupé par la maille :

$$V_{\text{SPHERE}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \quad \text{et} \quad V_{\text{MAILLE}} = (2R)^3 = 8R^3$$

$$TR = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{8R^3} = \frac{\pi}{6} = 0,524$$

La maille cubique simple présente donc un taux de remplissage de 52,4% et, par complément, une porosité de 47,6% soit à peu près la moitié du volume.

IV. Détermination d'une structure expérimentalement : (Radiocristallographie)

On utilise les Rayons X afin de déterminer la structure des cristaux, pour analyser les différentes phases en présence dans un matériau, pour évaluer les contraintes résiduelles présentes dans les

cristaux, pour déterminer les textures des cristaux. Plus précisément on exploite la propriété qu'ont les cristaux de diffracter le rayonnement X.

Les différents types d'interaction entre le faisceau de rayons X et un matériau sont décrits sur la figure suivante.

Les rayons X peuvent être :

- transmis sans changer de direction : on parle de radiographie X que l'on utilise pour la détection de porosités ou de fissures,
- transmis en changeant de direction (selon un angle 2θ) ou diffusés ; la diffusion pouvant se faire :
 - sans perte d'énergie : on parle alors de diffusion élastique, elle est à l'origine de la diffraction des rayons X par les cristaux,
 - avec perte d'énergie (une partie de l'énergie est cédée à un électron) : on parle alors de diffusion inélastique, elle est à l'origine de l'effet Compton.
- absorbés par les atomes : sous l'action du rayonnement incident, un électron d'un atome de l'échantillon peut être éjecté de la couche électronique qu'il occupait, c'est l'effet photoélectrique, l'électron éjecté étant appelé photo-électron. L'électron éjecté peut être remplacé par un électron d'une couche supérieure. Ce saut électronique s'accompagne d'un rayonnement X appelé rayonnement de fluorescence, il est utilisé pour l'analyse chimique des cristaux.
- enfin, notons que tous ces phénomènes s'accompagnent d'un dégagement de chaleur.

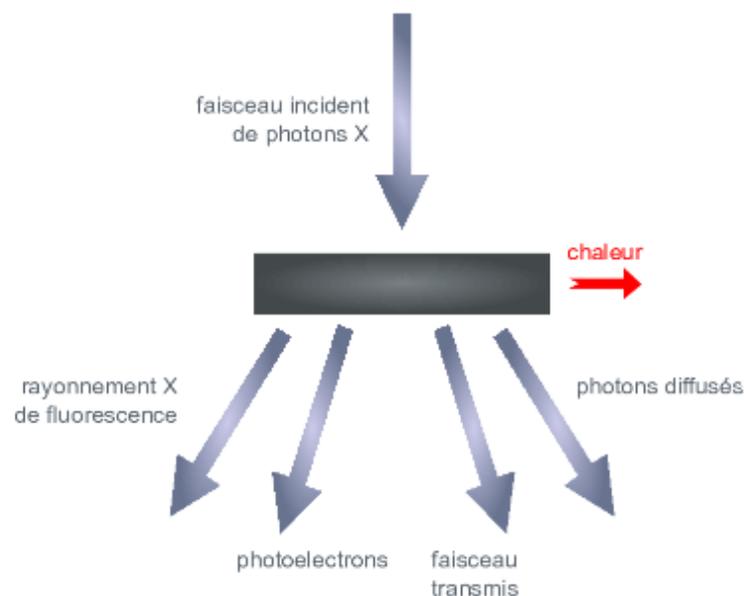


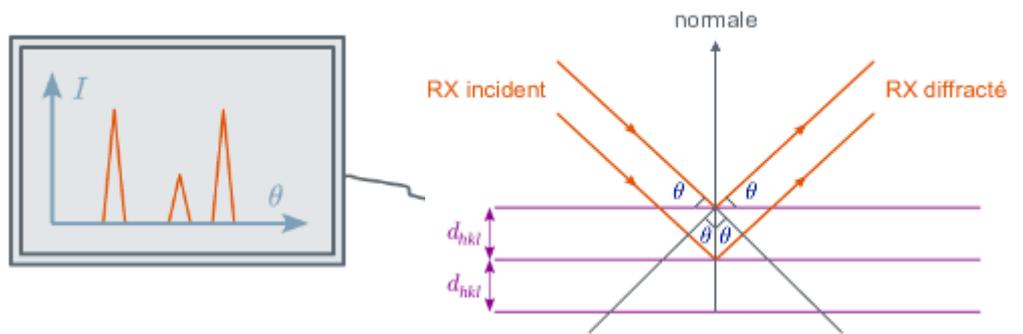
Figure I.6: Mécanismes d'interaction entre rayons X et matériau

Considérons un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ tombant avec une incidence θ sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance interréticulaire d_{hkl} .

Il y a diffraction si la loi suivante, appelée loi de Bragg, est vérifiée :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

où « n » est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction.



Si le matériau est amorphe on aura un fond continu comme le montre la figure 1.7 :

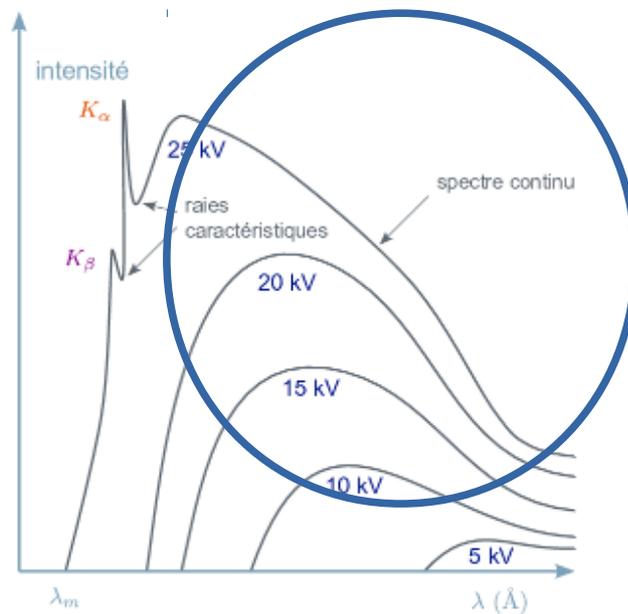


Figure I.7: Schéma du spectre du molybdène en fonction de la tension appliquée V

2) défauts dans les solides

i. Défauts dans les solides :

Les cristaux réels ont des structures qui diffèrent, au moins localement, de l'arrangement périodique d'un cristal parfait car ils sont le siège de défauts de différentes natures. Ces défauts peuvent être sans dimension (défauts ponctuels), à une dimension (dislocations), à deux dimensions (joints de grains, fautes d'empilement, macles) ou à trois dimensions (précipités, inclusions). Certaines propriétés des matériaux dépendent essentiellement de la structure et très peu des défauts (module de Young, coefficient de dilatation linéique, propriétés magnétiques et ferroélectriques). D'autres, en revanche, sont fortement influencées par la nature et la concentration des défauts qu'ils contiennent (comportement sous contrainte, phénomène de diffusion et traitement thermique, conductibilité électrique, etc.). Le tableau suivant décrit ces différents types de défauts, en donnant leur concentration ou dimension moyenne et leur influence sur les propriétés des matériaux.

Différents types de défauts dans les cristaux

Dimension	Type	Concentration ou dimension caractéristique	Influence
0	lacunes	concentration : $\approx 10^{-4}$ à température de fusion $\approx 10^{-15}$ à température ambiante	diffusion à l'état solide
	défauts intersticiels	concentration : $\approx 10^{-10}$ à température de fusion $\approx 10^{-30}$ à température ambiante	
	atomes étrangers		propriétés mécaniques ; conductibilité électrique des isolants et des semi-conducteurs
	défauts de Frenkel et de Schottky	concentration : $\approx 10^{-15}$ à température ambiante	conductibilité électrique des cristaux ioniques
1	dislocations	densité : $\approx 10^6$ à $\approx 10^{12} \text{ cm. cm}^{-3}$ (métaux) $\approx 10^4 \text{ cm. cm}^{-3}$ (cristaux ioniques)	propriétés mécaniques ; ductilité ; ténacité
2	mâcles ; joints de grains défauts d'empilement	taille des grains : de 1 mm à 1 cm	ductilité ; propriétés mécaniques
3	précipités inclusions	dimensions : de 5 nm à 100 mm	propriétés mécaniques ; traitements thermiques ; propriétés magnétiques

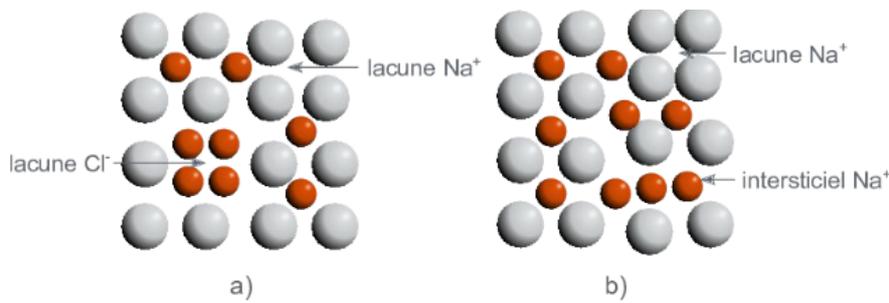
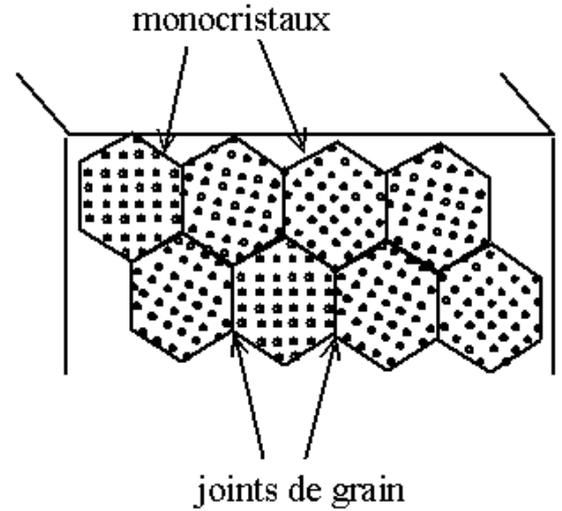
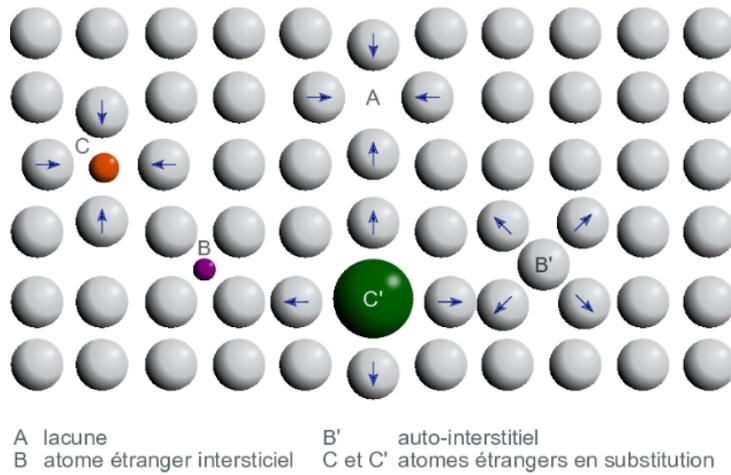


Figure I.8: Défauts ponctuels dans les cristaux ioniques (NaCl) : a) Présence de deux lacunes de charges opposées (défaut de Shottky), b) Formation d'une paire lacune-interstitiel (défaut de Frenkel)

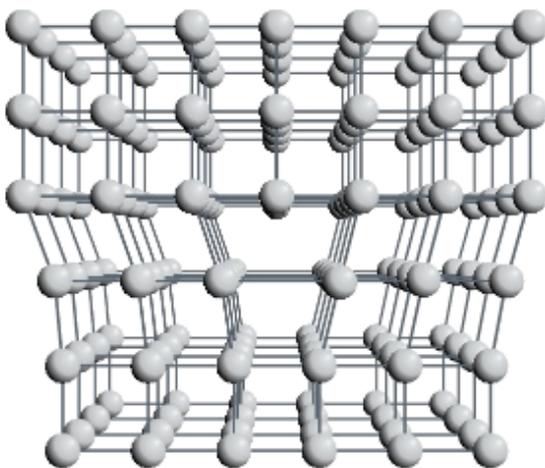


Figure I.9: Structure d'une dislocation coin

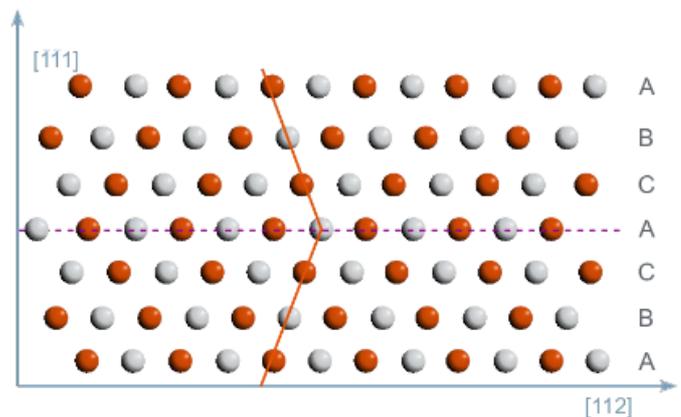


Figure I.10: Représentation schématique d'une macle dans le réseau CFC

i.1. Concentration des défauts ponctuels :

Le nombre n_f de défauts ponctuels est fonction de la température, il est donné par une relation de type

$$\text{Arrhenius : } n_f = N \cdot \exp\left(\frac{-Q_f}{KT}\right)$$

où N est le nombre de nœuds du réseau, Q_f est l'énergie de formation du défaut (de l'ordre de 1 eV pour une lacune et 7 eV pour un interstitiel) et K est la constante de Boltzman ($K = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

ii. Diffusion dans les solides :

La diffusion est un déplacement aléatoire d'atomes ou de lacunes dans le réseau cristallin (migration), provoqué par l'agitation thermique, dont la longueur est au moins égale à une distance interatomique. Les phénomènes de diffusion régissent la cinétique de nombreux processus métallurgiques tels que :

- la solidification, l'homogénéisation par recuit des alliages,
- les transformations de phases (à l'exception des transformations martensitiques),
- la précipitation, la restauration et la recristallisation.

Le phénomène de diffusion s'effectue selon les mécanismes suivants :

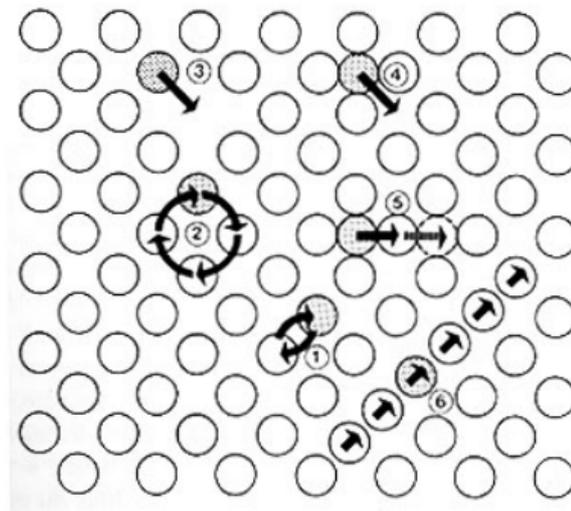


Figure i.1.1: Schéma des principaux mécanismes de diffusion : 1) échange simple ; 2) échange cyclique ; 3) lacunaire ; 4) interstitiel direct ; 5) interstitiel indirect ; 6) « crowdion ».

Le coefficient de diffusion est donné par une loi de type Arrhenius : $D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$

Avec : D (coefficient de diffusion en cm^2/s) ; D_0 (facteur de fréquence en cm^2/s) ; E_a (énergie d'activation en J/mol) ; R (Constante des gaz parfaits 8.314 (j/mole.K)) et T (Température absolue en K).

Partie II : Matériaux organiques

Les matériaux polymères organiques ont cent cinquante ans environ. Les matériaux polymères «plastiques» ont eu et reprennent de l'importance sur l'échelle du temps des matériaux exploités par l'homme.

Les matériaux polymères sont utilisés depuis l'Antiquité sous des formes essentiellement naturelles (bois, peaux, fibres) qui ont été remplacées par les matériaux métalliques jusqu'à la moitié du 20^{ème} siècle.

À partir des années 1930-1960, l'invention du nylon (1935), du polyéthylène (1933), du PMMA (1936), du PC (1953) et du PS (1959) ont contribué à renverser la domination des alliages métalliques.

Depuis les années 80, l'avènement des composites polymères renforcés par des fibres de verres puis des fibres de carbone plus résistantes a révolutionné le monde technologique.

Partout l'utilisation des matériaux plastiques apportent des solutions de fabrications simples, de réalisations fiables et esthétiques suite à la diversité des procédés de mise en forme comme l'injection, l'extrusion et le thermoformage avec un prix de revient compétitifs, autant d'atouts qui concurrencent les autres matériaux tels que les métaux et le bois.

Produites essentiellement à partir du pétrole, les matières plastiques sont l'un des symboles du XXe siècle, Ces quelques dates montrent l'évolution rapide de cette industrie. Les exigences actuelles et les standards internationaux (aéronautique, espace) accélèrent le processus et l'intégration de la matière plastique.

1. Définition et origines de la matière plastique :

Le terme « plastique » décrit une grande variété de composés organiques obtenus par synthèse chimique. Produites essentiellement à partir du pétrole, les matières plastiques sont l'un des symboles du XXe siècle, La bakélite (1909) est le plus ancien plastique entièrement synthétique.

Il existe également des plastiques naturels : poix, latex, bitume, brai, résines, laques, ambre, écaille, corne, et des plastiques d'origine animale généralement extraite du lait et utilisé dans la fabrication des produits médicaux . La matière plastique est composée principalement de polymères, qui a la propriété de se mettre en forme facilement par moulage, extrusion, coulage après un chauffage modéré (100-300 °C).



Figure 1. Utilisation des matériaux plastiques

2. Organique (chimie) des polymères :

La matière plastique obéit aux lois de la chimie organique, les matières plastiques sont toutes à base des dérivés du carbone, elles sont classées dans les composés organiques.

On appelle **polymère** une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées **monomères** (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Le terme **macromolécule** est souvent utilisé à la place de polymère. Dans un **homopolymère (exemple : PS)**, tous les motifs constitutifs sont identiques ; un **copolymère (exemple : PET)** est constitué de plusieurs types de motifs.

- **Les Monomères :**

Les plastiques ou « polymères », sont élaborés par synthèse chimique (construit chimiquement) à partir de molécules de base appelées Monomères

- **Les Polymères :**

Sous l'action de la pression, de la chaleur et d'un catalyseur, les molécules, ou monomères, se regroupent entre elles pour former de longues chaînes appelées polymères, ou macromolécules. Une macromolécule peut contenir de plusieurs centaines à plusieurs millions de monomères

- **Polymérisation :**

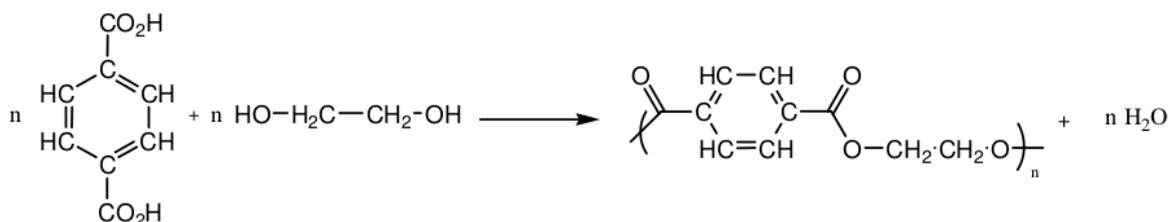
L'opération chimique liant les monomères entre eux, pour obtenir un polymère est appelée polymérisation.

- **Copolymérisation :**

Lorsque deux ou plusieurs polymères, de même nature ou non, sont liés entre eux chimiquement l'opération est appelée copolymérisation.

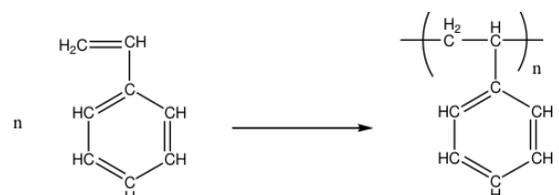
- **La polycondensation :**

La polycondensation est réalisée plus lentement que la polymérisation, mais l'enchaînement produit des résidus gazeux ou liquides (pertes). Cette réaction concerne : les polyesters et les polyamides.

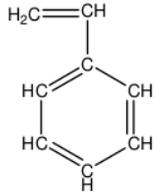
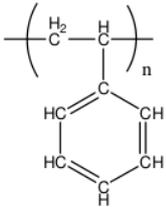
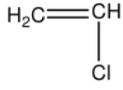
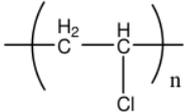
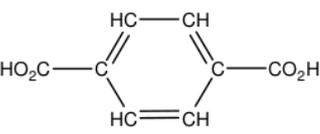
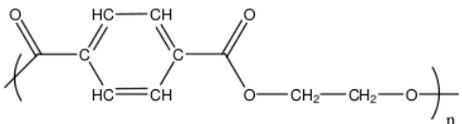
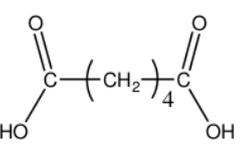
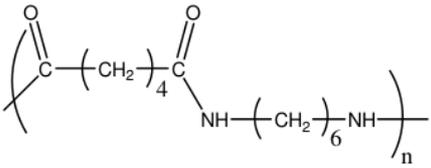


- **La polyaddition :**

La polycondensation, lorsqu'elle ne produit pas de produits résiduels, gazeux ou liquides, s'appelle polyaddition (sans pertes). Cette réaction concerne les polymères découlant des monomères possédant des fonctions alcène (C=C) (exemple : PE, PS, PVC).



Exemples de polymères :

	Monomère	Représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthène ou éthylène	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Sac plastique Sac poubelle Bouteille de produit d'entretien
PS (Polystyrène)	 styrène		Isolant thermique Emballage
PVC (Polychlorure de vinyle)	 chloroéthène ou chlorure de vinyle		Revêtement de sol
Polyester Exemple : PET (Polyéthylène téréphtalate)	2 monomères : un diacide et un dialcool Diacide :  Diol ou dialcool : $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$		Fibres textile : Tergal®, vêtement de sport, maillot de bain Bouteille d'eau minérale
Polyamide Exemple : Nylon 6,6	diacide et une diamine Diacide :  Diamine : $\text{H}_2\text{N}-\text{(CH}_2\text{)}_6-\text{NH}_2$		Fibres textile Corde de guitare

3. Degré de polymérisation DP_n :

La polymérisation des monomères ne conduit pas forcément à un produit unique, c'est-à-dire que la valeur de « n » n'est pas connue a priori. Ainsi la masse molaire d'un polymère n'est pas unique et elle dépend de la valeur de « n ». Pour rendre compte de cette dispersion de masse molaire moléculaire, on définit le nombre moyen de motifs par chaîne qu'on appelle degré de polymérisation : soit M la masse molaire du polymère et M_0 la masse molaire du monomère, alors le degré de polymérisation est :

$$DP_n = \frac{M}{M_0}$$

4. Structure des polymères :

Les différentes chaînes moléculaires s'organisent entre elles pour donner à la matière une structure. Des interactions physico-chimiques et des interactions géométriques vont se créer. On distingue deux types de structures : amorphe (état vitreux) et semi-cristalline.

a) État vitreux :

Le caractère très désordonné adopté en solution peut se retrouver à l'état solide, on a alors un solide amorphe, appelé état vitreux. C'est un état proche de l'état liquide, très désordonné. Les pelotes correspondent à des chaînes voisines enchevêtrées. L'état vitreux est un état hors d'équilibre thermodynamique, on le dit métastable, il est cinétiquement retardé.

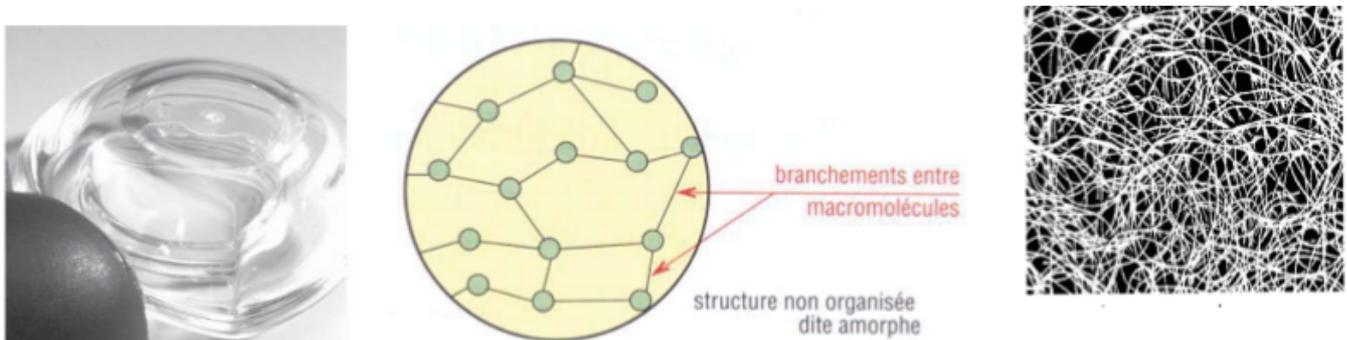
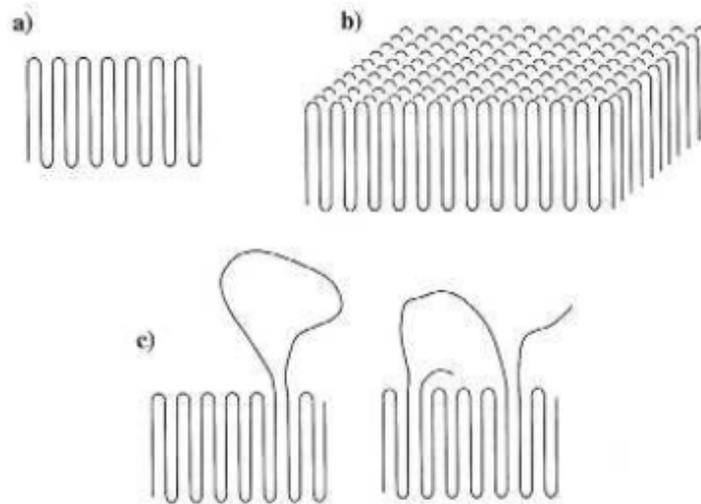


Figure i.1.2: Pièce en Polyméthacrylate de méthyle ABS amorphe

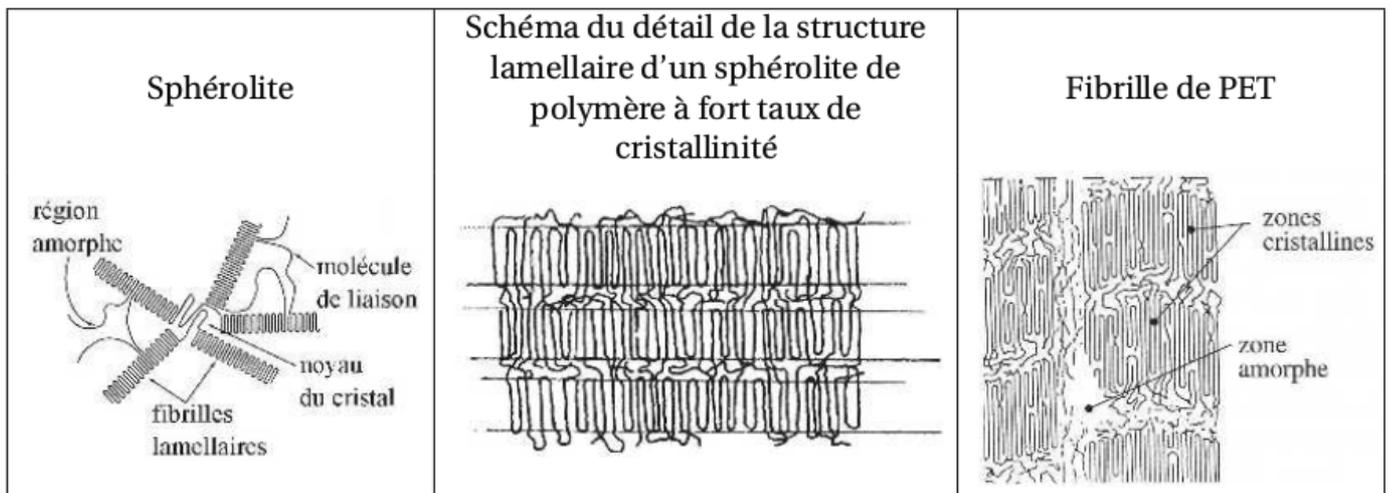
b) État semi-cristallin :

Pour certains polymères, on peut avoir des domaines, plus ou moins étendus, dans lesquels une structure ordonnée existe. L'arrangement le plus courant est la lamelle. Les chaînes se replient, plusieurs chaînes repliées se placent en parallèle pour former une lamelle. La structure est rarement strictement ordonnée : des chaînes peuvent sortir et revenir. Les lamelles s'organisent ensuite en sphérolites ou en structure fibreuse.

Dans l'arrangement en sphérolites, à partir de germes souvent polycristallins, se développent des structures grossièrement sphériques de 10 à 100 nm de diamètre. On observe des lamelles dirigées radialement dans la sphérolite. L'ensemble de lamelles formées selon un rayon est appelé microfibrille. Les différents sphérolites se rejoignent pour former des grains. Le polyéthylène, le polystyrène, le nylon et beaucoup de polymères linéaires donnent ce type de structure.



**Figure i.1.3: a) Chaîne repliée ; b) Lamelle ;
 c) Des chaînes sortent et reviennent**



Les structures fibreuses sont observées lorsqu'on étire le polymère modérément dans une direction. Il se développe des microfibrilles orientées dans le sens de l'étirement. On a donc des lamelles ou des feuillets et des zones amorphes.

On voit ainsi, qu'au sein d'un polymère coexistent des zones ordonnées, dans lesquelles se développent des interactions, et des zones amorphes (désordonnées) : on parle d'état semi-cristallin.

On peut caractériser un polymère par son taux de cristallinité, c'est le rapport de la masse de la phase

cristalline m_c , par la masse totale m : $x_c = \frac{m_c}{m}$

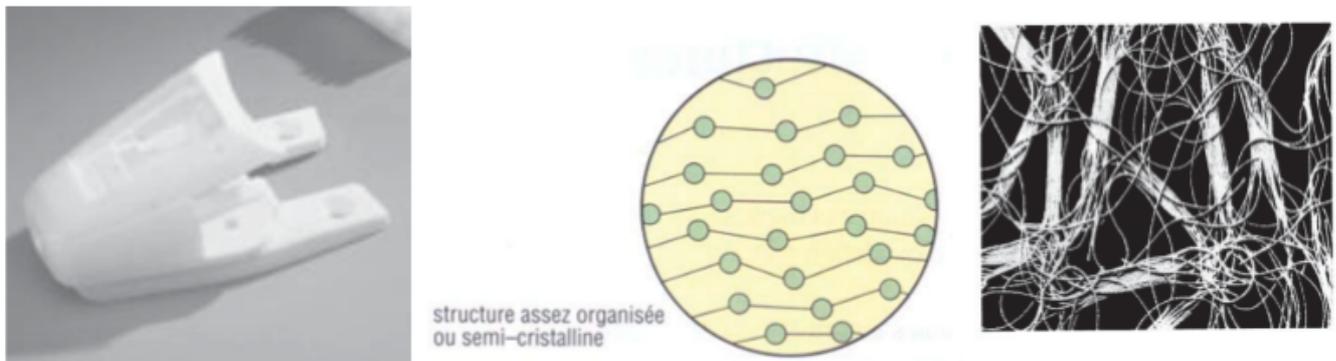


Figure i.1.4: Pièce en polyamide PA semi-cristallin

Les taux de cristallinité sont très variables d'un polymère à l'autre et dépendent bien sûr de la structure du polymère (linéaire ou réticulé) et donc de la nature chimique du polymère et de son mode d'obtention.

Polymère	Taux de cristallinité maximum	État du polymère
Polyéthylène haute densité	80	Très cristallin
Polypropylène isotactique	65	Très cristallin
Nylon 6-6	70	Très cristallin
PET	50	Amorphe
Polystyrène syndiotactique		Très cristallin
Polystyrène atactique		Amorphe
Polytétrafluoroéthylène	> 80	Très cristallin
Polyméthacrylate de méthyle atactique		Amorphe
Polychlorure de vinyle atactique	5	Amorphe

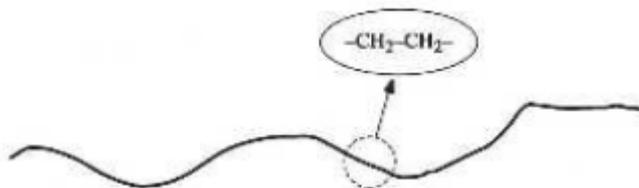
Structure semi-cristalline	Structure amorphe
-Retrait important (1.5 à 3%)	-Retrait faible (0.2 à 1%)
-Translucide ou opaque	-Matériau transparent
-Bonne tenue en température	-Tenue en température moyenne
-Bonne résistance mécanique	-Résistance mécanique limitée
-Bonne résistance à l'abrasion	-Faible résistance à l'abrasion
-Bonne résistance sous contraintes	-Résistance sous contrainte faible
-Coefficient de frottement moins important	-Coefficient de frottement plus important
-Très bonne tenue à l'hydrocarbure	-La tenue au hydrocarbure réduite

Tableau 1: Comparaison entre les matières semi cristalline et amorphe

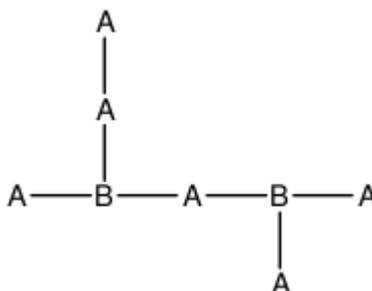
5. Les familles des matières plastiques :

On distingue les polymères :

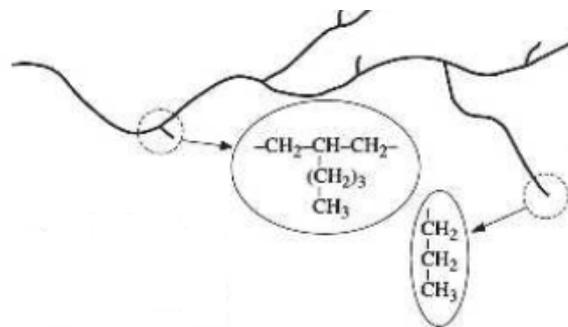
- **Linéaires** : A-A-A-A-A-A-A-A, représentés :



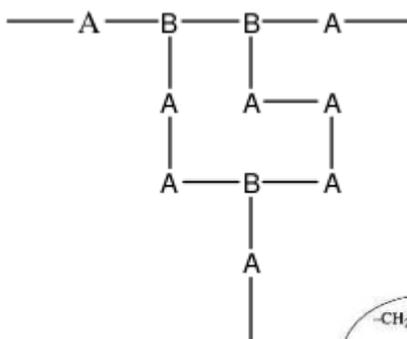
- **Ramifiés** :



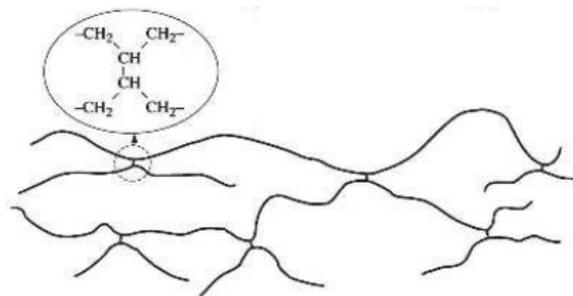
représentés :



- **Réticulés** :



représentés :

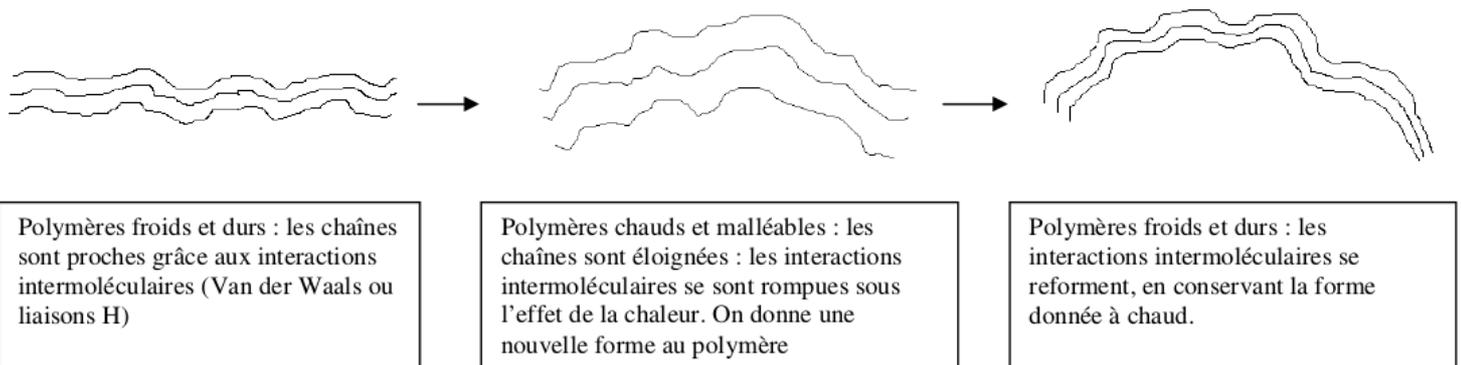


Les différences de propriétés résultent de la différence de structure des polymères et des interactions ou véritables liaisons entre les chaînes. On distingue 03 grandes familles :

(1) Polymère thermoplastique :

Sous l'effet de la chaleur, il se ramollit et devient malléable, en se refroidissant, il se durcit en conservant la forme donnée à chaud. Ex : PE, PS, Polyamide.

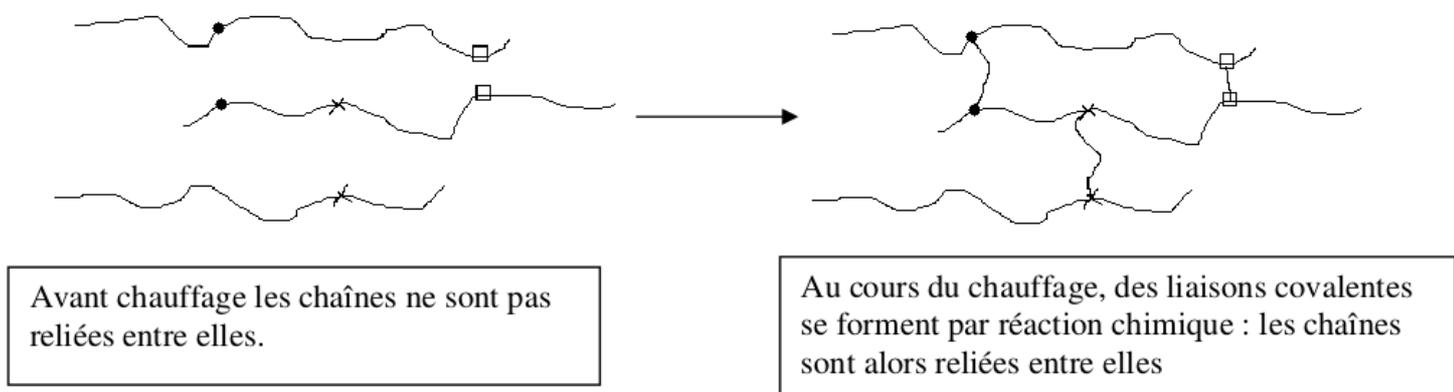
Explication : Les polymères thermoplastiques sont linéaires ou ramifiés.



(2) Polymère thermodurcissable :

Sous l'effet de la chaleur, il devient dur et ne peut plus fondre. Une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction du polymère.

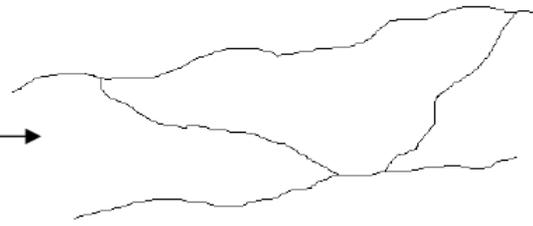
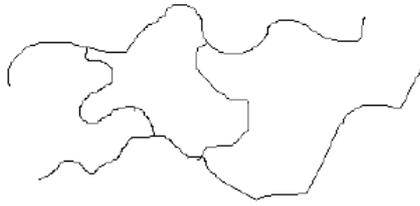
Explication : les polymères thermodurcissables sont réticulés : ils sont obtenus par réaction chimique : les réticulations (liaisons covalentes) sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues.



(3) Les élastomères :

Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. Ex : caoutchouc, polyester.

Explication : les élastomères sont des polymères réticulés :



Sans action mécanique : les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons covalentes incassables a priori.

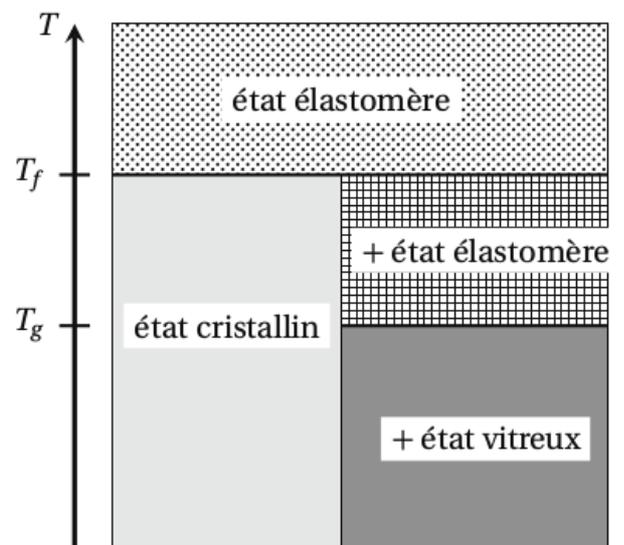
Avec action mécanique : les chaînes s'étirent mais sont toujours reliées entre elles grâce aux liaisons covalentes.

6. Transition entre les états vitreux et élastomère : transition vitreuse ou viscoélastique :

Le passage de l'état vitreux à l'état dit caoutchoutique ou élastomère se fait par élévation de la température, on appelle ce phénomène la transition vitreuse ou transition viscoélastique. La température correspondante est appelée température de transition vitreuse et est notée T_g (g pour « glass », verre en anglais), parfois T_v . Pour un polymère linéaire, la température de transition vitreuse est la température au-delà de laquelle il peut s'écouler.

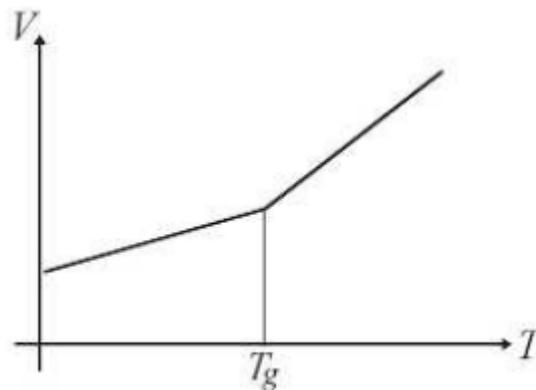
Physiquement, l'état vitreux se présente toujours sous forme solide, alors que l'état élastomère peut être soit un solide, soit un liquide très visqueux (Gel), cela dépend de la structure complète du matériau. Tout polymère présente, sauf s'il est hyper-rigidifié, une température de transition vitreuse.

La température de fusion cristalline (T_f) correspond à la température de disparition des zones cristallines, c'est la fusion des cristaux. Pour une température supérieure à T_f , on obtient un état élastomère. Un matériau semi-cristallin présente les trois morphologies (schéma ci-dessous). T_f est supérieure à T_g , le matériau ne peut être thermoformé qu'au-dessus de T_f .



Le suivi du volume massique V de l'échantillon de polymère en fonction de la température T permet le repérage de la température de transition vitreuse : on observe une discontinuité de la pente de la courbe.

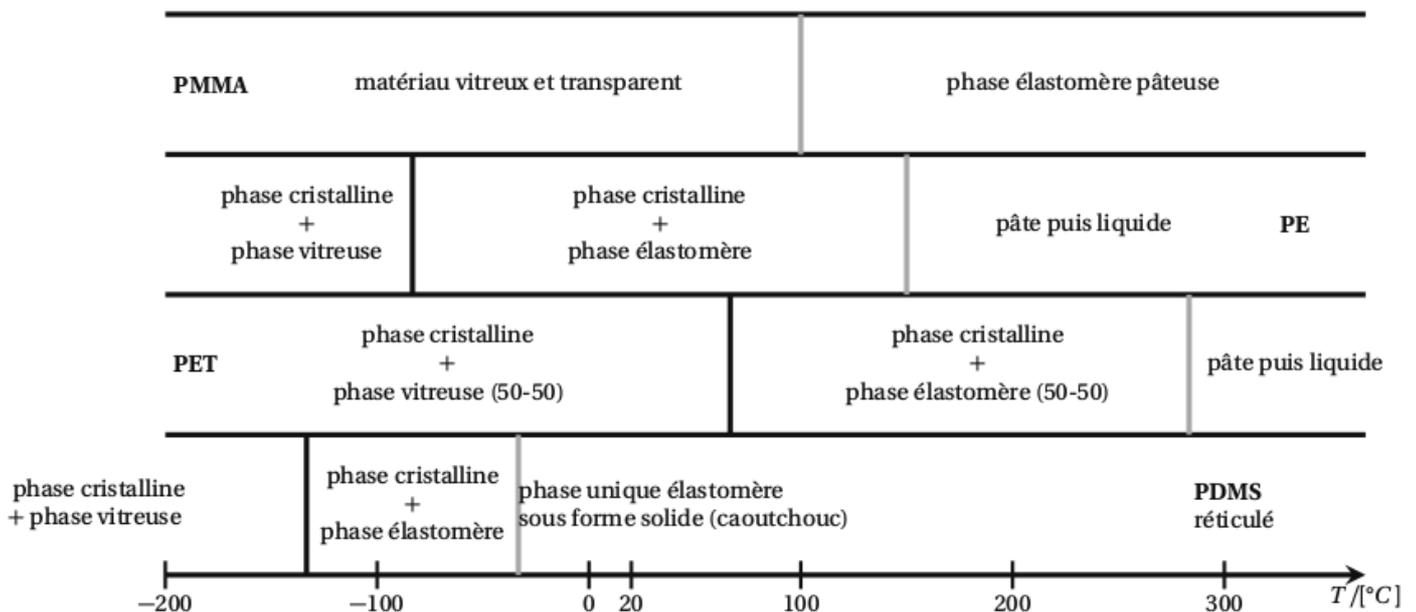
Rappelons que, pour un corps pur, à la température de fusion, il y a discontinuité du volume massique de l'échantillon.



Polymère amorphe

Un matériau ne présentant aucune zone cristalline (état vitreux uniquement à basse température) peut être mis en forme à une température supérieure à T_g . Il n'y a pas de fusion pour ces matériaux. L'usage d'un polymère dépend des températures de transition vitreuse et de fusion et de la température d'utilisation.

Le mode d'obtention du polymère est déterminant puisqu'il est responsable de la structure du polymère et donc de son aptitude à donner des polymères plus ou moins cristallins ou amorphes. L'énergie d'interaction entre les macromolécules conditionne les températures T_g et T_f .



Morphologies de matériaux polymères courants en fonction de la température (en trait plein : T_g ; en trait claire : T_f)

La température de transition vitreuse dépend de la vitesse du refroidissement de l'échantillon : elle est plus élevée pour un refroidissement rapide, la transition vitreuse est, en effet, un phénomène cinétique.

Tout facteur influençant le volume libre a une incidence sur la température de transition vitreuse, de même que tout facteur influençant la rigidité des chaînes (structure moléculaire du polymère, effet des plastifiants).

7. Les formes commerciales des matières plastiques :

La matière plastique utilisée par les industrielles sous plusieurs nuances et noms elle est constituée principalement d'un polymère, un adjuvant et un additif.

Ces différents composés sont introduits dans le polymère de base pour améliorer les propriétés mécanique, physiques, chimiques et thermique (résistance aux chocs, résistance au courant électrique, résistance au vieillissement, résistance aux hydrocarbures). Les dosages des différents composants doivent être précis. L'action de la chaleur assure la transformation vers la matière première définitive.

1) Les additifs

Les additifs entrent pour plus de 10 % dans la composition du produit fini.

- **Plastifiants** : les plastifiants sont des solvants lourds, qui incorporés au polymère de base, modifient sa structure. Le polymère modifié peut donner un matériau souple et flexible au lieu d'un matériau rigide.
- **Charges et renforts** : les charges et renforts sont utilisés en grande quantité dans le polymère pour diminuer son coût et augmenter la résistance mécanique du produit fini. Exemple : fibre de verre.
- **Agents gonflants** : les agents gonflants sont utilisés pour conférer une structure cellulaire et allégée au matériau après sa mise en forme. La transformation est réalisée sous l'action de la chaleur ou par réaction chimique.

2) Les Adjuvants

Les adjuvants entrent pour moins de 10 % dans la composition du produit fini, parfois moins de 1 %.

- **Les Colorants et les pigments** : les colorants solubles sont introduits dans le polymère, les colorants insolubles sont mis sous forme de dispersion au moment de la transformation de la matière plastique.
- **Les Lubrifiants** : les lubrifiants sont destinés à faciliter la mise en œuvre de la matière en particulier au cours de l'injection, ils réduisent le frottement entre la matière et l'acier de l'outillage. Ils sont utilisés entre 1 à 2 % de la matière d'œuvre.
- **Les Stabilisants** : les stabilisants sont destinés à ralentir ou retarder une transformation de la matière. Exemple : coloration aux ultraviolets.

- **Les fongicides** : les fongicides sont destinés à empêcher l'attaque des polymères par des organismes vivants. Ils sont utilisés pour les résines cellulosiques et vinyliques plastifiées et l'acétate de vinyle.

Généralement l'obtention des pièces de formes données est faites par des procédés de mise en forme permettant de réaliser des séries importantes ou de produit en continue. Pour les matières thermoplastiques, on emploiera principalement les procédés suivants :

- L'injection.
- L'extrusion.
- L'extrusion soufflage.
- L'injection soufflage.
- Le thermoformage.
- Le rotomoulage

Ces procédés sont aussi utilisés pour les matières thermodurcissable, mais qui nécessitent une attention particulière pour la température, d'autres procédés prennent place comme la **compression**.

Désignation de la matière	Abrév.	Exemples d'usage
Polyéthylène à haute densité	PEHD	Poubelles, bouteilles, tuyaux.
Polyéthylène à basse densité	PEBD	Poches, sacs, Sacs-poubelles. Flacons souples pour détergents
Polypropylène	PP	Pots de margarine et emballages alimentaires. Meubles de jardin. Caisses de transport, valises. Téléphones, pare-chocs de voiture.
Polystyrène acrylonitrile	SAN	Boîtes. Ordinateurs. Cassettes audio et vidéo
Polychlorure de vinyle	PVC	Poches à sang. Cartes de crédit Châssis de fenêtres, tubes et tuyaux
Polytéréphtalate d'éthylène	PETP	Bouteilles d'eau minérale Plaques allant au four. Anoraks, rembourrages de duvets et films vidéo
Polyuréthane	PUR	Rembourrages pour ameublement. Semelles de chaussures de sport. Roues de rollers
Acryliques	PMMA	Dessus de robinets Lunettes de protection Verres de feux de voiture.

Figure i.1.5: Utilisation des matières plastiques

Chapitre III : Propriétés physiques et mécaniques des matériaux organiques.

Introduction :

Tous les matériaux interagissent avec des agents extérieurs lorsqu'ils sont utilisés. La réponse à cette sollicitation extérieure est ce qu'on appelle une propriété.

Par exemple : Un matériau sur lequel s'exerce une force subit une déformation...

6 grandes catégories de propriétés

- Mécaniques
- Électriques
- Thermiques
- Magnétiques
- Optiques

Propriétés physiques : concernent le comportement des matériaux soumis à l'action de la température, des champs électriques ou magnétiques ou de la lumière

•Chimiques: Comportement dans un environnement réactif

I. Propriétés Physiques des matériaux polymères :

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles de ses composants quand il s'agit de la masse volumique ou de la reprise d'humidité. Pour le reste, ces matériaux sont souvent inhomogènes et il n'y a pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés à partir de celles de ses composants.

1) Propriétés optiques :

La propriété optique d'intérêt pour la lumière visible est la transparence, c'est-à-dire l'absence de diffusion et d'absorption dans le visible. Si certains groupes chimiques absorbent la lumière, une coloration apparaît, jaune d'abord, puis rouge à mesure que la longueur d'onde absorbée croît.

Des délocalisations des systèmes électroniques en sont la cause : groupes carbonyles C=O conjugués à des liaisons multiples voisines ou à des systèmes aromatiques. L'oxydation est une source de telles structures.

On peut citer l'exemple du PVC dont la chaîne perd H et Cl en donnant des liaisons doubles conjuguées ; les polysulfones sont naturellement ambrées par délocalisation du système des électrons aromatiques. D'une façon générale tous les polymères oxydés jaunissent, une couleur qui modifie la teinte des produits artificiellement colorés par des pigments.

L'indice de réfraction dépend de la nature des atomes et des liaisons qui les relient. Pratiquement les atomes lourds (Cl, Br, S, métaux de transition) et les liaisons multiples augmentent l'indice de réfraction. Cette propriété est utilisée pour réaliser des lentilles optiques plus légères que les verres minéraux.

L'absorption dans l'infrarouge ne dépend pour le polymère pur que de la nature des vibrations des atomes liés. La complexité des structures assure une absorption dans un spectre large, sauf pour une molécule simple comme le PE, qui a une importante fenêtre de transparence dans le proche infrarouge et qui ne protégera donc pas du gel par nuit claire.

2) Propriétés thermiques :

La conductibilité thermique est faible, de l'ordre $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; les polymères sont des isolants. Les charges peuvent augmenter la conductibilité. La capacité thermique à pression constante est de l'ordre du $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les variations importantes ne se manifestent que pour les semi-cristallins au passage de la fusion. Au delà on réchauffe un liquide. La transition vitreuse par elle-même n'absorbe pas d'énergie.

Pour des températures identiques le moulage d'un polymère cristal liquide est également plus facile puisque la transition cristal liquide/solide est moins énergétique que la transition liquide/solide.

3) Viscosité:

Macroscopiquement, pour dissoudre le matériau, il est plus avantageux d'avoir une surface de polymère maximale, donc d'attaquer une poudre. Le volume de solvant doit être grand. Ajouter le solvant à la poudre est voué à l'échec car il se formera immédiatement un gel à travers lequel la diffusion sera très lente.

Les enchevêtrements dans les solutions peu diluées sont très importants, et le comportement rappelle celui du polymère fondu au plateau caoutchoutique. La viscosité des solutions de polymères est très élevée. Il est nécessaire que le polymère ne soit pas réticulé pour pouvoir donner une solution. Dans le cas contraire les molécules de solvants ne peuvent qu'entourer les portions de chaîne sans pouvoir les séparer totalement. On obtient un gel dont le taux de gonflement est d'autant plus grand que le taux de réticulation est plus faible. Seules les portions non réticulées peuvent être extraites vers la solution.

Les solutions diluées, faciles à manipuler, sont des solutions à quelques pourcent. Les molécules de polymères prennent la forme de pelotes étendues qui s'interpénètrent ; les solutions quasi idéales supposent que les pelotes ne s'interpénètrent pas. La taille hydrodynamique de la pelote dépend de la « qualité » du solvant - nature chimique et température. Dans un champ d'écoulement non homogène, le solvant entraîne des

points différents d'une pelote à des vitesses différentes, ce qui provoque sa rotation sur elle-même, d'où un travail supplémentaire des forces de frottement entre le solvant et la macromolécule. Il y a une augmentation de la consommation d'énergie du système qui se traduit par une augmentation de la viscosité.

4) Propriétés électriques :

Les polymères organiques sont en général des isolants que des charges conductrices percolantes peuvent rendre conducteurs : graphite en poudre ou en fibres, fibres de nickel. La conductibilité en surface, faible, mais suffisante pour le rendre diélectrique.

Elle peut varier, en surface surtout, avec la prise d'humidité. Elle se situe en général entre 10^{-13} et $10^{-16} \Omega \cdot \text{cm}$; les valeurs de la résistance spécifique superficielle en ohms sont 10 fois plus faibles. Elles peuvent être anisotropes pour certains thermoplastiques semi-cristallins orientés.

La rigidité diélectrique dépend de l'épaisseur de l'échantillon ; sous 1 mm la tension de claquage dans l'air est de quelques kilovolts, jusqu'à 40 kV. Elle est différente, et un peu plus élevée, dans les huiles de transformateur ou d'imprégnation des condensateurs.

II. Propriétés mécaniques des matériaux polymères :

Elles concernent la déformation d'un matériau soumis à une force.

Les principales sont :

- **La résistance** : caractérise la contrainte maximale que peut supporter un matériau avant de se rompre
- **La dureté** : résistance d'un matériau à la pénétration
- **La ductilité** : capacité du matériau à se déformer de manière irréversible avant de rompre
- **La rigidité** : fonction de l'intensité des liaisons entre atomes ou molécules (module d'Young)
- **La ténacité** : capacité d'un matériau à emmagasiner de l'énergie avant sa rupture

➤ Quand un corps est soumis à l'action de forces extérieures des contraintes internes s'établissent
A ces contraintes sont associées des déformations  Relations entre contraintes et déformations.

(1) Comportement mécanique :

➤ **Essai de traction** : Le plus simple et le plus courant, il consiste à placer une éprouvette du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur le matériau jusqu'à sa rupture. On enregistre la force et l'allongement, que l'on peut convertir en contrainte déformation.

La grandeur caractérisant la résistance à la traction est le module d'Young (voir cours de physique). On l'obtient en étirant un échantillon de polymère, appelé éprouvette, de longueur initiale ℓ_0 et de section initiale S_0 . On soumet donc l'éprouvette à une force \vec{F} , la contrainte est $\sigma = \frac{F}{S_0}$. On suit l'évolution de l'allongement relatif ou déformation relative ou taux d'allongement $\varepsilon = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}$. Quand la fonction $\sigma = f(\varepsilon)$ est linéaire, on définit le module d'Young ou

module d'élasticité selon : $E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{S_0}}{\frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}}$. C'est alors la loi de Hooke. Le module est homogène à une pression et s'exprime en MPa.

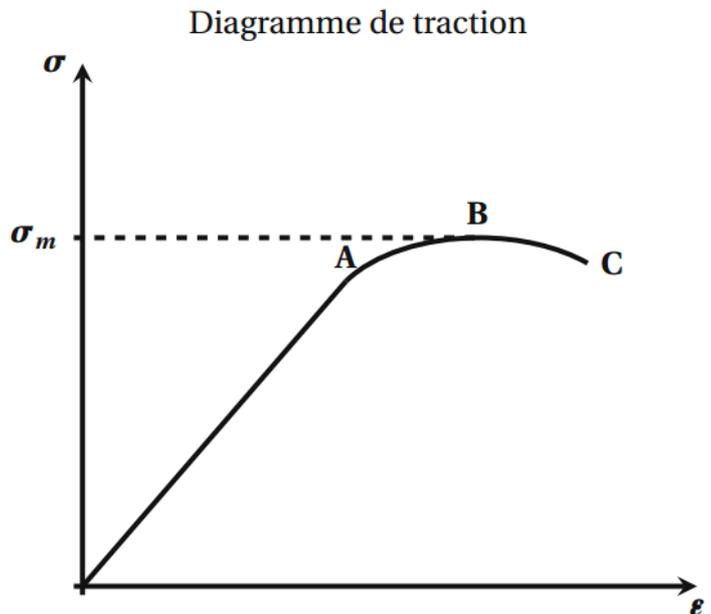
Pour les polymères, E est nettement plus faible que pour les matériaux métalliques et la partie linéaire de la fonction $\sigma = f(\varepsilon)$ peut être très limitée.

La courbe obtenue peut, pour un polymère, avoir l'allure ci-contre.

Le domaine linéaire s'étend ici jusqu'au point A.

Au-delà, la déformation devient permanente, l'éprouvette ne reprend pas sa longueur originelle si la contrainte cesse, elle conserve un allongement permanent.

En B, il se produit une striction, la rupture de l'éprouvette survient peu après au point C.



La résistance à la contrainte correspond au maximum de la courbe : $\sigma_m = \frac{F_m}{S_0}$.

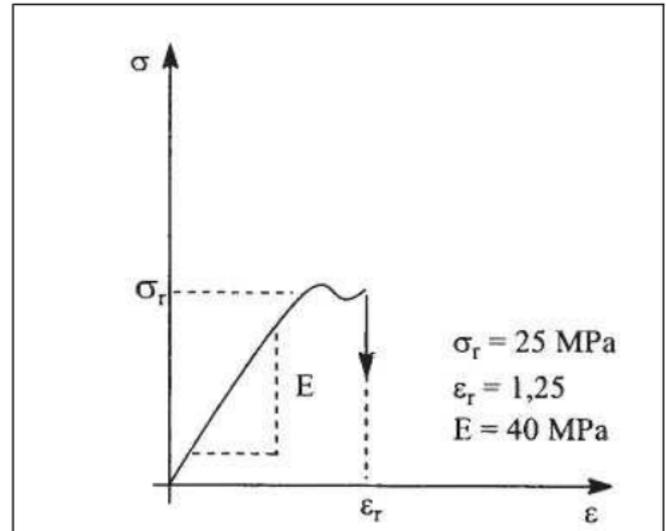
La résistance à la traction est donc l'aptitude d'un matériau à subir plus ou moins un allongement sous l'effet d'une traction.

On la distinguera de la rigidité qui traduit la résistance à cette déformation. Un matériau est rigide s'il se déforme peu sous l'effet d'une contrainte (E est très grand, pente très forte du diagramme de contrainte).

On distingue plusieurs types de diagramme de traction selon le type de polymère. Ils se distinguent par la forme de la courbe et par les ordres de grandeur de E , de σ_m et de σ_r contrainte à la rupture.

- **Polymère mou et peu résistant**

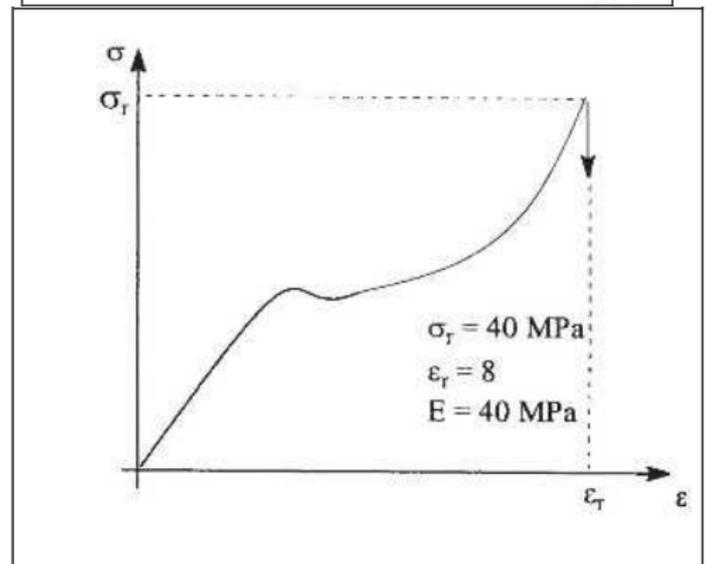
Il s'agit de polymères de faible masse molaire, dépourvus d'enchevêtrements. E est modeste, ces polymères présentent une faible résistance à la rupture, laquelle survient peu après la zone de linéarité.



- **Polymère mou et résistant**

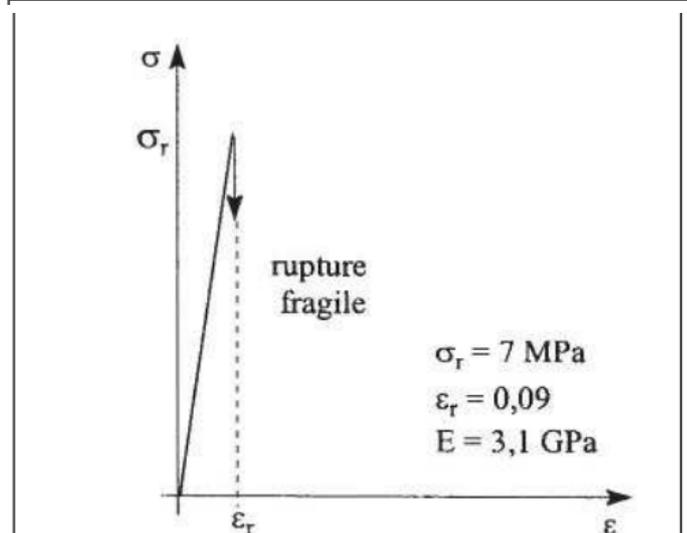
Ce sont des élastomères présentant un module d'élasticité relativement modeste mais pouvant subir des déformations importantes avant de rompre. Leur déformation est quasi-élastique jusqu'au point de rupture. La forte augmentation du module d'élasticité dans la zone précédant la rupture indique un alignement des chaînes de polymère dans l'axe de la déformation.

Exemples : polyisoprène, polybutadiène



- **Polymère dur et fragile**

Certains thermoplastiques comme le polystyrène ou le polyméthacrylate de méthyle sont, à une température inférieure à T_g , durs et cassants. Leur module d'élasticité est élevé et la rupture survient dans la partie linéaire de la courbe de contrainte, leur déformation est nécessairement faible.



- **Polymère dur et ductile**

D'autres thermoplastiques, tels le polyéthylène et certains polyesters ou polyamides, subissent une rupture ductile. Au-delà de la zone linéaire, les chaînes s'écoulent, l'échantillon se déforme de manière irréversible (au sens trivial du mot), c'est le phénomène de striction, la section de l'éprouvette diminue, la température augmente, la viscosité est réduite, l'écoulement est favorisé.

Au-delà du seuil de plasticité, la striction se propage, la déformation intervenant à contrainte égale voire inférieure. La courbe peut remonter juste avant la rupture reflétant l'existence de points d'enchevêtrements limitant le déplacement des chaînes.

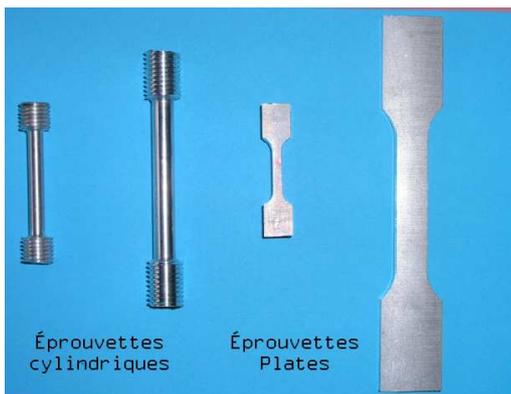
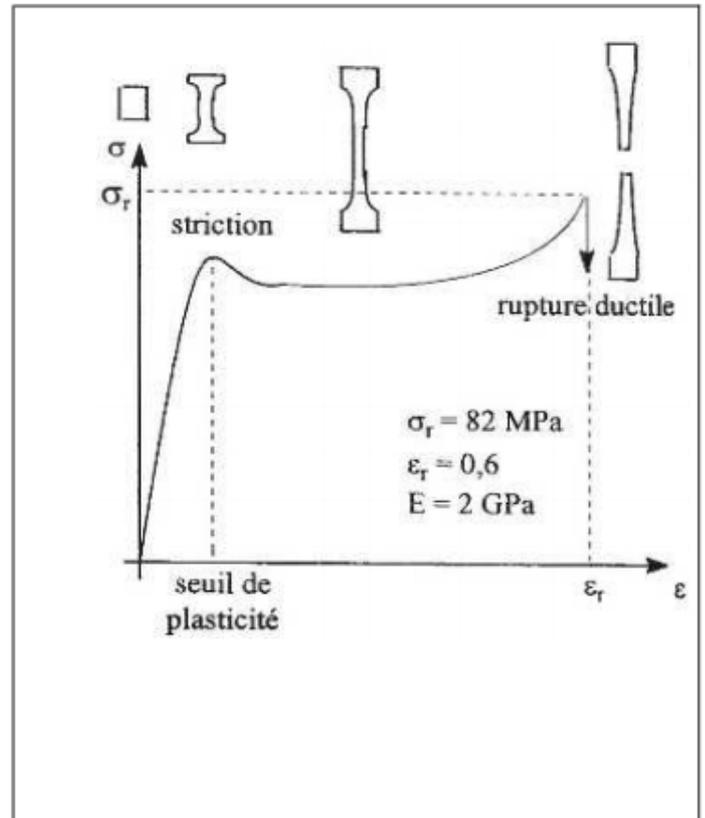


Figure I.2: Éprouvettes de traction



Figure I.1: Machine d'essai de traction

Bibliographie

- M. Dupeux, AIDE-MÉMOIRE : Science des Matériaux, 2^{ème} édition, Paris : Dunod, 2008.
- J.P. Mercier et al., Introduction à la science des matériaux, 3^{ème} édition, Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2002.
- J. P. Trotignon, Précis de matières plastiques : Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation, 2^{ème} édition, Paris: Coll. AFNOR Nathan, 2006.
- C F P, concevoir un produit injecté, Lyon: Centre de Formation de la Plasturgie, 2002.
- M. Carrega, Aide mémoire matières plastiques, Paris : Dunod, 2007.
- J. F.Pichon, Aide mémoire- injection des matières plastique, Paris : Dunod, 2001.
- C.Corbet, Mémotech en matières plastiques, Paris : educalivre, 2001.