



UNIVERSITE A. MIRA - BEJAIA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Polycopié de Cours

Classes des matériaux et des polymères

Présenté par :
Dr. L. ZAIDI

Pour les étudiants Master
Domaine : Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés
Spécialité: Génie des Polymères

Sommaire

Introduction Générale

Chapitre I:

Matériaux : généralités et définitions

- I.1. Introduction
- I.2. Qu'est-ce qu'un matériau ?
- I.3. Définition de la matière
- I.4. Etats de la matière.
- I.5. Types de liaisons chimiques.
- I.6. Cohésion des solides ioniques et moléculaires.
- I.7. Propriétés recherchées des matériaux
- I.8. Classification des matériaux selon la nature des liaisons
 - I.8.1. Métaux et alliages
 - I.8.2. Céramiques et verres
 - I.8.3. Polymères
- I.9. Comparaison entre les différentes classes de matériaux
- I.10. Endommagement des matériaux avec le temps

Chapitre II:

Matériaux organiques : polymères

- II.1. Introduction
- II.2. Définition d'un polymère
- II.3. Classification des polymères
- II.4. Présence des polymères dans l'environnement
- II.5. Classement des polymères par leurs propriétés (thermiques, mécaniques, électriques et optiques).

Chapitre III:

Matériaux composites à matrice organique

- III.1. Introduction

III.2. Définition d'un matériau composite

III.3. Constituants des matériaux composites (matrices, renforts et charges)

III.4. Interface renfort/matrice

III.5. Classification des matériaux composites par taille de renforts

III.6. Atouts des matériaux composites

III.7. Applications des matériaux composites

Conclusion

Références bibliographiques

Introduction Générale

La science des matériaux traite l'ensemble des matériaux : métaux, céramiques, polymères et composites de manière unifiée avec les mêmes concepts théoriques et les mêmes outils expérimentaux. Les utilisateurs de matériaux doivent en connaître leurs propriétés et leurs performances majeures. Celles-ci couvrent aussi bien le domaine économique et environnemental que scientifique.

Elle a pour objectif d'établir les relations existantes entre la composition et l'organisation atomique ou moléculaire, les propriétés des matériaux et de fournir à l'étudiant une vision claire sur les grandes classes des matériaux, sur leurs caractéristiques physico-chimiques pour pouvoir donner leur limite d'utilisation.

Ce cours est destiné aux étudiants en formation de Génie des Polymères et à tout le public qui s'intéresse à la science des matériaux et à l'étude de l'impact des rejets solides sur l'environnement et au développement éventuel des techniques de valorisation (réutilisation, recyclage et compostage) de ces déchets solides, quels que soit leurs origines ou leurs formes.

Il permet de voir de manière succincte les différentes classes de matériaux et ce en prenant compte des liaisons physico-chimiques intervenantes au sein de la matière les constituants. Il permet également de dénombrer les propriétés qui en découlent et qui caractérisent chaque matériau.

Ce polycopié présente en premier chapitre les notions de base en rapport avec les différentes familles de matériaux (métalliques, céramiques et polymères), leurs propriétés, leurs applications et leurs dégradations.

Le chapitre deux détaille une classe de matériaux qui est les polymères. Le même chapitre porte sur la présence des polymères dans l'environnement où on a parlé de déchets de matières plastiques et les méthodes de valorisation de ces derniers.

Le troisième chapitre traite les matériaux composites à matrice organique. On a rapporté les définitions, la composition, les types, les propriétés et applications des matériaux composites.

Chapitre I

Matériaux : généralités et définitions

I.1. Introduction

L'être humain a depuis ses premiers pas sur terre eu recours aux différents matériaux présents dans la nature. Ceux-ci se sont avérés indispensables à la vie journalière. En effet, des outils de chasse en pierre aux gadgets électroniques, l'homme a dû appréhender les matériaux de diverses natures.

Les matériaux sont omniprésents dans notre quotidien. Il n'est pas de structures, d'infrastructures sans matériaux. Il n'est pas de transport ni de production d'énergie sans matériaux. On les dit aujourd'hui nano-structurés, architecturés ou bien encore intelligents. Ils occupent une place fondamentale dans l'activité économique mondiale et sont également l'objet d'une attention particulière de la part des acteurs académiques qui ne cessent de les améliorer, de les adapter et de les optimiser pour répondre aux exigences technologiques, environnementales et sociétales croissantes.

I.2. Qu'est-ce qu'un matériau ?

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle que l'homme utilise pour la construction des objets, machines, bâtiments etc. Il est élaboré à partir de matières premières qui sont soit renouvelables (bois, laine) soit non renouvelables (pétrole, sable, terre, minéral). Ces derniers sont présents sur terre en quantité limitée. Aussi, un matériau est la forme marchande d'une matière première que l'on met en forme à l'aide de divers procédés de fabrication ou de transformation dont le produit fini est un objet d'utilisation courante ou technique. Enfin, comme il faut transformer le matériau, la prise en compte du procédé est incontournable. La difficulté à ce stade est qu'il en existe plusieurs dont les caractéristiques sont très différentes : mouler, extruder, souffler, usiner à la fraise, au fil, à l'eau, au laser, à l'acide, meuler, polir, éroder, électroformer, forger, couler, fritter, découper, emboutir, etc. Dans chacune de ces étapes, le matériau est central, car il est, *in fine*, l'objet ou le support d'un service.

I.3. Définition de la matière

La matière, c'est tout ce qui occupe un espace (un volume) et qui possède une masse. Elle est caractérisée par une structure microscopique qui résulte de l'assemblage de plusieurs éléments chimiques. L'organisation de ces derniers décrit les états de la matière. Elle peut exister sous 03 formes: solide, liquide ou gazeuse.

La nature chimique, la forme physique (phases en présence, granulométrie et forme des particules, par exemple), l'état de surface des différentes matières premières, qui sont à la base des matériaux, leur confèrent des propriétés particulières.

I.4. Etats de la matière

La matière peut se trouver sous trois formes :

I.4.1. Etat solide

A l'état solide, les molécules ou les ions sont rangés dans l'espace de manière ordonnée, à des distances moyennes constantes et faibles (ordre quasi parfait).

I.4.2. Etat liquide

A l'état liquide, les molécules ou les ions sont en contact mais en mouvement constant. Les distances qui les séparent sont plus grandes que dans le cas du solide (désordre moins important).

I.4.3. Etat gazeux

A l'état gazeux, les molécules ou les ions sont très éloignés les uns des autres et en mouvement constant (désordre complet).

La figure I.1 ci-dessous permet d'illustrer ces différents états.

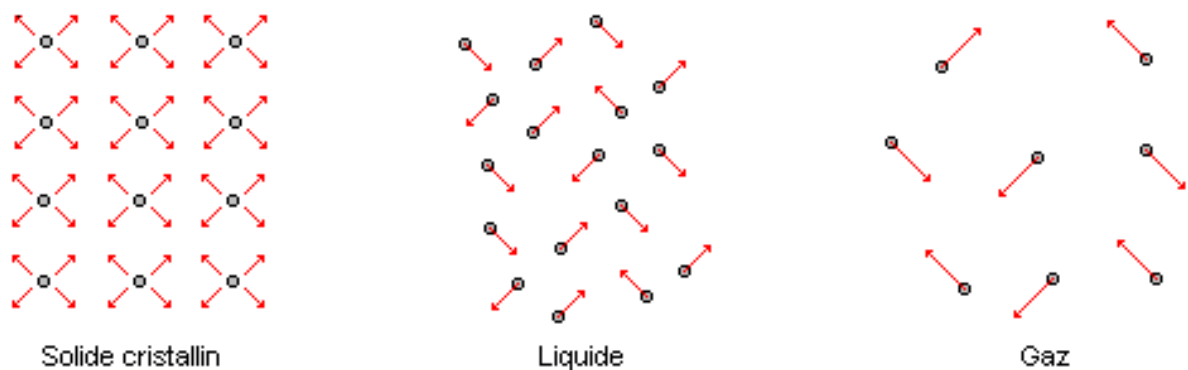


Figure I.1 : Illustration des différents états de la matière.

I.5. Types de liaisons chimiques

Il existe des forces ou des énergies qui permettent de maintenir les atomes liés au sein d'une molécule, nous parlons alors de liaisons intramoléculaires (chimiques). Les molécules quant à elles, sont maintenues liées grâce à des liaisons intermoléculaires dites physiques. La stabilité d'une molécule est due à l'existence de liaisons chimiques entre les atomes qui constituent cette molécule. Selon Lewis, une liaison entre deux atomes résulte de la mise en commun de deux électrons externes entre ces atomes.

I.5.1. Liaisons intramoléculaires (chimiques)

Les liaisons chimiques sont des liaisons dites primaires englobant 03 catégories :

- ✓ Les liaisons ioniques : résultant de forces électrostatiques qui ont lieu entre des ions portant des charges électriques de signes opposés.

Exemple : Molécule NaCl (figure I.2).

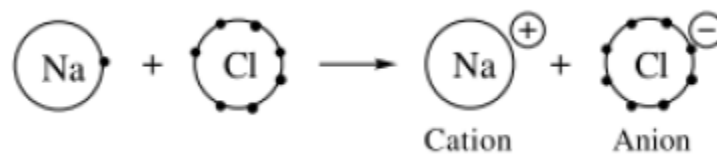


Figure I.2 : Liaison ionique de type NaCl.

- ✓ Les liaisons covalentes (homopolaires): résultent du partage d'électrons par deux atomes. La molécule formée peut être polarisée, si les deux atomes présentent un écart d'électronégativité important, ou non polarisée, si les deux atomes sont identiques ou d'électronégativité proches (figure I.3).

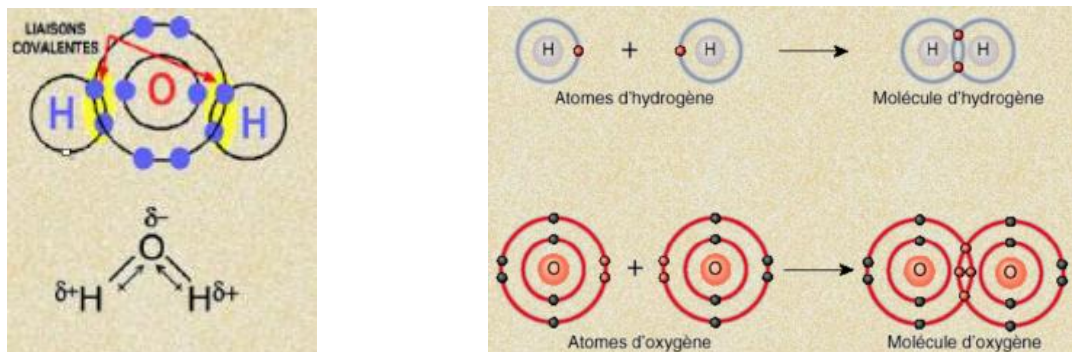


Figure I.3 : Liaison covalente polarisée (H_2O) et non polarisée (H_2 , O_2).

✓ Les liaisons métalliques : elles sont assurées par la mise en commun d'électrons de la couche périphérique. Un nuage d'électrons libres délocalisés est ainsi formé et permet la cohésion du reste des cations. La liaison métallique est caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons (figure I.4). Ces électrons sont mobiles et disponibles pour assurer la circulation éventuelle d'un courant électrique. Cette mobilité d'électrons explique la conductivité électrique et thermique élevée des métaux.

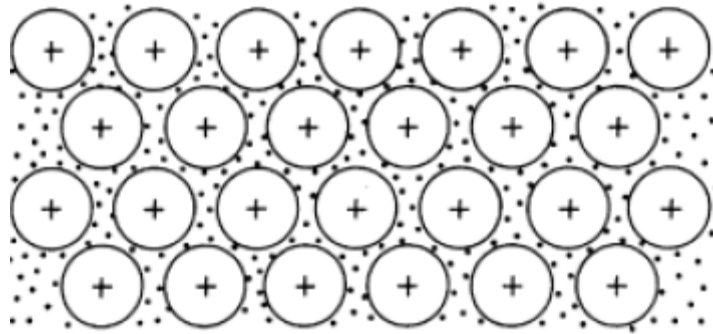


Figure I.4 : Représentation schématique de la structure électronique d'un métal.

(+) = ions positifs et (•) = électrons.

I.5.2. Liaisons intermoléculaires dites physiques

Les liaisons physiques ce sont des liaisons dites secondaires car leurs énergies sont plus faibles que celles des liaisons primaires. Elles apparaissent entre les pôles positifs et négatifs de molécules à répartitions de charges inhomogènes ou polarisables. On en distingue, les liaisons de Van Der Waals et les liaisons hydrogènes.

✓ Liaisons hydrogènes : ce sont des liaisons de nature électrostatiques qui s'établissent entre un atome d'hydrogène et un autre atome fortement électronégatif et/ou possédant des doublets libres.

✓ Liaisons de Van Der Waals : ces liaisons ont lieu entre deux entités (atomes ou molécules) dont tous les électrons de valence sont indisponibles pour établir les liaisons précédemment citées. Elles résultent donc de l'interaction des moments dipolaires (instantanés et induits) de ces entités.

La figure I.5 rend compte de la force des liaisons en comparant leurs énergies.

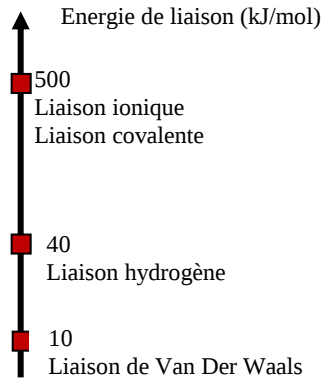


Figure I.5 : Force des liaisons en comparant leurs énergies.

I.6. Cohésion des solides ioniques et moléculaires

Qu'est-ce qu'une cohésion ?

La cohésion de la matière correspond à la force qui s'exerce entre les molécules d'un corps, s'opposant à leur séparation. Au sein de la molécule, la cohésion est assurée essentiellement par l'interaction électromagnétique. On peut ainsi définir, pour chaque molécule, une énergie de cohésion intramoléculaire qui est égale à la somme des énergies moyennes des liaisons présentes dans cette molécule. Dans une molécule A-B, l'énergie de liaison est l'énergie à apporter pour dissocier une mole AB gazeux en une mole de A gazeux et une mole de B gazeux. Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité...

La cohésion d'un solide ne repose pas entièrement sur un seul type de liaison.

L'ensemble des forces de liaisons interatomiques a essentiellement un caractère électrostatique. Ces forces de liaisons ne font intervenir que les électrons périphériques. Si on veut calculer l'énergie de formation d'une liaison, il faut non seulement tenir compte des forces d'attraction qui sont responsables de la création de la liaison, mais également de forces répulsives qui prennent naissance lorsque les atomes viennent en contact.

I.7. Propriétés recherchées des matériaux

L'ingénierie des matériaux s'intéresse maintenant de façon courante à leurs caractéristiques : physiques, thermiques, électriques, environnementales, sécuritaires et économiques.

Le choix d'un matériau, dans une utilisation, dépend de plusieurs critères :

- ✓ Caractéristiques mécaniques: limite élastique, dureté, résilience, ténacité, ductilité...
- ✓ Caractéristiques physico-chimiques: masse volumique, point de fusion, conductibilité électrique et conductibilité thermique, comportement à la corrosion, vieillissement...
- ✓ Caractéristiques de mise en œuvre : usinabilités, soudabilité, trempabilité...
- ✓ Caractéristiques économiques : coût raisonnable, disponibilité, expérience industrielle.

Propriétés économiques et environnementales	Coût et disponibilité Recyclabilité Durabilité Empreinte carbone
Propriétés physiques générales	Masse volumique Chaleur spécifique, coefficient de dilatation Conductibilité thermique, conductibilité électrique chaleurs latentes de transformation
Propriétés mécaniques	Module d'élasticité Limite d'élasticité, résistance à la traction Dureté Ténacité résistance à la fatigue Résistance au fluage Pouvoir amortissant
Propriétés thermiques	Conductivité thermique Capacité calorifique spécifique Coefficient de dilatation thermique
Propriétés électriques et magnétiques	Résistivité Constante diélectrique Perméabilité magnétique
Interaction avec l'environnement	Oxydation Corrosion Usure
Aptitude à la mise en œuvre	Facilité de mise en forme Assemblage Finition
Propriétés esthétiques	Couleur Texture toucher

I.8. Classification des matériaux selon la nature des liaisons

Les matériaux sont classés suivant plusieurs paramètres, leurs compositions (nature des espèces atomiques qui les constituent), leurs propriétés physico-chimiques (conducteurs, microélectroniques ou verres) ou encore selon la nature des liaisons de cohésion. Le classement entre grandes familles de matériaux repose en grande partie sur le type de liaison entre les atomes. La figure suivante illustre le cas de quelques solides liés par des liaisons diverses (figure I.6). On distingue différentes familles selon cette classification. Chaque famille est ensuite décomposée en classes, puis, éventuellement, en sous-classes, ce qui permettra de situer précisément un matériau donné.

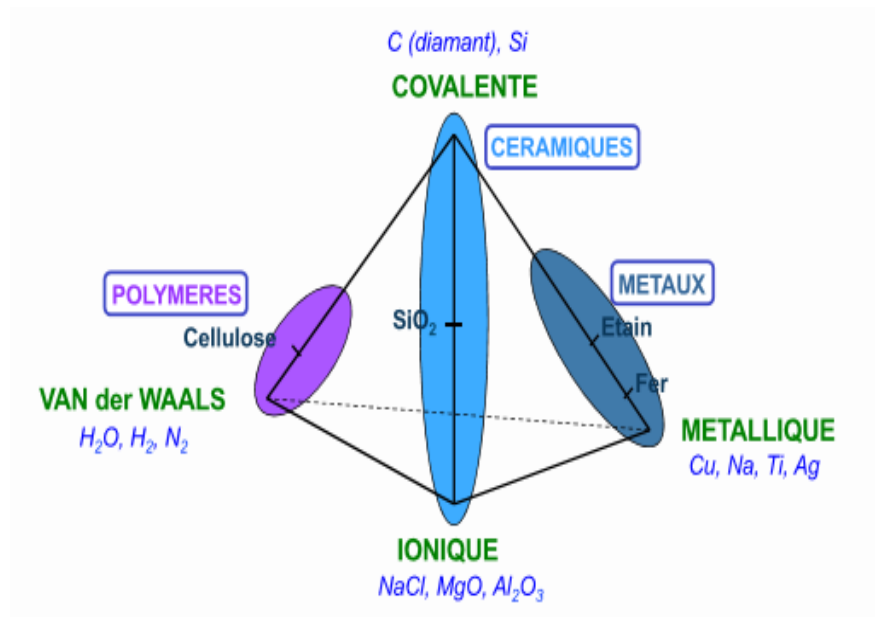


Figure I.6 : Nature des liaisons selon la classe de matériau.

En fonction de la nature des liaisons de cohésion dans un solide, la science des matériaux identifie trois classes de solides : les métaux, les céramiques et les polymères (schéma I.1).

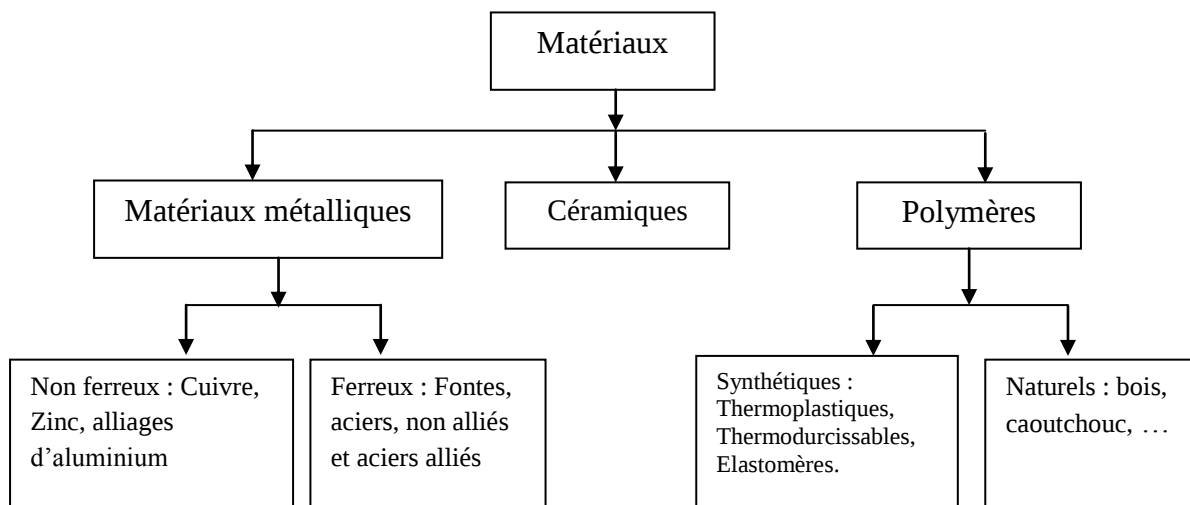


Schéma I.1 : Différentes classes des matériaux.

En 2012, la répartition mondiale de la consommation des principaux matériaux en millions de tonnes/an (tableau I.1).

Tableau I.1 : Répartition mondiale de la consommation des principaux matériaux.

Béton	~ 5000 Mt/an
Aciers	1300 Mt/an
Polymères	150 Mt/an
Aluminium	22 Mt/an
Cuivre	12 Mt/an

I.8.1. Métaux et alliages

La majorité des éléments recensés dans la nature sont des métaux. Ils représentent près de 84%, ils sont des éléments dont les électrons périphériques sont très peu liés au noyau. Les métaux sont des matériaux dont les éléments chimiques ont la particularité de pouvoir former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations (exemple : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ou Fe^{3+}). Ils sont donc facilement ionisés et oxydés et par conséquent on les trouve sous forme d'oxydes ou de sels très stables. L'obtention d'un métal à l'état pur requière donc des opérations très coûteuses. Toutefois, le fait que les liaisons chimiques soient de nature métallique, procure aux métaux de très bonnes propriétés physicochimiques (bonne conductivité thermique, bonne conduction électrique, bonne ductilité, etc.) Ils peuvent être caractérisés aussi bien de manière physico-chimique que de manière électronique.

Exemples : Acier, fonte, cuivre, fer, aluminium, etc.

L'état cristallin procure aux métaux des propriétés mécaniques particulières et extrêmement importantes, et qu'il convient de citer:

- La plupart des métaux manifestent un comportement de déformation plastique appelé ductilité. Cet étrange phénomène s'explique par la grande facilité de déplacement de certains défauts (dislocations) dans l'édifice cristallin des solides à liaisons métalliques. Cette déformation plastique est à l'origine du grand succès technique des métaux pour produire facilement des objets de forme complexe, en utilisant les très nombreux procédés de mise en forme comme le laminage, le tréfilage, l'extrusion, le forgeage, le matriçage, etc..
- Certains métaux très ductiles présentent une très grande ténacité (énergie de déchirement), c'est une autre conséquence de la ductilité. Pour ceux qui cristallisent dans le système « idéal » cubique à faces centrées, cette ténacité reste très importante jusqu'aux températures inférieures à -200°C . Pour cette raison, l'aluminium ou le nickel constituent des familles d'alliages spécialisées dans les applications cryogéniques. Cette ténacité élevée est le gage de

la sûreté de fonctionnement de nombreux systèmes et se trouve souvent exigée comme propriété essentielle dans un cahier des charges.

Pour les raisons exposées ci-dessus, les métaux sont donc les matériaux de structure les plus performants et leurs applications sont innombrables. On trouve parmi eux la famille géante des aciers qui sont, économiquement les matériaux les plus importants du monde.

Cependant, l'emploi des matériaux métalliques présente aussi d'importants inconvénients. Ils sont polluants, parfois toxiques, et leur élaboration également reste assez complexe. Pour beaucoup, leur ressource sur terre est limitée, et conduit à une exploitation dévastatrice de l'environnement. Enfin, hormis le cas exceptionnel des aciers, les métaux sont l'objet d'une économie spéculative qui va en s'aggravant.

Les métaux sont classés en deux grandes classes : les métaux ferreux et les métaux non ferreux.

Les métaux ferreux :

Le Fer, métal tenace et malléable, utilisé pour les grilles de jardin, portails, clôtures. La Fonte, alliage de fer et de carbone, qui est utilisée pour les radiateurs, les garde-corps et certaines canalisations. L'Acier doux, mélange de fer et de carbone, utilisé dans la construction sous forme de poutrelles ou de tôles, que l'on retrouve dans des grilles, portes, volets, etc. Tous ces matériaux doivent être protégés de l'oxygène et de l'humidité.

Les métaux non ferreux :

Le zinc, qui s'altère peu, est utilisé pour les gouttières, les couvertures de maison.

L'aluminium, qui se retrouve sur fenêtres, portes et portails grâce à sa résistance aux intempéries. Le cuivre, inaltérable à l'eau et à la vapeur d'eau. L'acier galvanisé, acier enrobé, qui est utilisé pour des portes de garages, des rambardes. Sur ces métaux, on est appelé à appliquer une sous-couche (protectrice) appropriée avant la finition.

I.8.2. Céramiques et verres

Les céramiques sont les premiers matériaux façonnés par l'homme. Cette famille regroupe des matériaux très diversifiés. La fabrication comprend en général une mise en forme (pressage, moulage, extrusion, etc.), suivie par un traitement à haute température (cuisson ou frittage). La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides pour les faire réagir et former le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire.

Ce sont des matériaux inorganiques, formés à l'aide de liaisons ioniques et covalentes. Ils résultent de la combinaison limitée d'éléments métalliques (Al, Mg, Ti, etc.) et d'éléments

non métalliques (généralement l'oxygène). Elles sont généralement des oxydes (silice SiO_2 , alumine Al_2O_3), des nitrures, ou des carbures. Actuellement, ils sont élargis à d'autres types de combinaisons (telles que le carbure de tungstène WC ou le nitrure de silicium Si_3N_4). Le groupe des céramiques englobe une vaste gamme de matériaux, comme les ciments, les verres, les céramiques traditionnelles faites d'argile (poteries), etc.

La structure cristalline des céramiques est plus complexe que celle des métaux, car au moins deux éléments chimiques différents sont présents. Il existe des céramiques ioniques, composées d'un métal et d'un non-métal (par exemple: NaCl, MgO) et les céramiques covalentes, composées de deux non métaux ou d'éléments purs (diamant, carbure de silicium, etc.). La structure des joints de grain est également plus complexe car des interactions électrostatiques entraînent des contraintes d'équilibre supplémentaires. Les ions de signes contraires ne doivent donc pas se toucher. C'est pourquoi la céramique présente une certaine porosité (environ 20 % en volume). Ils sont caractérisés par des liaisons fortes.

En termes de propriétés, ils détiennent le record de dureté, de rigidité, de résistance et de température de fusion auxquels s'ajoute le facteur économique (abondance à prix variables). Cependant, la complexité des procédés de leurs mises en forme ainsi que leur caractère fragile réduisent leurs utilisations.

On distingue deux familles principales des matériaux inorganiques, non métalliques:

✓ **Les céramiques** : On peut distinguer 2 classes de céramiques :

- **Techniques** : elles sont issues de la chimie de synthèse et leur composition est rigoureusement définie. Les céramiques de synthèse reconstituent des oxydes, carbures, et autres nitrures de métaux grâce à des procédés d'élaboration souvent complexes. Elles sont de très hautes performances, présentes dans les outils d'usinage les plus performants, du fait de leur dureté exceptionnelle et de leur résistance record à l'usure.
- **Traditionnelles** : elles sont dérivées de minéraux courants (comme par exemple le sable, le quartz, le diamant, le grès, les roches), leur composition est variable. Les ciments et les bétons sont également apparentés à cette famille. Ces matériaux sont connus pour leur dureté, leur caractère réfractaire (ils ne s'oxydent pas à haute température) et leur température de fusion très élevée. Mais ils sont tous fragiles.

Si les éléments de base nécessaires pour élaborer les céramiques sont très courants, ces matériaux ne possèdent pas de procédés de mise en forme et d'assemblage aussi performant que ceux des polymères et des métaux.

Enfin, certaines sont indispensables pour fabriquer les équipements travaillant à très haute température : fours, turbo-réacteurs, creusets et pièces pour la fonderie.

✓ **Les verres :** Le verre est constitué d'un mélange de sable de silice et de chaux et s'obtient en refroidissant un liquide « figeage de liquide surfondu » jusqu'à l'état solide, sans toutefois observer de cristaux. Les quatre principales méthodes de fabrication du verre sont le pressage, le soufflage, l'étirage et le fibrage. Sa structure amorphe permet d'expliquer l'isotropie de leurs propriétés dont une conséquence est la transparence.

Ils sont dérivés de minéraux courants, caractérisés par leur haute teneur en silice et leur structure totalement amorphe (vitreuse).

Les céramiques et les verres ont comme principale caractéristique mécanique d'être fragiles. Par contre, ils résistent bien à des contraintes de compression (très dures, très rigides), à la corrosion, à l'usure, aux agents chimiques et aux températures élevées (surtout les céramiques) ; ce sont des matériaux réfractaires (indice de réfraction d'un verre est d'environ 1,5). La transparence du verre est l'une de ses propriétés les plus importantes. Ces composés sont aussi de bons isolants électriques et thermiques.

I.8.3. Polymères

Cette catégorie regroupe tous les matériaux organiques (naturels ou synthétiques) ou parfois minérales. Un polymère est une substance composée de macromolécules qui sont constituées d'un enchaînement répétitif d'au moins un type de monomère. Les monomères sont reliés entre eux par des liaisons covalentes (entre les différents carbones). Les chaînes de polymères interagissent entre elles (liaisons intermoléculaires) avec des forces plus faibles comme les liaisons de Van der Waals.

En ce qui concerne leurs propriétés, les polymères se distinguent des deux autres catégories précédentes en étant plus légers, faciles à mettre en œuvre, se soumettant au recyclage ainsi qu'au mélange pour obtenir des matériaux « composites » ayant des propriétés particulières. De ce fait, ils suscitent un grand engouement industriel et scientifique.

Un plastique est un mélange dont le constituant de base est une résine ou polymère, à laquelle on associe des adjuvants (plastifiants, anti-oxydants,...) et des additifs (colorants, ignifugeants). On peut considérer 3 grandes familles de plastiques :

1. Thermoplastiques : les plus nombreux (90% de la production) et les plus faciles à mettre en œuvre, ils se ramollissent et se déforment sous l'effet de la chaleur. Ils peuvent, en théorie, être refondus et réutilisés plusieurs fois. Exemples : ABS, PMMA, PTFE, PP.

2. Thermodurcissables : plus difficiles à mettre en œuvre, ils ne se ramollissent pas sous l'effet de la chaleur mais se rigidifient et durcissent. Une fois créés, il n'est plus possible de les

remodeler par chauffage. De nombreuses colles et revêtements font partie de cette famille. Exemples : EP (araldite), UP (polyester).

3. Élastomères : naturels (caoutchouc) ou synthétiques, on peut les considérer comme une famille supplémentaire de polymères aux propriétés très particulières. Ils sont caractérisés par une très grande élasticité.

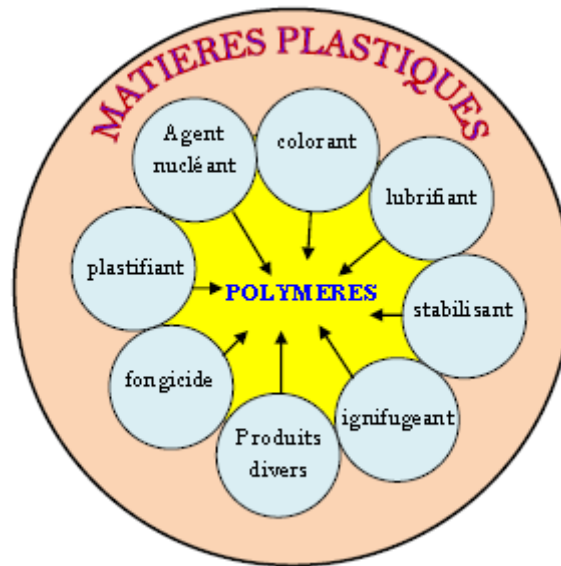


Figure I.7 : Les additifs aux polymères

Les additifs aux polymères

Ce sont en général des produits organiques qui, ajoutés aux polymères, modifient leurs propriétés chimiques, physiques et même mécaniques (figure I.7) :

Pigments et colorants : Selon que l'on désire colorer un produit opaque ou transparent, on utilise un pigment insoluble ou soluble.

Lubrifiants : Ils améliorent l'écoulement des polymères lors de leur mise en forme.

Plastifiants : Ils diminuent la rigidité. Ils permettent la mise en forme à des températures inférieures à la température de décomposition de certains polymères linéaires (figure I.8).

Stabilisants : Ils permettent de réduire les phénomènes de vieillissement lors de l'utilisation, dus à la chaleur, les UV, etc.

Ignifugeants : Ils améliorent la résistance au feu.

Fongicides : Ils empêchent l'attaque par des champignons.

Produits divers : Ils s'emploient pour accélérer ou retarder la polymérisation, limiter l'accumulation des charges statiques, désodoriser, etc.

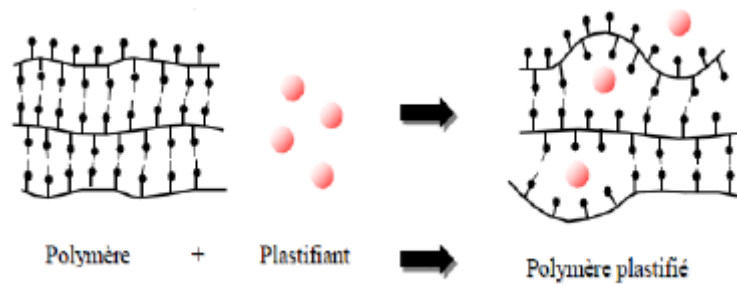


Figure I.8 : Effet du plastifiant sur le polymère.

I.9. Comparaison entre les différentes classes de matériaux

L'évolution de l'utilisation des différents matériaux au cours du temps s'est faite en fonction de leurs disponibilités, les besoins de l'homme ainsi que sa capacité à les manipuler comme le montre le graphique suivant (figure I.9) :

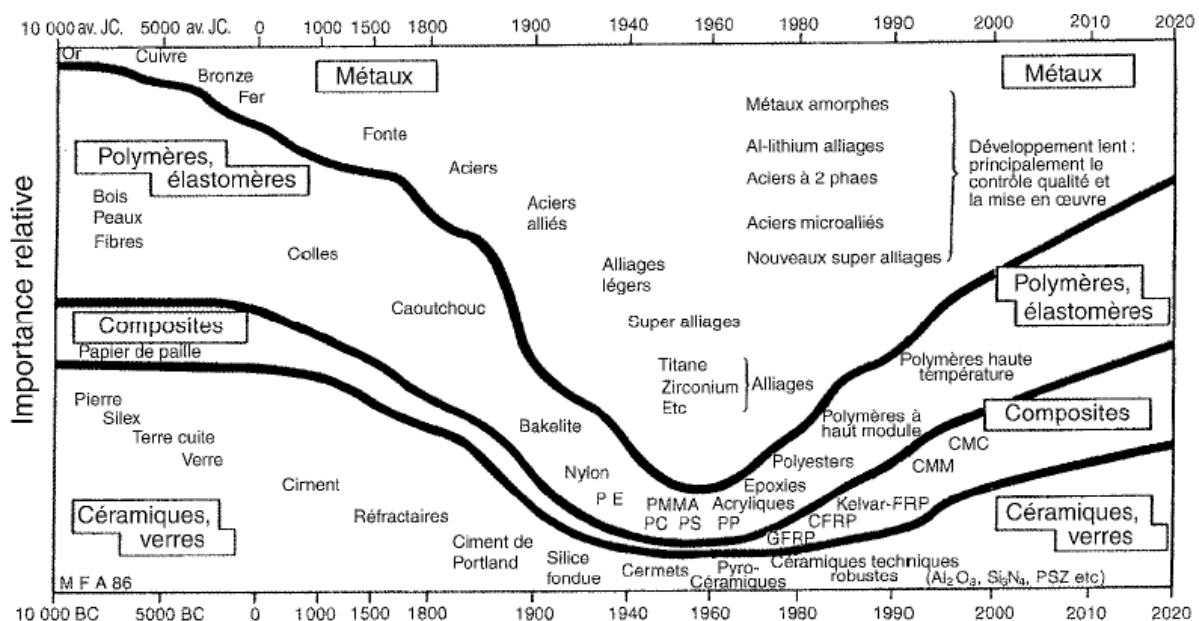


Figure I.9 : Evolution de l'utilisation des matériaux au cours du temps.

Avec l'avènement de l'ingénierie, le choix des matériaux se fit de plus en plus judicieux et ce en se basant sur leurs différentes propriétés. On distingue plusieurs types de propriétés des matériaux selon leurs utilisations. L'ingénieur, ou l'utilisateur en général, doit alors choisir non seulement un matériau répondant aux critères dictés par l'application voulut mais aussi à un coût raisonnable. Une comparaison globale des principales propriétés des matériaux se regroupent donc le tableau I.2.

Tableau I.2 : Comparaison globale des principales propriétés des différentes classes des matériaux.

Famille de matériaux	Métaux	Polymères et élastomères	Céramiques et verres
Densité	élevée	faible	faible
Rigidité (module d'Young)	élevée	faible	élevée
Coefficient de dilatation thermique	moyen	élevé	faible
Dureté	élevée	faible à élevée (fibres)	élevée
Ductilité (déformation à rupture)	élevée (plasticité)	élevée sauf à l'état vitreux	faible et aléatoire
Conductivité électrique, thermique	élevée	faible (isolants)	électrique : faible thermique : élevée
Résistance à l'environnement (corrosion)	faible en général	élevée	élevée
Température max. d'utilisation	élevée	faible (toujours < 200°C)	très élevée
Mise en forme	facile (déformation)	très facile (moulage)	difficile (frittage)

I.10. Endommagement (dégradation) des matériaux avec le temps

L'emploi des matériaux dépend considérablement de l'évolution de leurs propriétés physiques et mécaniques en fonction du temps et de l'*environnement* dans lequel ils sont placés. Il faut donc accorder une grande importance aux effets de l'environnement qui peuvent entraîner une variation considérable des propriétés physiques et mécaniques de ces matériaux. L'étude des phénomènes de dégradation et du vieillissement est donc d'une importance primordiale. Le vieillissement peut avoir une origine physique ou chimique. Les mécanismes de vieillissement varient de manière importante en fonction du type de matériau. Un des objectifs de la science des matériaux est d'obtenir des matériaux plus stables dans le temps et, par conséquent, plus fiables.

Le vieillissement (aussi appelé dégradation, endommagement, altération, détérioration) correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication selon Verdu (1984). Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de la morphologie. Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...). Les différents mécanismes responsables du vieillissement des matériaux peuvent être classés en

deux grandes catégories : physique ou chimique. L'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant, au cours du temps, dans un matériau. Pour des conditions extérieures comme (température, agents chimiques, radiations UV ...). La dégradation est causée par des facteurs environnementaux plus ou moins agressifs : attaque d'un produit chimique tel un acide concentré, dioxygène (oxydation), chaleur, radiation (photolyse), eau (hydrolyse), contrainte, etc. Ensemble, ces facteurs agissent souvent en synergie. La dégradation peut rendre le matériau inutilisable.

Dans la suite de cette partie, nous nous limiterons à l'étude de quelques exemples de dégradation de quelques matériaux.

Exemples de dégradation des différentes classes de matériaux

- **Métaux**

Dégradation : oxydation (corrosion/ rouille)

La corrosion des équipements métalliques a des impacts majeurs sur les coûts d'exploitation des installations industrielles, sur la fiabilité et la durée de vie des équipements, sur la sécurité et sur l'environnement. La corrosion et la dégradation des matériaux représentent un problème économique très important. On estime que chaque année le quart de la production de l'acier est détruit par corrosion.

La corrosion qui se produit à température ambiante est essentiellement une réaction, de nature électrochimique, entre les constituants du matériau et l'oxygène de l'air. Cette réaction d'oxydation est catalysée par l'humidité.

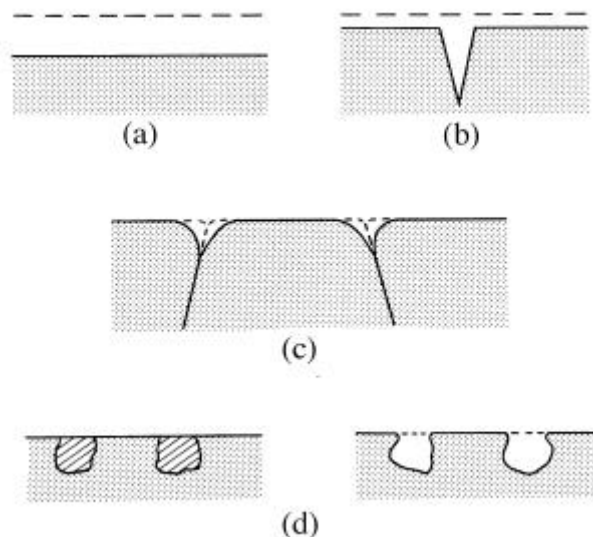


Figure I.10 : Quelques exemples de corrosion: (a) corrosion superficielle; (b) corrosion dans une fissure; (c) corrosion a un joint de grains; (d) corrosion dans une particule (précipité).

Dans de nombreux exemples (figure I.10), la *corrosion* est limitée à la surface. C'est le cas de l'oxydation qui se produit à l'interface métal-atmosphère et qui peut être complètement éliminée en isolant la surface du métal par un revêtement organique (peinture) ou par une couche d'oxydes étanches.

A haute température, c'est la corrosion sèche qui survient et en particulier l'oxydation. Lorsque la couche d'oxyde formée est dense et compacte, elle protège la surface du matériau contre une oxydation ultérieure.

- **Céramiques (inertes)**

Dégradation: très faible

Variation de température brusque (choc thermique)

Réaction à certains acides ou bases fortes.

Les céramiques, qui sont en majeure partie composées d'oxydes, sont en général beaucoup plus stables. Néanmoins, dans certains cas, elles peuvent subir des corrosions importantes sous l'influence des polluants chimiques présents dans l'atmosphère et dans les précipitations.

- **Polymères**

On distinguera trois types de vieillissement des polymères à savoir :

Vieillissement physique : où l'évolution irréversible du matériau n'est pas provoquée par une modification chimique des molécules ; seuls des mécanismes physiques interviennent. Ce type de vieillissement peut aussi avoir lieu sous l'action de solvants, de plastifiants ou encore de liquides tensioactifs.

Vieillissement thermique qui est provoqué par une exposition à température élevée. Au cours de ce vieillissement, la structure chimique des molécules subit une lente et irréversible évolution. Elle peut résulter de la superposition de mécanismes provenant du vieillissement physique et de réactions chimiques, parmi lesquelles l'oxydation joue un rôle souvent notable.

Vieillissement climatique : il s'agit là de problèmes très pratiques dus à l'exposition des polymères à des facteurs comme le rayonnement solaire (U.V), ou de l'irradiation par des particules (α , β ,...) ou d'autres, une atmosphère humide, ou encore l'immersion totale dans l'eau. Cela se traduit par des phénomènes de photodégradation ou de migration et d'extraction d'adjuvants (plastifiant-stabilisant) ou encore d'hydrolyse et de gonflement... ces phénomènes sont complexes et sont de nature chimique ou/et physique.

Dans les polymères organiques, la dégradation résulte de la rupture d'un certain nombre de liaisons de la chaîne sous l'action conjuguée ou non de la lumière, de la température et de l'oxygène de l'air. Ces réactions très complexes se produisent en général par l'intermédiaire de radicaux libres. Elles sont considérablement diminuées par des substances (stabilisants) capables d'éliminer la formation ou d'entraîner la neutralisation de ces radicaux.

Vieillessement photochimique

L'oxydation s'attaque spécialement aux ponts d'oxygène en produisant divers sous produits.

L'énergie (photons apportés par le rayonnement solaire) que le polymère absorbe provoque la rupture des liaisons chimiques et la création de radicaux libres. C'est l'amorçage du vieillissement photochimique. Le mécanisme est schématisé sur la figure I.11.

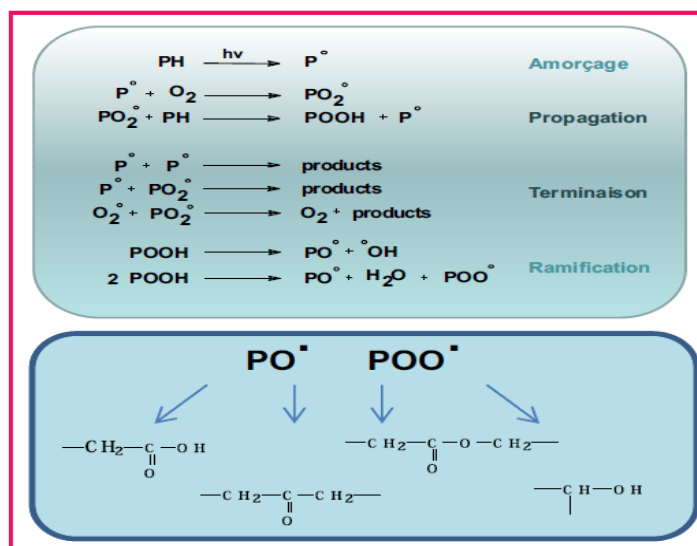


Figure I.11 : Mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne d'un polymère.

Chapitre II

Matériaux organiques : polymères

II.1. Introduction

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40, car pendant la guerre, il est apparu nécessaire de fabriquer certains matériaux qui manquaient. L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il ouvre désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes.

Ces dernières années, la consommation de matières plastiques a connu un essor considérable. Celles-ci ont remplacé les différents matériaux conventionnels tels que le bois, le métal, le verre ou le papier dans de nombreux domaines technologiques.

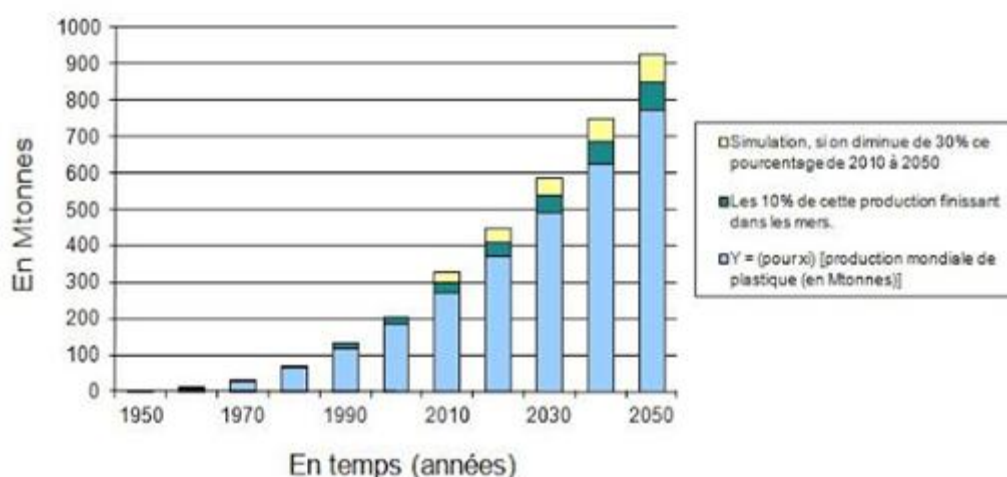


Figure I.1 : Production mondiale de plastique.

Le marché des matières plastiques dans le monde est sans cesse croissant. La demande mondiale était estimée à 350 million de tonnes en 2020 et devrait atteindre 750 million de tonnes en 2050 (figure II.1).

Il suffit de regarder autour de soi pour prendre conscience que les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. C'est pourquoi les exemples ci-dessous n'offrent qu'une vue très partielle de la réalité :

– dans l'alimentation et l'agro-alimentaire : bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs, sacs, poubelles, etc. pour leur résistance aux agents chimiques, leur légèreté et leur coût réduit ;

- dans le bâtiment : peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries, conduites, joints, panneaux, et même le béton armé pour leur qualité d'isolations thermique et électrique, leur légèreté et leur bonne résistance spécifique à faible coût ; par leur résistance spécifique élevée et l'obtention de formes complexes et esthétiques à faible coût ;
- dans l'ameublement : mousses, revêtements, skaï pour leur légèreté, leur isolation thermique et acoustique, leur facilité d'entretien.
- dans l'électroménager : pour l'obtention de formes, de couleurs nouvelles et leur isolation électrique ;
- Transports et en particulier l'automobile (pare choc, les feux, joints des portes, boucliers, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, réservoirs d'essence) ;
- dans l'électricité et l'électronique : carters, plaques, pour leur qualité d'isolation ;
- dans l'habillement : textiles artificiels, pour leur faible coût ;
- Hygiène : verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier (seringues, poches, tubes pour transfusion), couches.

Parmi tous les secteurs d'utilisation, l'emballage est le plus grand consommateur de matériaux plastiques (tableau II.1). C'est aussi le domaine où la durée de vie des produits est la plus courte, de l'ordre de quelques semaines à quelques mois. Les emballages constituent donc une part importante des déchets de matériaux plastiques.

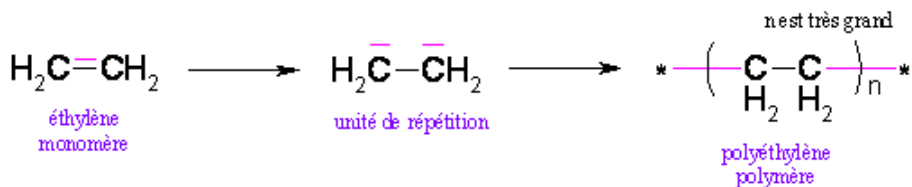
Tableau II.1 : Consommation des plastiques dans différents domaines d'application.

Nature de l'application	%
Emballage	33
Bâtiment/Construction	20
Electricité/Electronique	10
Automobile/Transport	7
Agriculture	5
Autres	25

II.2. Définition d'un polymère

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère.

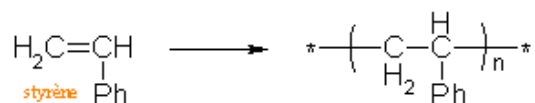
Exemples:



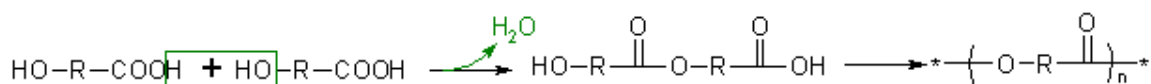
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ est l'unité de répétition du polymère.

n est le degré de polymérisation.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison.



Il n'y a pas que les doubles liaisons qui forment des polymères :



II.3. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon différents critères:

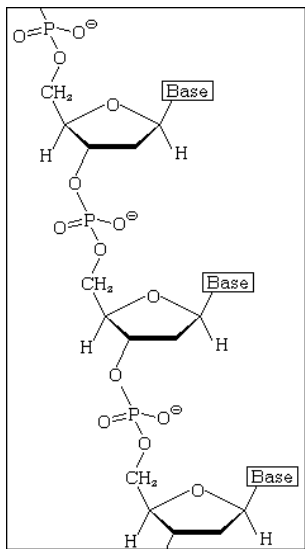
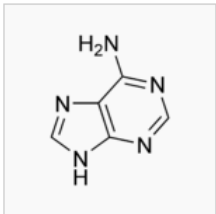
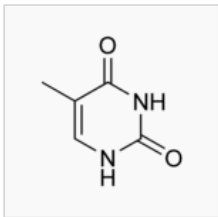
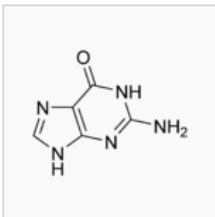
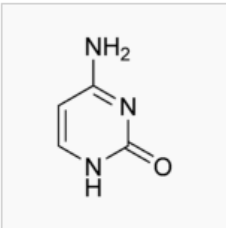
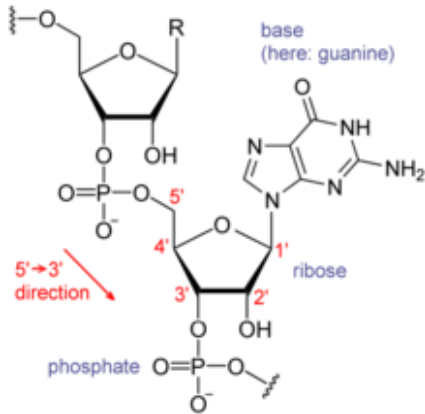
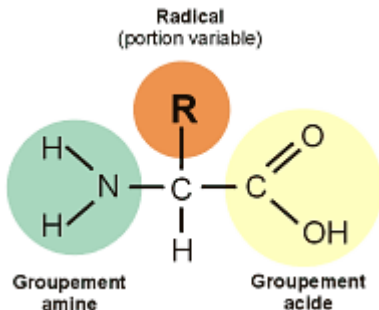
1. Selon l'origine ;
2. Selon la nature chimique des macromolécules (chaînes) ;
3. Selon la structure des chaînes ;
4. Selon les propriétés thermiques ;
5. Selon l'importance économique.

II.3.1. Selon l'origine des polymères

Les polymères peuvent être de différentes origines: animale, végétale, de synthèse ou de transformation.

II.3.1.1. Origine animale

Les polymères d'origine animale sont entre autres: les protéines, l'ARN, l'ADN,

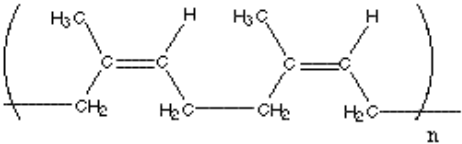
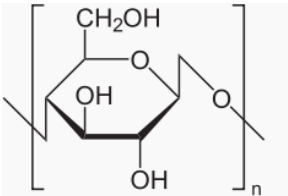
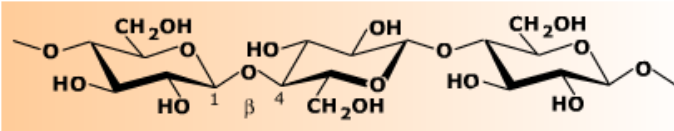
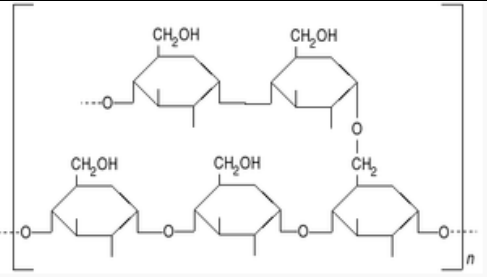
ARN: acide ribonucléique	
 Adénine  Thymine  Guanine  Cytosine	
ADN: acide désoxyribonucléique	
Les protéines Les protéines sont les molécules les plus complexes et les plus variées des êtres vivants. Près de 50% du poids sec d'un être vivant est fait de protéines. Une protéine est un polymère d'acides aminés. La plupart des protéines sont formées de l'union de 100 à 200 acides aminés. Les acides aminés sont formés d'un carbone auquel sont liés:	

Un groupement amine (NH_2) Un groupement acide (COOH) Une portion variable d'un acide aminé à l'autre (indiqué par la lettre R sur la molécule ci-contre; R pour <i>radical</i>).	
---	--

II.3.1.2. Origine végétale

Les polymères d'origine végétale sont entre autres: le caoutchouc naturel, cellulose, lignine, amidon.

Exemples

Caoutchouc naturel	 poly(isoprene)
Cellulose 	 Structure de la cellulose
Amidon	

II.3.1.3. Polymères synthétiques

Ils sont classés selon le procédé de synthèse: polycondensation ou polyaddition.

- **Polycondensation:** elle met en œuvre des réactions de condensations répétées de molécules polyfonctionnelles, qui doivent posséder au moins deux fonctions chimiques, avec ou sans élimination de composés tels que l'eau ou de petites molécules (ammoniac, hydrogène et les

hydracides). La polycondensation conduit à la formation de: polyamide, polyesters, polyuréthane, ...).

- **Polyaddition:** est une réaction en chaîne qui s'effectue à partir des centres actifs qui peuvent être des ions ou des radicaux libres. Elle se fait sans élimination de composés et par simplification en général d'une double liaison. Les polymères les plus connus obtenus par polyaddition sont: polyéthylène (PE), polystyrène (PS), polypropylène (PP), polychlorure de vinyle (PVC),...

II.3.1.4. Polymères de transformation

Ils sont obtenus par modification chimique de polymères naturels (nitration de la cellulose) , ou des polymères synthétiques (polymères greffés).

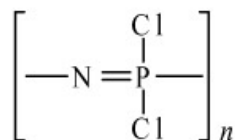
II.3.2. Selon la nature chimique

On distingue: les polymères minéraux, organiques et mixtes.

II.3.2.1. Polymères minéraux: Ils sont constitués d'un enchaînement de corps simples (hétéroatomes).

Polyphosphorique: $-(P_2O_5)_n-$

Chlorure de polyphosphonitrile:



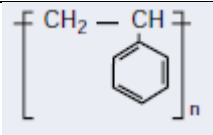
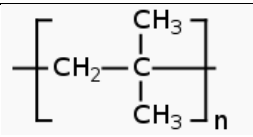
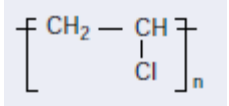
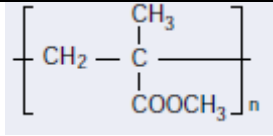
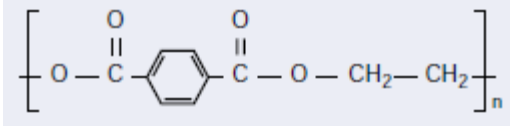
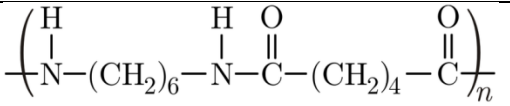
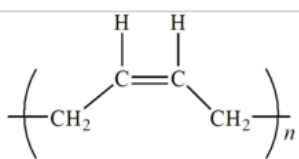
Polysulfure

-S-S-S-S-

II.3.2.2. Polymères organiques: Ils représentent la presque totalité des polymères à usage courant (tableau II.2).

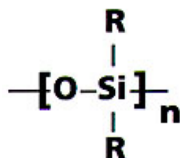
Tableau II.2 : Les principaux polymères organiques de synthèse.

Famille	Formule chimique	Nom du polymère
Les polyoléfines	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	Polyéthylène (PE)
	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Polypropylène (PP)

		Polystyrène (PS)
		Polyisobutylène (PIB)
Les polyvinyles		Polychlorure de vinyle (PVC)
Les polyacryliques		Polyméthylméthacrylate (PMMA), plexiglas
Les polyesters		Polyéthylène téréphtalate (PET)
Les polyamides		Nylon 6-6
Les polydiènes		Polybutadiène (PB)

II.3.2.3. Polymères mixtes: Ils sont constitués d'atomes de carbone (C) et d'hétéroatomes (Si, S, P, ...). Ces éléments peuvent être soit dans la chaîne principale, soit dans les motifs latéraux.

Exemple: Les polysiloxanes



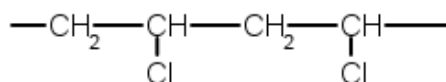
II.3.3. Selon la structure chimique des chaînes

Les polymères peuvent avoir une structure linéaire (monodimensionnelle), bidimensionnelle (lamellaire) ou tridimensionnelle (réseau).

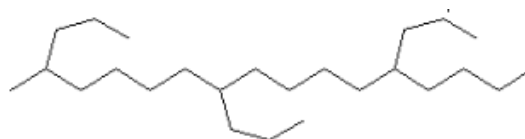
II.3.3.1. Structure monodimensionnelle: Les polymères monodimensionnels peuvent être des homopolymères linéaires ou ramifiés ou des copolymères statistiques, séquencés, alternés ou greffés.

- **Les homopolymères:** Quand un polymère est constitué d'un seul type de monomère, on l'appelle homopolymère. Les homopolymères peuvent être linéaires ou ramifiés.

Linéaire: Polychlorure de vinyle



Ramifié: Polyéthylène basse densité



- **Les copolymères:** Quand deux types de monomères sont réunis dans un même polymère, on l'appelle Copolymère.

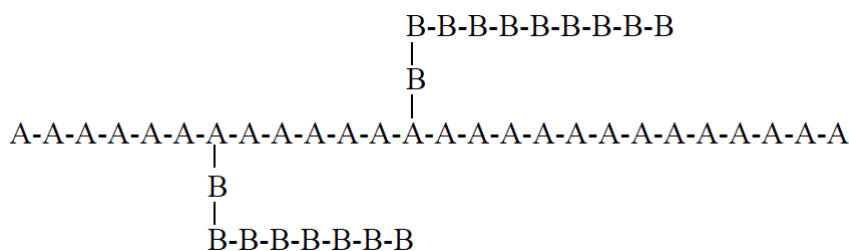
Alterné: -A-B-A-B-A-B-A

Séquencé (bloc): -A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B : dibloc [AB]

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A : tribloc [ABA]

Aléatoire (statistique): -A-A-B-A-B-A-B-B-B-A-A-B-

Greffés:



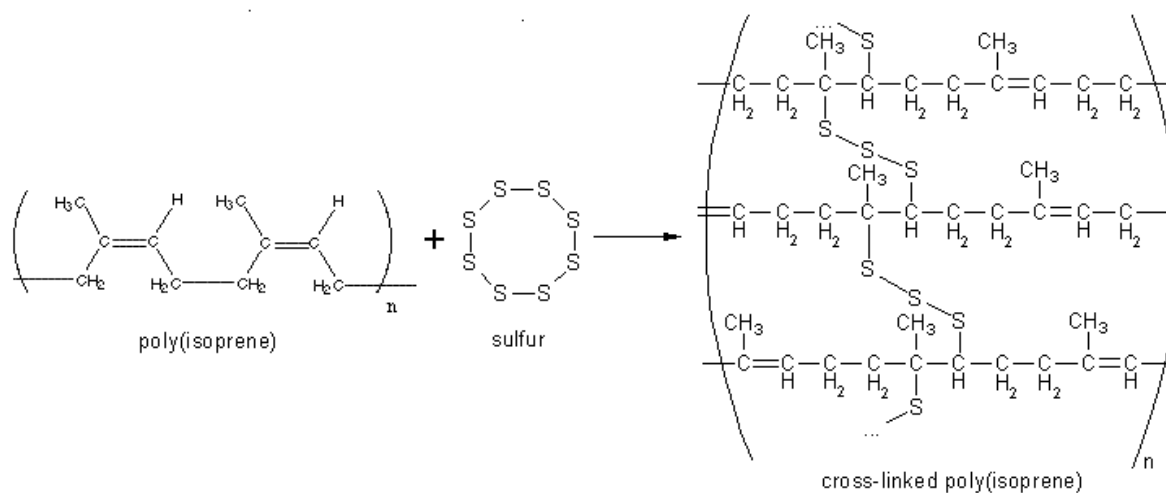
II.3.3.2. Structure bidimensionnelle: Les polymères bidimensionnelles sont assez rare et sont souvent rencontrés dans les polymères naturels.

Exemple: Kératine de la laine et cheveux.

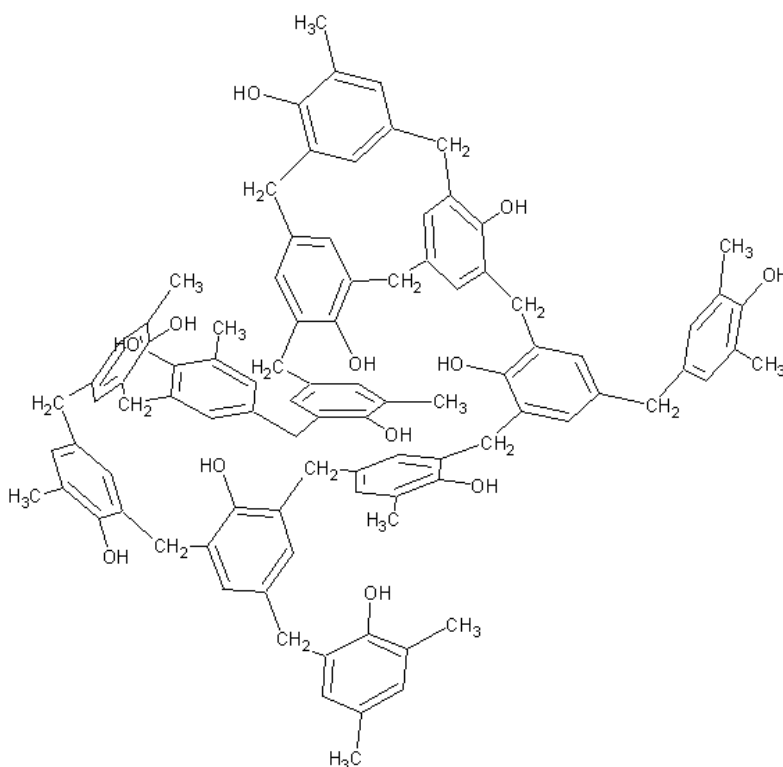
II.3.3.3. Structure tridimensionnelle: Les polymères tridimensionnels sont caractérisés par une forte rigidité et sont insolubles dans les solvants et infusibles. Ils sont dits réticulés (réticulats).

Exemples:

- Caoutchouc réticulé (vulcanisé)



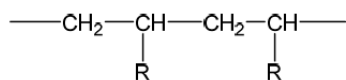
- Résine phénoplaste



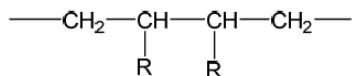
➤ **Isomérisie des homopolymères**

- ✓ **Isomérisie de position:** L'isomérisie de position définit l'ensemble des différents types d'enchaînement en série vinylique. Pour les monomères vinyliques de formule générale CH₂=CH-R, on définira les enchaînements:

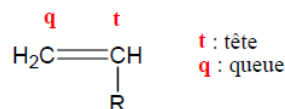
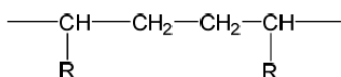
– tête à queue :



– tête à tête:



– queue à queue:



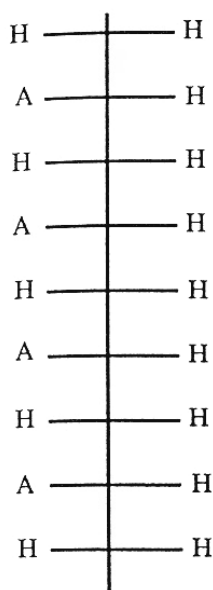
L'enchaînement tête à queue est généralement prépondérant pour des raisons de résonance et d'effet stérique. Les autres enchaînements doivent être considérés comme des irrégularités de structure.

✓ Isomérisation stérique (tacticité):

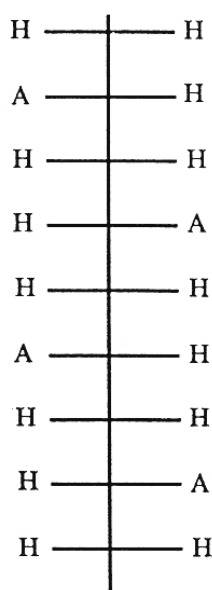
Dans les polymères vinyliques (PS, PP, PVC...), la présence de carbone sp³ tétra substitué avec 4 substituants différents induit une activité optique due à ce carbone asymétrique.

Les isomères peuvent être:

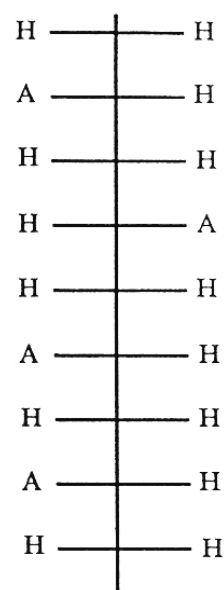
- **isotactiques** : si la configuration relative est la même le long de la chaîne. Tous les substituants A seront alors du même côté du plan défini par les atomes de la chaîne principale.
- **syndiotactiques** : si la configuration relative alterne le long de la chaîne. Les substituants A seront alternativement d'un côté et de l'autre de ce même plan.
- **atactiques** : s'il s'agit d'enchaînement aléatoire sans aucun ordre.



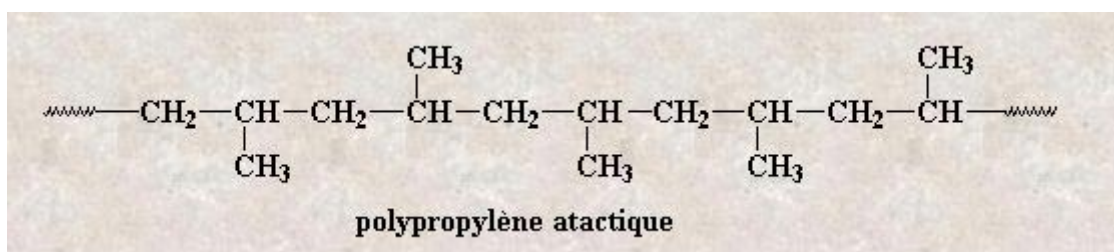
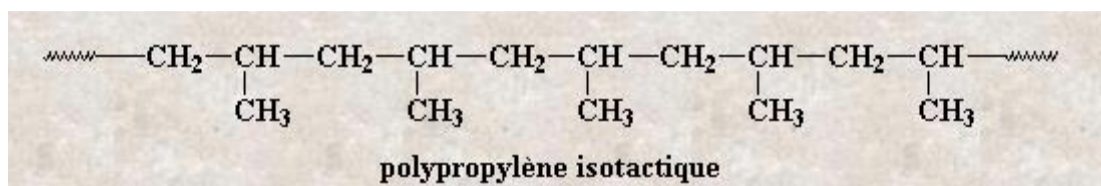
Isotactique



Syndiotactique



Atactique

Exemples:**II.3.4. Selon les propriétés thermiques**

Les polymères peuvent être classés selon leurs propriétés thermiques. On distingue les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

II.3.4.1. Thermoplastiques: ils se ramollissent sous l'action de la chaleur et se durcissent en se refroidissant de manière réversible. La plupart des plastiques utilisés dans l'emballage sont des thermoplastiques, ce qui permet de les recycler. Principaux thermoplastiques : Polyéthylène (PE), Polychlorure de vinyle (PVC), Polyéthylène téréphtalate (PET), Polypropylène (PP), Polystyrène (PS), Polyamide (PA).

Principales caractéristiques : Ils représentent 90 % des applications et existent sous forme rigide ou souple, compact ou en faible épaisseur, sous forme de feuille très mince, de revêtement, expansé ou allégé.

Ils sont insensibles à l'humidité, aux parasites, aux moisissures et peuvent être fabriqués dans différentes couleurs. Ils peuvent être refondus en conservant leurs propriétés. Inconvénients : fluage élevé, coefficient de dilatation élevé, combustible, sensible aux UV, électrostatiques.

II.3.4.2. Thermodurcissables: sous l'action de la chaleur, ils se durcissent progressivement pour atteindre un état solide irréversible en formant un réseau tridimensionnel infusible et insoluble. Ces matières ne peuvent être recyclées.

Exemples: Les familles principales sont les phénoplastes, les époxydes, les polyesters, les polyuréthanes et pour les hautes performances les poly-imides et les silicones. Polyuréthane (PUR), silicone, Polyesters insaturés (UP) pour les coques de bateaux, ...

Principales caractéristiques : Au moment de leur mise en œuvre, ils ramollissent dans un premier temps, puis durcissent de manière irréversible sous l'action prolongée de la chaleur. Leurs propriétés essentielles sont :

- une bonne tenue aux températures élevées ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), aux attaques chimiques ;
- une bonne stabilité dimensionnelle dans le temps ;
- une bonne rigidité ;
- sont peu chers.

Inconvénients : mise en œuvre moins pratique et plus lente que pour les thermoplastiques, pas de possibilité d'utiliser le moulage par injection, donc cadences faibles.

II.3.4.3. Elastomères: Les élastomères sont des polymères qui peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur d'origine, et reprendre leur forme initiale sans déformation permanente. Ils supportent de très grandes déformations avant rupture. Ils ont des propriétés bien particulières. Ce sont des polymères de haute masse moléculaire et à chaînes linéaires. Le déplacement de leurs chaînes les unes par rapport aux autres n'étant limité que par une légère réticulation, on peut obtenir de grandes déformations élastiques totalement réversibles. Lorsque la contrainte est nulle, ces matériaux sont amorphes, leurs chaînes tendant toutefois à s'aligner au cours de la déformation, il se produit une augmentation de la rigidité. Pour obtenir un tel comportement, il faut utiliser ces matériaux à une température supérieure à leur température de transition vitreuse.

Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère.

Les propriétés des élastomères dépendent de leur degré de réticulation ; c'est ainsi que les propriétés du caoutchouc varient en fonction de la quantité de soufre utilisée lors de la

vulcanisation (vulcanisation : procédé consistant à intégrer du soufre dans le caoutchouc), en vue de lier les chaînes les unes aux autres.

Les plus utilisés sont : la silicone et le polyuréthane.

II.3.5. Selon l'importance économique

Ce critère est considéré comme une diffusion industrielle. Pour les polymères comme tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix. Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux.

II.3.5.1. Les polymères de grande diffusion: dont le volume des ventes et des productions est élevé et dont le prix est faible. Exemples: le Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP), Polystyrène (PS), Polychlorure de vinyle (PVC).

II.3.5.2. Les polymères à haute performance: dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés. Exemple : Kevlar

II.3.5.3. Les polymères techniques: dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes Exemples: PA, PMMA, PC,...

II.4. Présence des polymères dans l'environnement

On s'intéresse dans ce paragraphe aux problèmes générés par la forte croissance de la production des matières plastiques et leurs exploitations intensives ainsi qu'aux enjeux concernant la valorisation des déchets plastiques.

Ils existent plusieurs problèmes engendrés par l'utilisation intensive des matières plastiques parmi:

- **Problème économique :** Diminution des ressources mondiales en matières premières (pétrole) et aux législations concernant la protection de l'environnement.

- **Problème environnemental :**

Si les plastiques allègent les produits (économie d'énergie), cela crée par contre des déchets différents à éliminer. Après usage, les polymères entrent dans la composition des ordures ménagères (OM) et des déchets industriels banals (DIB).

II.4.1. Le déchet

Selon le Code de l'Environnement (art. L541-1), un déchet est « *tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien, meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon* ». Autrement dit, tout élément qui est abandonné est un déchet. Ce n'est pas pour

autant que cet élément est inutilisable, en l'état ou après modification. Seuls les déchets qualifiés d'ultimes sont réellement inutilisables et doivent être stockés pour éviter des pollutions de l'environnement.

II.4.1.1. Classification des déchets

Déchet dangereux : tout déchet qui présente une ou plusieurs des propriétés de danger (explosifs, comburant, inflammable, nocif, toxique, cancérigène, infectieux, ...).

Déchet non dangereux : tout déchet qui ne présente aucune des propriétés qui rendent un déchet dangereux.

Déchet inerte : tout déchet qui ne subit aucune modification physique, chimique ou biologique importante, qui ne se décompose pas, ne brûle pas, ne produit aucune réaction physique ou chimique, n'est pas biodégradable et ne détériore pas les matières avec lesquelles il entre en contact d'une manière susceptible d'entraîner des atteintes à l'environnement ou à la santé humaine.

Déchet ménager : tout déchet, dangereux ou non dangereux, dont le producteur est un ménage.

Déchet d'activités économiques : tout déchet, dangereux ou non dangereux, dont le producteur initial n'est pas un ménage (industries).

Biodéchet : tout déchet non dangereux biodégradable de jardin ou de parc, tout déchet non dangereux alimentaire ou de cuisine issu notamment des ménages, des restaurants, des traiteurs ou des magasins de vente au détail, ainsi que tout déchet comparable provenant des établissements de production ou de transformation de denrées alimentaires.

II.4.1.2. Valorisation des déchets en matières plastiques

Les déchets de matériaux plastiques peuvent être mis en décharge, réutilisés après nettoyage (cas de certains bidons ou fûts), incinérés sans récupération d'énergie, ou valorisés (recyclage) comme illustré en figure II.2.

La mise en décharge occupe de grandes surfaces et volumes de terrains, et a de nombreuses conséquences sur le milieu environnant (odeurs, mais plus souvent pollution de l'air, de l'eau et des sols). Ce procédé doit donc être utilisé en dernier recours.

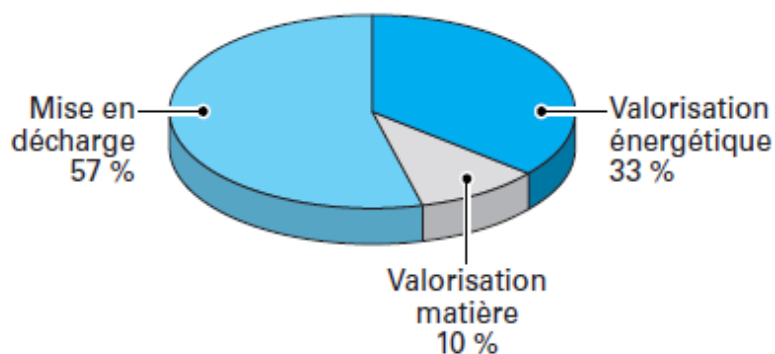


Figure II.2 : Valorisation des déchets en matières plastiques.

En dehors de la mise en décharge, polluante et de plus en plus réglementée. Il existe trois grandes voies de valorisation.

✓ Valorisation énergétique

La valorisation énergétique: il s'agit de traitement de déchets plastiques par incinération (combustion totale), avec ou sans récupération d'énergie. Les déchets plastiques constituent un apport calorifique considérable qui peut être valorisé par la récupération de la chaleur produite utilisable directement pour le chauffage ou sous forme d'énergie électrique, et pourraient remplacer l'utilisation d'autres combustibles tels que les hydrocarbures. Cependant, la dégradation de certains matériaux peut dégager des composés toxiques (acide chlorhydrique dans le cas du polychlorure de vinyle, acide nitrique pour le polyamide, acide sulfurique pour certains caoutchoucs,...).

La valorisation énergétique consiste à transformer un déchet en énergie thermique et ceci grâce à son potentiel calorifique. Cette énergie sera utilisée pour la production de chaleur et / ou d'électricité.

La valorisation énergétique s'applique à tous les types de plastiques et surtout à ceux qui n'ont pas été triés ou qui ont été contaminés par d'autres déchets ou qui sont composés d'un mélange de polymères.

✓ Valorisation matière ou recyclage

Le recyclage est un procédé de traitement des matériaux qui permet de réintroduire la matière du déchet, sans destruction de sa structure chimique, dans la production d'un nouvel objet. Le recyclage du plastique présente deux contraintes :

Le recyclage s'applique seulement aux matériaux thermoplastiques.

Il est possible de recycler les déchets en matières plastiques après leur fragmentation (recyclage mécanique) ou après leur dissolution.

✓ Valorisation chimique

En quoi consiste le recyclage chimique ?

Lors du recyclage chimique, les longues chaînes des polymères sont scindées en petites chaînes comme des cires ou des huiles ou en monomères comme l'éthylène et le propène. Le principe de cette valorisation est la récupération de monomères de base (dépolymérisation), d'oligomères ou de combustibles à partir de la dégradation contrôlée des déchets plastiques. On parle de valorisation chimique lorsque les polymères de base des plastiques (matières premières) sont dissociés pour donner des composés chimiques utilisables pour de nouvelles applications (dans les raffineries comme produits de base ou comme produits chimiques). Elle a lieu par chauffage ou par ajout de réactifs chimiques.

Les applications de cette voie de recyclage, attrayante dans son principe, sont jusqu'à présent limitées, à des polymères comme le polyamide (PA), le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), du fait de problèmes pratiques et de rentabilité.

Actuellement, de nombreuses entreprises expérimentent diverses techniques. Nous n'en citerons que quelques-unes ici: Les processus de mise en œuvre sont, par exemple, la pyrolyse, l'hydrogénation, la dépolymérisation directe (glycolyse, méthanolyse).

- la pyrolyse, qui est la décomposition thermique en l'absence d'oxygène
- la gazéification, qui est la décomposition thermique des déchets de matières plastiques en présence d'une quantité réduite d'oxygène. Il y a production de monoxyde de carbone et d'hydrogène, éléments utilisables pour la production de méthanol et d'ammoniac
- l'hydrogénation, qui est le traitement du plastique avec du gaz hydrogène ce qui entraîne la production d'une huile de grande valeur qui peut être transformée chimiquement par la suite
- la chimiolyse, enfin, qui est la décomposition chimique des matières plastiques en leurs éléments constitutifs d'origine, les monomères.

L'avantage de tous ces procédés chimiques réside dans le fait que la qualité des matières plastiques recyclées ne diminue pas, en principe, avec le nombre des recyclages effectués.

✓ Valorisation biologique

La valorisation biologique a lieu à partir de plastiques biodégradables. Pour que la dégradation soit complète, le polymère doit être introduit dans un compost qui lui apporte la bonne quantité de dioxygène et d'humidité. Cette dégradation peut avoir lieu aussi par photolyse. On parle alors de photodégradation.

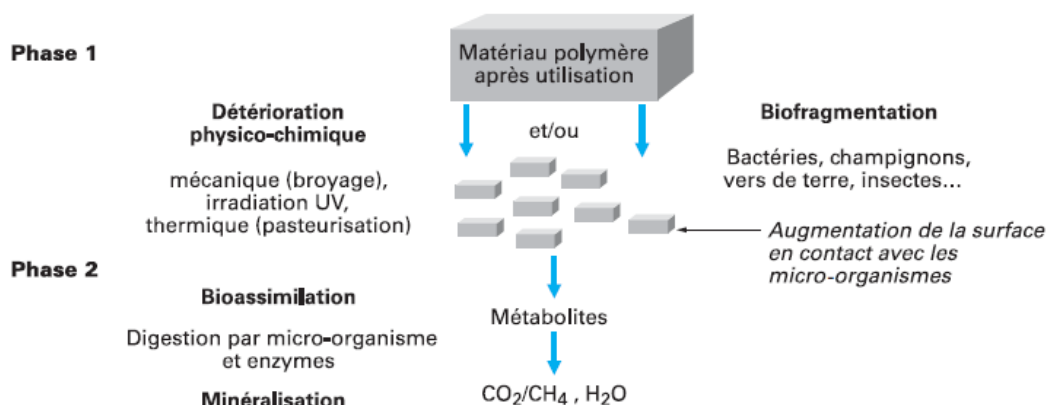


Figure II.3 : Mécanisme de la biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes : Détérioration physique et/ou biofragmentation et Bioassimilation, minéralisation (figure II.3).

II.4.2. Le recyclage

Le recyclage est un procédé de traitement des déchets et de réintroduction des matériaux qui en sont issus dans le cycle de production d'autres produits équivalents ou différents. Le recyclage permet de réduire les volumes de déchets, et donc leur pollution, et de préserver les ressources naturelles en réutilisant des matières premières déjà extraites.

► Par exemple, les bouteilles plastiques peuvent être recyclées en textile « polaire » : après tri sélectif et collecte, la matière plastique est récupérée et utilisée dans la production de ce textile. Avec le PET (polyéthylène téréphtalate) contenu dans 25 bouteilles plastiques, on peut fabriquer un pull en polaire.

Le recyclage a deux conséquences **écologiques** majeures :

- la réduction du volume de déchets, et donc de la pollution qu'ils causeraient (certains matériaux mettent des décennies, voire des siècles, pour se dégrader) ;
- la préservation des ressources naturelles, puisque la matière recyclée est utilisée à la place de celle qu'on aurait dû extraire.

II.4.2.1. Les trois grands principes du recyclage

Le recyclage s'inscrit dans la stratégie de traitement des déchets dite des *trois R* : c'est-à-dire **Réduire**, regroupe les actions au niveau de la production pour réduire les tonnages d'objets (par exemple les emballages) susceptibles de finir en déchets.

Réutiliser, regroupe les actions permettant de réemployer un produit usagé pour lui donner une deuxième vie, pour un usage identique ou différent.

Recycler, désigne l'ensemble des opérations de collecte et traitement des déchets permettant de réintroduire dans un cycle de fabrication les matériaux qui constituaient le déchet.

II.4.2.2. Trois types de recyclage

Il existe trois grandes familles de techniques de recyclage : chimique, mécanique et organique.

- Le recyclage dit « **chimique** » utilise une réaction chimique pour traiter les déchets, par exemple pour séparer certains composants.
- Le recyclage dit « **mécanique** » est la transformation des déchets à l'aide d'une machine, par exemple pour broyer.
- Le recyclage dit « **organique** » consiste, après compostage ou fermentation, à produire des engrais ou du carburant tel que le biogaz.

II.4.2.3. Quelques exemples

Le recyclage (ou valorisation matière) consiste à remplacer totalement ou partiellement une matière première en réintroduisant un déchet dans le **cycle de production** :

Le recyclage du **verre** : le verre est recyclable à 100 % et indéfiniment

Le recyclage du **plastique** : il va permettre de fabriquer d'autres bouteilles ou bidons en plastique, ou d'autres matières comme des laines polaires par exemple

Le recyclage du **papier**, carton et brique alimentaire : il permet de re-fabriquer du papier ou du carton.

Le recyclage de l'**acier** et de l'aluminium : il produit du fil d'acier, des canettes...

II.4.2.4. Chaîne de recyclage

Étape 1 : Collecte de déchets

Les opérations de recyclage des déchets commencent par la collecte des déchets.

Dans les pays développés, les ordures ménagères sont généralement incinérées ou enfouies en centres d'enfouissement pour déchets non dangereux. Les déchets collectés pour le recyclage ne sont pas destinés à l'enfouissement ni à l'incinération mais à la transformation. La collecte s'organise en conséquence.

La collecte sélective, dite aussi « séparative » et souvent appelée « tri sélectif » est la forme la plus répandue pour les déchets à recycler. Le principe de la collecte sélective est le suivant : celui qui jette le déchet le trie lui-même.

À la suite de la collecte, les déchets, triés ou non, sont envoyés dans un centre de tri où différentes opérations mécanisées permettent de les trier de manière à optimiser les opérations de transformation. Un tri manuel, par des opérateurs devant un tapis roulant, complète souvent ces opérations automatiques. Avant ce stade, le verre brisé est systématiquement écarté pour éviter les risques de blessure.

Étape 2 : Transformation

Une fois triés, les déchets sont pris en charge par les usines de transformation. Ils sont intégrés dans la chaîne de transformation qui leur est spécifique. Ils entrent dans la chaîne sous forme de déchets et en sortent sous forme de matière prête à l'emploi.

Étape 3 : Commercialisation et consommation

Une fois transformées, les matières premières issues du recyclage sont utilisées pour la fabrication de produits neufs qui seront à leur tour proposés aux consommateurs.

En fin de vie, ces produits seront probablement jetés, et certains d'entre eux pourront être à nouveau récupérés et recyclés.

II.4.2.5. Exemple du recyclage d'une bouteille d'eau minérale

A titre d'exemple les bouteilles de PET utilisées pour le conditionnement des eaux minérales ou gazéifiées, une fois utilisées, sont récupérées auprès des consommateurs pour être dirigées sur des unités de recyclage. A ce niveau avant l'opération de transformation, les bouteilles sont lavées pour décontamination, séchées puis broyées en petits copeaux. Vient ensuite, l'opération technique d'extrusion. Le produit extrudé est broyé pour forme de grains, puis vendu de nouveau aux transformateurs pour des applications techniques.

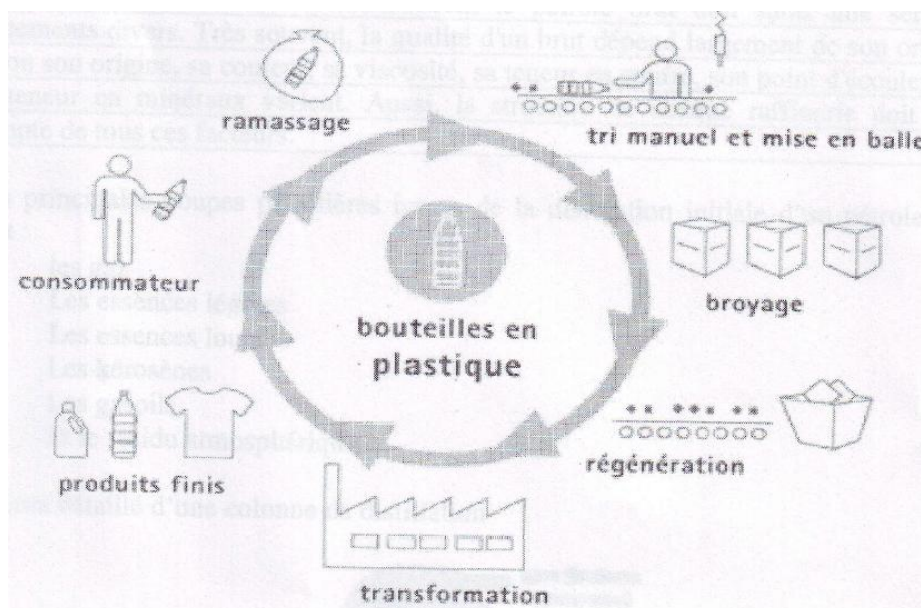


Figure II.4 : Recyclage d'une bouteille d'eau minérale

De plus en plus de mesures réglementaires sont actuellement prises pour encourager le recyclage en vue de conserver les ressources naturelles pour les générations futures dans des perspectives de développement durable, d'où la nécessité de trouver des techniques non polluantes de recyclage de ces matériaux polymères.

II.5. Classement des polymères par leurs propriétés (thermiques, mécaniques, électriques et optiques)

II.5.1. Propriétés thermiques

Matériaux thermoplastiques ou matériaux thermodurcissables

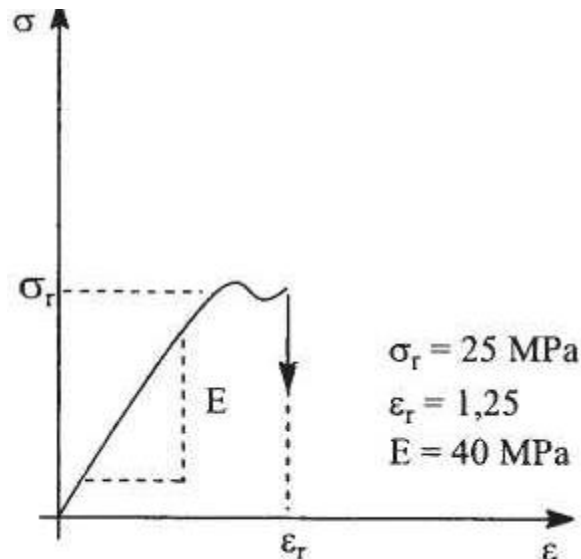
Un matériau est **thermoplastique** s'il se ramollit et devient malléable par augmentation de la température, le phénomène est inverse lors du refroidissement, le phénomène peut se répéter un grand nombre de fois. Ce changement de comportement correspond à un changement du diagramme de traction avec la température. Le module de déformation décroît quand la température augmente. La déformation plastique observée avec l'élévation de la température est liée au glissement des chaînes linéaires ou des macromolécules tridimensionnelles de petite taille, les liaisons intermoléculaires étant vaincues par l'agitation thermique croissante (augmentation de la température).

Les matériaux **thermodurcissables** ne se ramollissent pas quand la température augmente, ils durcissent. L'augmentation de la dureté est liée à une réticulation qui se poursuit lorsque la température croît.

II.5.2. Propriétés mécaniques

Polymère mou et peu résistant

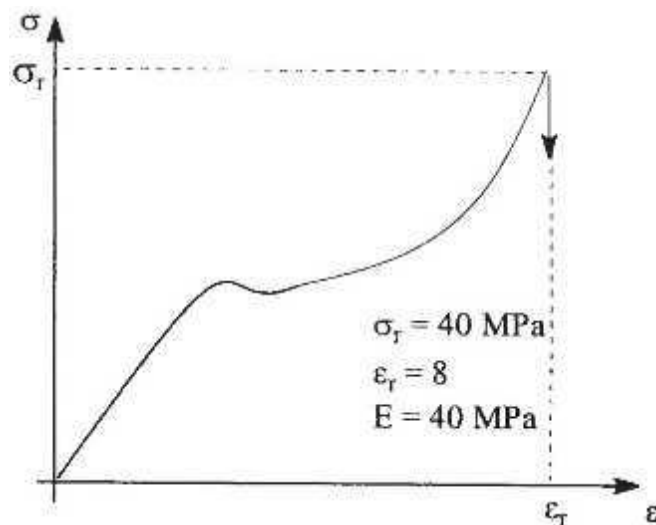
Il s'agit de polymères de faible masse molaire, dépourvus d'enchevêtrements. E est modeste, ces polymères présentent une faible résistance à la rupture, laquelle survient peu après la zone de linéarité.



Polymère mou et résistant

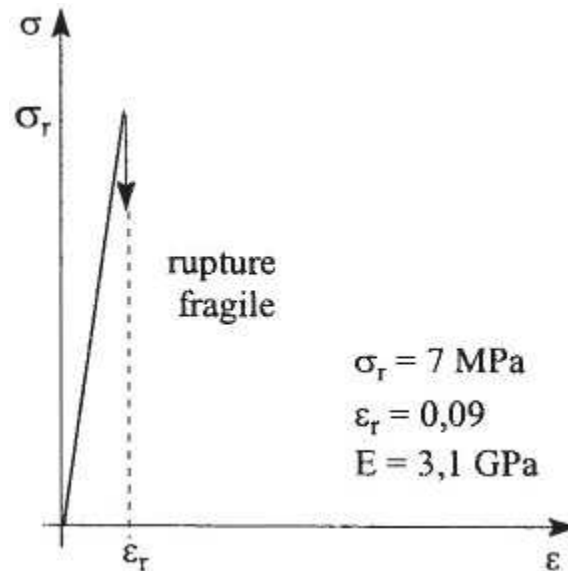
Ce sont des élastomères présentant un module d'élasticité relativement modeste mais pouvant subir des déformations importantes avant de rompre. Leur déformation est quasi-élastique jusqu'au point de rupture. La forte augmentation du module d'élasticité dans la zone précédant la rupture indique un alignement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

Exemples : polyisoprène, polybutadiène



Polymère dur et fragile

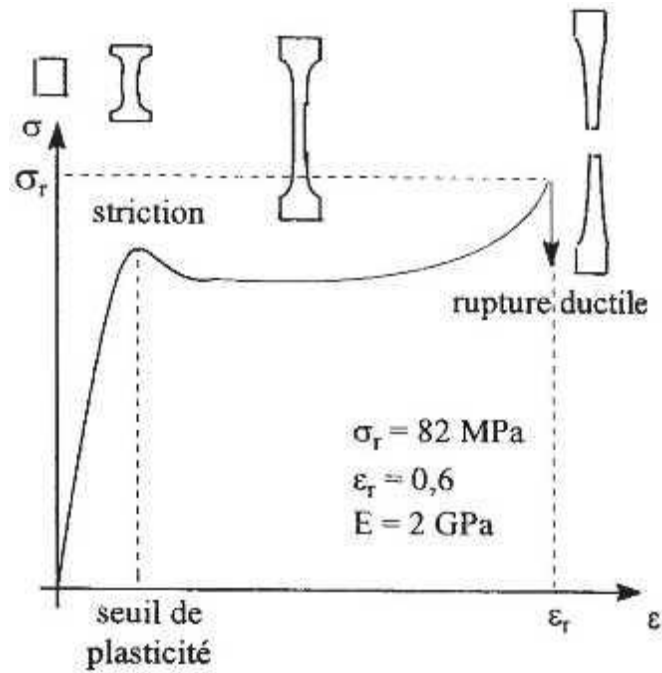
Certains thermoplastiques comme le polystyrène ou le polyméthacrylate de méthyle sont, à une température inférieure à T_g , durs et cassants. Leur module d'élasticité est élevé et la rupture survient dans la partie linéaire de la courbe de contrainte, leur déformation est nécessairement faible.



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.

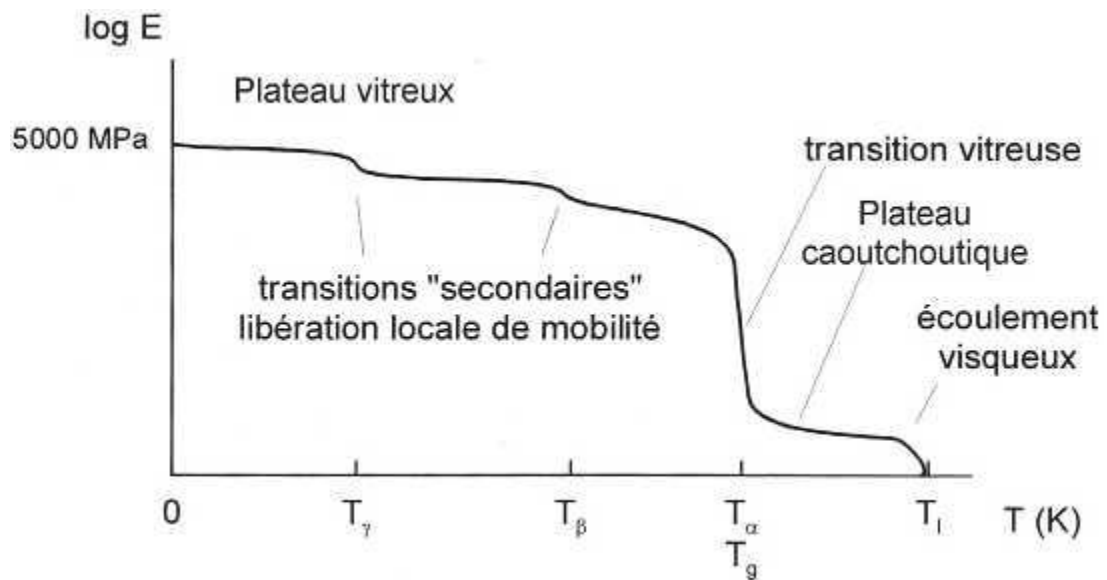
Au-delà du seuil de plasticité, la striction se propage, la déformation intervenant à contrainte égale voire inférieure. La courbe peut remonter juste avant la rupture reflétant l'existence de points d'enchevêtrements limitant le déplacement des chaînes.



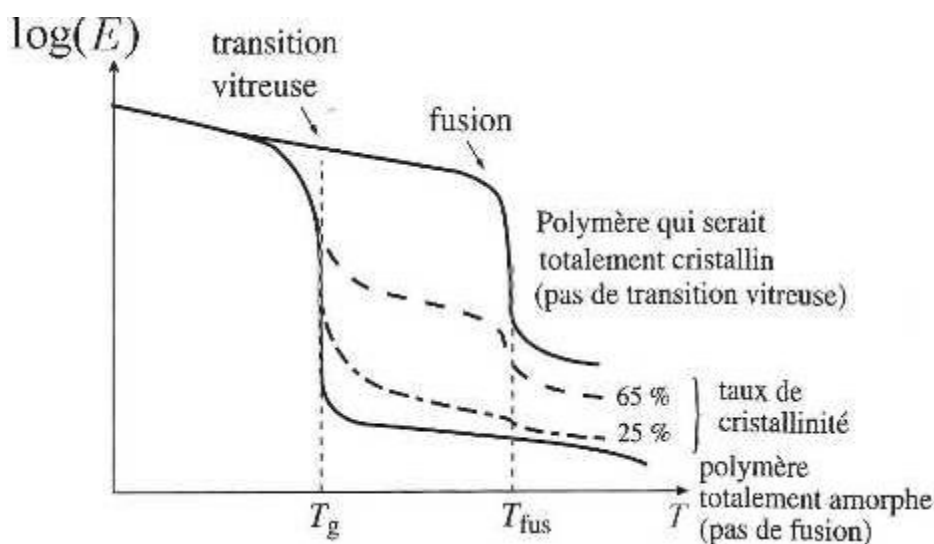
Influence de la température

• *Variation du module d'Young avec la température*

Le module subit une variation brutale à la transition vitreuse, il diminue d'un facteur 1000 environ entre l'état vitreux et l'état élastomère. La courbe de variation de E ou de $\log(E)$ en fonction de la température dépend du taux de cristallinité du polymère.



Polymère amorphe



Influence du taux de cristallinité

On retrouve les observations faites lors de l'étude de la structure proprement dite, la mobilité des chaînes dans l'état caoutchoutique confère des propriétés mécaniques particulières.

II.5.3. Propriétés électriques

Les polymères standards sont intrinsèquement d'**excellents isolants électriques**. Le caractère isolant des plastiques peut créer des problèmes électromagnétiques par accumulation de charges électrostatiques par exemple en électronique ou en informatique.

Il existe plusieurs possibilités de remédier à ce défaut selon le niveau de blindage souhaité :

- Application d'une peinture conductrice (peintures à l'argent, assez chères) ;
- Intégration d'une feuille ou d'un tissu métallique ;
- Métallisation ;
- Incorporation de charges conductrices (poudres métalliques, noirs de carbone) : La présence de charges conductrices ou de fibres de carbone modifie nettement les caractéristiques électriques des polymères. Des développements sont en cours pour mettre au point des polymères conducteurs (polyacétylène, polyparaphénylène, polypyrrole, polyaniline, etc.).

Ces polymères conducteurs sont caractérisés par la présence de doubles liaisons conjuguées qui confèrent une certaine mobilité aux électrons. Les semiconducteurs organiques font actuellement l'objet d'une recherche intensive.

II.5.4. Propriétés optiques

Les plastiques susceptibles d'être transparents sont généralement ceux qui ont une structure amorphe : certains cellulosiques, polystyrènes, PVC, polyéthylènes basse densité, polyméthylpentènes, PMMA, polycarbonates, polysulfones, polyamides amorphes, PBT, PET, ionomères, etc. Les meilleures qualités de transparence sont généralement obtenues avec le PMMA (verre acrylique), polycarbonates (vitrage résistant au choc) et les ionomères (flaconnage de parfum).

Certaines références de polyesters thermodurcissables peuvent être transparentes : en choisissant parmi les polyesters au méthacrylate de méthyle, plutôt qu'au styrène, et en ajustant les indices de réfraction, un stratifié polyester-fibres de verre peut avoir une certaine transparence. Les caractéristiques peuvent dépendre de l'épaisseur (variation de l'indice de réfraction du PMMA en fonction de l'épaisseur).

Certains polymères sous forme de film transparent sont utilisés en complément du verre pour améliorer la tenue au choc (verre feuilleté de pare-brise automobile).

Il existe des plastiques à propriété optique particulière, dont l'indice de réfraction ou la coloration change en présence d'un champ électrique, par modification de l'intensité lumineuse (par exemple, verre de lunette protecteur du soleil), par changement de température ou par application d'une sollicitation mécanique.

Chapitre III

Matériaux composites à matrice organique

III.1. Introduction

Depuis leur avènement dans les années trente et jusqu'à nos jours, les matériaux composites ont fortement participé au développement de nos technologies.

Les matériaux composites se démarquent par leur légèreté et leur facilité de mise en œuvre. Leur résistance mécanique, physique et chimique offre un large éventail de possibilités en termes d'utilisation, de design, de géométrie et d'intégration de fonctions. S'adaptant parfaitement à toute sorte d'environnement, même les plus hostiles, ils s'intègrent totalement à notre quotidien à tel point qu'ils peuvent passer inaperçus.

Bien qu'il existe différentes sortes de matériaux composites : composites à matrices organiques (bois : lignine + cellulose), composites à matrices céramiques (terre séchée + paille, béton : matrice ciment hydraulique (silicate + aluminat de calcium) avec d'agréats de sable et de gravier) et composites à matrices métalliques (matrice d'aluminium associée avec des fibres de SiC).

On s'intéresse plus particulièrement aux plastiques renforcés ou « composites à matrice polymère ». Actuellement, ces composites à matrice organique représentent plus de 99% des matériaux composites. En effet, les composites à matrice polymère sont indispensables pour réduire le poids des véhicules (automobiles, avions, etc.) menant ainsi à une réduction significative de la consommation de carburant.

III.2. Définition d'un matériau composite

Un matériau composite est constitué de deux (figure III.1) ou plusieurs matériaux dont les propriétés individuelles se combinent pour former un matériau hétérogène ayant des performances globales fortement améliorées.

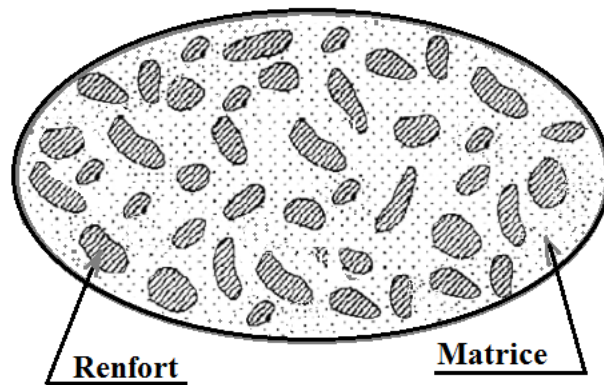


Figure III. 1 : Représentation d'un matériau composite.

III.3. Constituants des matériaux composites

Ils sont constitués d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase continue est appelée matrice et la phase discontinue, qui présente usuellement des propriétés mécaniques (rigidités et résistances) supérieures à celle de la matrice, est nommée renfort (figure III.2). On obtient donc un matériau biphasé, appelé composite, formé d'une matrice légère et de renforts résistants mécaniquement, dispersé dans cette matrice ; ces matériaux présentent à la fois une résistance mécanique et une rigidité excellentes, ainsi qu'une bonne résistance au choc ; de plus ils sont légers (faible masse spécifique)

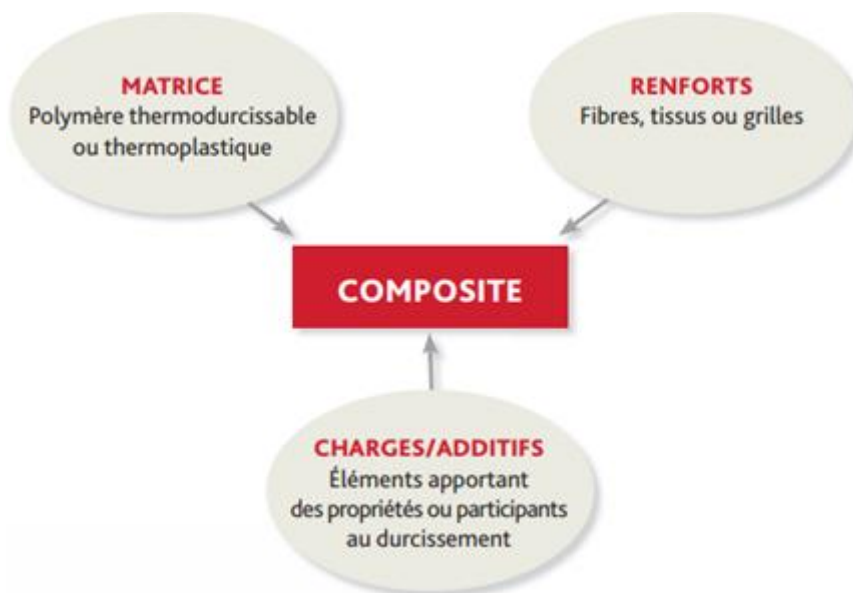


Figure III.2 : Composition d'un matériau composite.

Le mélange de ces deux phases conduit à de nouveaux matériaux qui sont hétérogènes et généralement anisotropes.

Il existe différents types de matériaux composites en fonction du couple renfort/matrice choisi. Parmi les renforts fibreux couramment utilisés, on peut citer :

- les fibres de verre, actuellement les plus utilisées.
- les fibres de carbone, utilisées pour des applications structurales.
- les fibres d'aramide, utilisées pour des applications beaucoup plus ciblées, comme la protection balistique.
- les fibres naturelles, quant à elles sont en pleine émergence du fait de leur faible coût et de leur impact positif sur l'environnement.

Il existe trois catégories de matrices polymères sont utilisées à savoir :

- les polymères thermoplastiques.
- les polymères thermodurcissables.
- les élastomères.

III.3.1. Matrice

La matrice joue un rôle important dans la structure des pièces composites. Elle maintient la disposition géométrique des fibres, distribue le renfort dans un volume donnée, protège les fibres des agressions externes, elle apporte au composite ses caractéristiques chimique et thermique aussi elle transfère les sollicitations mécaniques. Et lie les fibres du renfort entre eux et assure la répartition de la contrainte c'est « l'emballage ». Elle donne aussi la cohésion et la forme de l'ensemble. La matrice doit présenter une bonne compatibilité avec le renfort.

Les matériaux métalliques et céramiques sont aussi utilisés comme matrices pour les matériaux composites fibreux mais ce sont les *matrices organiques* qui sont actuellement les plus utilisées, en raison de leurs légèretés et de leurs facilités de mise en œuvre. On distingue deux grands types de matrices polymères: les matrices (résines) thermodurcissables et les matrices thermoplastiques (figure III.3).

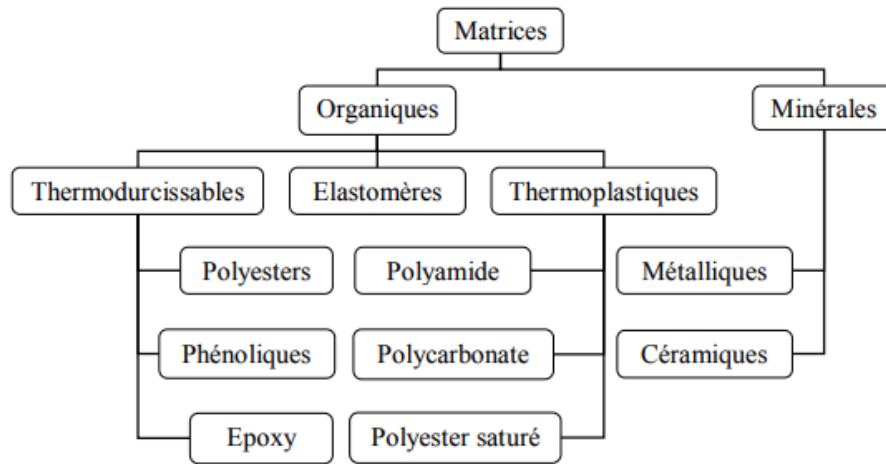


Figure III.3 : Différents types de matrices utilisées dans les composites.

Les résines les plus utilisées dans les matériaux composites sont :

- les résines thermdurcissables.
- les résines thermoplastiques

- **Résines thermdurcissables**

Elles ont une stabilité thermique beaucoup plus élevée en comparaison avec les matériaux thermoplastiques, un grand avantage pour des applications d'une demande très élevée. Les chaînes sont liées par les liaisons covalentes (fortes), l'augmentation de la température ne permet pas de rompre les liaisons entre les chaînes sans que les liaisons intra chaînes se briseraient aussi (dégradation du polymère), il n'est donc pas possible de ramollir ou de fluidifier de tel polymère en élevant la température, donc le phénomène est irréversible. Des remplisseurs ou charges sont employés en polymères pour une variété de raisons, à savoir réduire le coût, améliorer le traitement, la densité de commande, conductivité thermique, dilatation thermique, propriétés électriques, propriétés magnétiques, retard de flamme, et pour améliorer les propriétés mécaniques. Les résines thermdurcissables principalement utilisées sont les suivantes : résines époxydes, résines phénoliques, résines polyamides, résines polyester....etc.

- **Résines thermoplastiques**

Les chaînes de polymère thermoplastique sont des chaînes linéaires ou ramifiées liées entre elles par des liaisons secondaires généralement de type Van der Waal (V.D.W) mais jamais par des liaisons covalentes.

Une faible augmentation de la température provoque la rupture des liaisons de faibles énergies et par conséquent la fluidification du polymère suite à la mobilité des chaînes entre elles, ce comportement est réversible, c'est-à-dire que si l'on refroidit le polymère, les liaisons secondaires se reforment de nouveau et le polymère revient à son état rigide initial (recyclable).

Parmi les matrices thermoplastiques on trouve :

- ✓ Le polyéthylène (PE).
- ✓ le polypropylène (PP).
- ✓ les polyamides (PA6, PA6.6, PA11, PA12).
- ✓ Les polyoléfines (PP, PEHD).
- ✓ Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS).

Les matrices thermoplastiques possèdent de faibles propriétés mécaniques. Leur renforcement (Le plus souvent par des fibres courtes) confère une meilleure résistance mécanique, une bonne stabilité dimensionnelle, ainsi qu'un accroissement de la tenue en température.

III.3.2. Renfort

Les renforts assurent les performances mécaniques du matériau composite, un grand nombre de fibres sont disponibles sur le marché en fonction des propriétés et des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée par la nature des fibres qui les composent et leur présentation commerciales. Ils sont généralement conçus de sorte à avoir des propriétés mécaniques optimales, rigidité, résistance car les renforts sont beaucoup plus rigides et plus résistants.

Les propriétés mécaniques d'un composite à renfort dépendent de la forme : longue, courte et particules et de l'orientation : parallèle ou aléatoire. Les renforts peuvent être d'origines diverses comme il est indiqué sur la figure III.4.

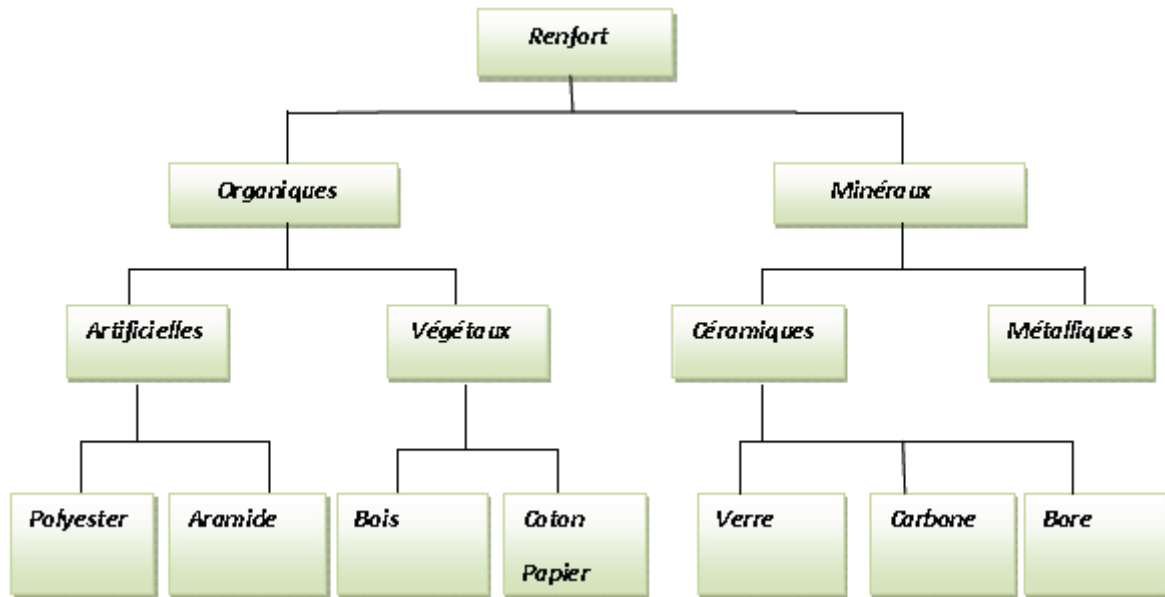


Figure III.4 : Différents types de renfort de base.

Les renforts sont souvent classés suivant leur forme soit de granulés ou de sphères, de lamelles, d'aiguilles, de fibres (tableau III.1).

Tableau III.1 : Classification des renforts

Nature	Rapport de forme	Exemples
Granulaire ou sphérique	$\frac{D_1}{D_2} = 1$	Bille de verre Ca CO ₃ Noir de carbone
Lamellaire	$\frac{D}{e} = 10 \text{ à } 40$	Talc Mica
Aciculaire (aiguilles)	$\frac{L}{D} 10 \text{ à } 100$	Fibres courtes (L < 2 mm) Wollastonite
Fibrillaire	$\frac{L}{D} > 100$	Fibres longues (L > 2 mm) Verre, Carbone Kevlar

Renfort en fibres discontinues : des fibres courtes, ou particules (charges sous forme de microbilles, de fibres broyées, d'écailles ou de poudre), permettent d'améliorer certaines propriétés de la matrice (résistance à l'usure, propriétés thermiques, poids). Celle-ci reste l'élément de base et on obtient alors un « polymère renforcé ».

Renfort continu : sous forme de fibres longues qui sont généralement utilisées pour des composites HP. Cette forme fibreuse offre une résistance à la rupture et souvent un module d'élasticité beaucoup plus élevée que ceux du même matériau massif, avec une augmentation de la longueur de 10000 fois, ou bien pour le même volume, la surface est multiplié par 100 dans le cas des fibres de verre.

Ces renforts ont le rôle d'assurer la bonne tenue mécanique des composites et sont disposés au sein du matériau en fonction des propriétés recherchées. Pour créer une structure résistante adaptée aux contraintes mécaniques, il existe plusieurs architectures de renforts : unidirectionnelle (nappes ou roving), bidirectionnelle (tissus ou complexes 2D), tridimensionnelle (fibres orientées suivant trois directions).

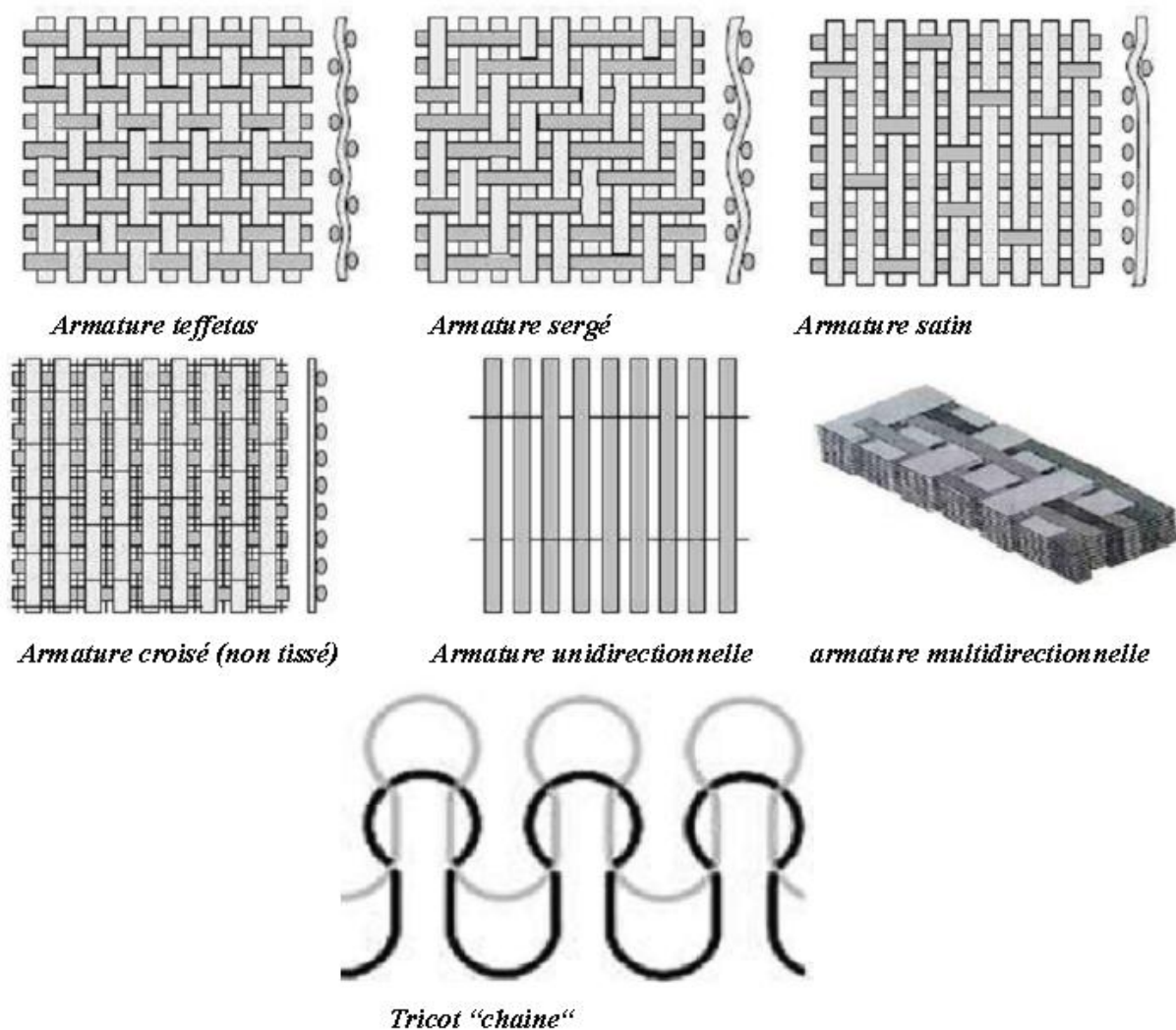


Figure III.5 : Différentes formes de renforts continus.

Exemples de renforts

- Le carbone : Utilisé pour des applications haut de gamme, lors de sollicitations à la fatigue, par exemple. Le coût est très élevé et on les utilise dans des domaines où les performances sont déterminantes par rapport au prix de la pièce (aéronautique, sport).
- L'aramide: Il s'agit de fibres de polyamide aromatique, plus connues sous le nom de Kevlar. Elles sont très utilisées dans les applications demandant une grande résistance aux chocs, aux impacts et à la fatigue.
- Le verre sous forme de fibres, de granulés ou de sphères : La fibre de verre est obtenue par étirage à très grande vitesse (180 Km/h). Elle est d'une grande finesse (diamètre de 1 μm à 15 μm), possède souplesse et hautes résistances mécaniques et électriques. Elle est surtout employée comme renforcement des matières plastiques pour former des composites.
- Les fibres textiles : Les fibres textiles sont des fibres de cellulose de diamètre variant de quelques microns à quelques dizaines de microns. Elles sont assemblées en fils tressés. Les principales fibres sont la laine, le coton, le lin, le chanvre, la soie, le sisal.
La soie est une fibre aux caractéristiques mécaniques très élevées.
- Les renforts naturels : On peut subdiviser les fibres naturelles en trois grands groupes selon leur origine (figure III.6) :

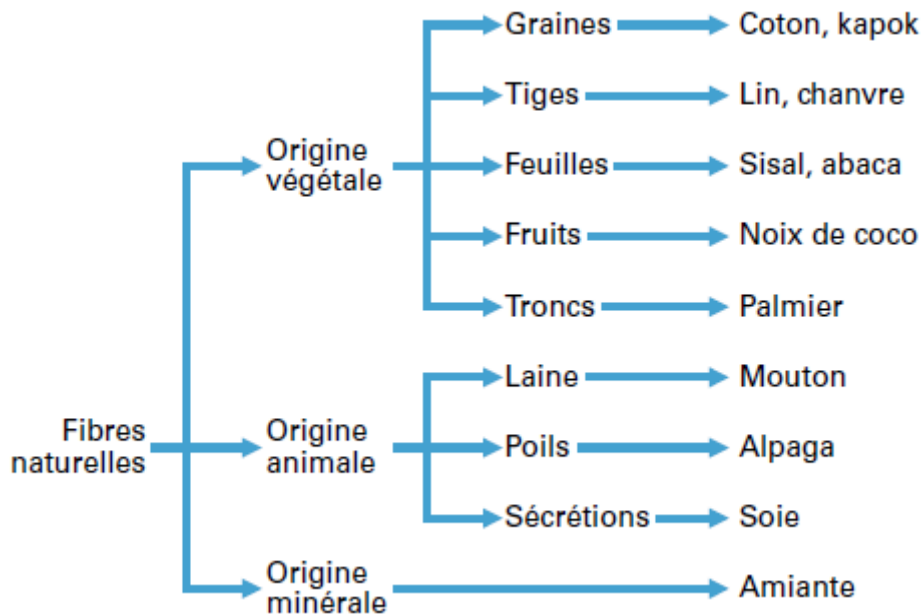


Figure III.6 : Classification des fibres naturelles en fonction de leur origine.

– Fibres végétales qui comprennent :

- des fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok),
- les fibres libériennes extraites de tiges de plantes (lin, chanvre, jute, ortie),
- les fibres extraites de feuilles (sisal), de troncs (palmier), d'enveloppes de fruits (noix de coco) ;

– Fibres animales qui proviennent des poils, telles que la toison animale, et des sécrétions telles que la soie ;

– Fibres minérales telles que l'amiante.

L'utilisation de fibres naturelles comme renfort dans les matériaux composites se justifie pour :

- Valoriser une ressource locale dans des pays peu industrialisés ;
- Développer des matériaux prenant en compte les impacts sur l'environnement (écologie) ;
- Fibres naturelles sont de matériaux de qualité (performances mécaniques intéressantes). Elles sont fabriquées et recyclées naturellement ;
- Moins chers (économie);
- Encourage l'agriculture.

III.3.3. Charges et additifs

Les charges

Les composites peuvent être renforcés par un autre matériau se présentant sous forme de fines particules, ce sont les charges. Elles sont des substances inertes, minérales ou végétales qui, ajoutées à un polymère de base, permet de modifier les caractéristiques du produit : dureté superficielle, résistance à la contrainte en flexion ou en choc ou encore diminution du pouvoir calorifique, amélioration du comportement au feu et souvent baisse de prix de revient. Les plus employées sont le carbone de calcium pulvérulent (craie broyée), le kaolin, la silice, le mica, l'hydrate d'alumine et les microbilles de verre.

Les adjuvants

Un des additifs de grande importance est l'agent d'interface qui assure la cohésion et l'adhérence entre les différents constituants. Cet agent est en général déposé sur les fibres de renfort (ensimage du verre) ou sur les charges (carbonate de calcium enrobé).

Les additifs se trouvent en faible quantité et interviennent comme :

-  Lubrifiants et agents de démoulage.

- ✚ Pigments et colorants.
- ✚ Agents anti-retrait.
- ✚ Agents anti-ultraviolets.

III.4. Interface fibre/matrice dans un matériau composite

L'interface n'est pas une entité bien définie (figure III.7), c'est un maillon très important au niveau d'un matériau composite. Elle est la surface de jonction entre deux matériaux en contact et assure la continuité physique d'un constituant à l'autre à travers tout le matériau en empêchant, par exemple, la formation de porosités ou l'accumulation d'humidité et transmet les efforts, dont les fibres du composite travaillent ensemble, la matrice sert à répartir et transmettre les efforts entre fibres, mais ces efforts doivent passer par l'interface.



Figure III.7 : Interface fibre/matrice.

Le choix des constituants dans un composite ne peut se résumer à prendre la « meilleure » matrice et la « meilleure » fibre. Il est nécessaire que l'adhésion entre les fibres et la matrice (problème de compatibilité) soit de qualité suffisante pour que les propriétés du matériau composite obtenu soient supérieures à celles de ses constituants. Il a été démontré qu'un traitement approprié appliqué sur la matrice ou les fibres peut entraîner une compatibilité entre les deux d'où une amélioration de la qualité du composite. Donc, il est important de modifier la matrice ou la surface des fibres pour optimiser l'interface fibre/matrice. Cela renforce les interactions entre la fibre et la matrice conduisant ainsi à une meilleure qualité d'interface et donc un meilleur transfert de charge.

Les fibres de renfort peuvent être modifiées par des méthodes physiques ou chimiques. Les méthodes physiques telles que l'étirage, l'explosion par la vapeur, le traitement par le plasma, la décharge corona, le traitement thermique, le laser, les rayons gamma et les UV modifient les propriétés structurales et de surface de la fibre et influencent ainsi les liaisons avec les polymères. Les modifications chimiques comprennent des traitements avec de la soude

(permettant l'extraction des pectines, des hémicelluloses ou de la lignine), du silane, de l'acide acétique ou l'acide stéarique (réduit le caractère hydrophile de la fibre améliorant ainsi sa mouillabilité par des polymères hydrophobes), ...etc. La méthode de couplage chimique est l'une des méthodes chimiques importantes, qui permet l'amélioration de l'adhésion inter-faciale. Les agents de couplages sont des molécules (la fonctionnalisation peut être faite à partir de silanes, d'anhydride maléique, d'amines, d'époxydes, d'isocyanates, thiodiphenols ou encore de lignine modifiée) qui réagissent d'une part avec les groupes $-OH$ de la cellulose et d'autre part avec les groupes fonctionnels de la matrice.

Les méthodes les plus fréquemment utilisées dans la littérature sont le traitement à la soude en premier lieu souvent suivi par une silanisation ou une acétylation ou encore l'addition d'un compatibilisant.

Remarque : On notera que les fibres de carbone présentent une bonne adhésion avec les matrices époxy suite à un traitement oxygène. Les fibres d'aramide, chimiquement inertes, s'associent difficilement avec les matrices organiques. Enfin, les fibres de verre, après humidification, présentent une tenue inter-faciale intéressante avec toutes les matrices organiques. D'un point de vue physico-chimique, l'adhésion entre les fibres (carbone ou verre) et la matrice (époxy) est généralement due à des liaisons covalentes (mécanisme de liaison le plus tenace).

III.5. Classification des matériaux composites

On a trois catégories de matériaux composites (figure III.8) :

- Matériaux composites renforcés par des particules ;
- Matériaux composites renforcés par de fibres ;
- Matériaux composites structuraux.

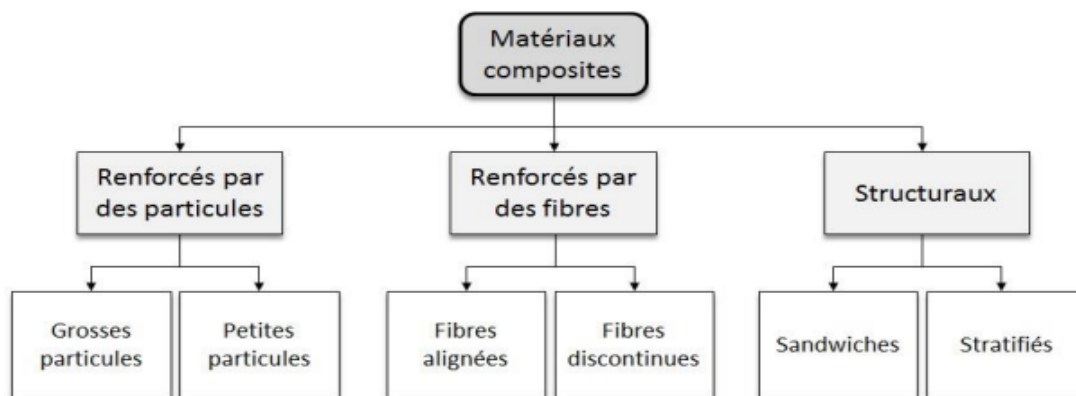


Figure III.8 : Différents types de matériaux composites.

III.6. Structure des matériaux composites

Les structures des matériaux composites peuvent être classées en trois types : (figure III.9) :

Monocouches : les monocouches représentent l'élément de base de la structure composite. Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort : à fibres longues (unidirectionnelles ou réparties aléatoirement), à fibres tissées, à fibres courtes.

Stratifiés : un stratifié est constitué d'un empilement de monocouches. Le choix du nombre de couches et de l'orientation des couches les unes par rapport aux autres permet d'obtenir des propriétés mécaniques spécifiques.

Sandwiches : matériaux composés de deux peaux (ou semelles) de faible épaisseur et de grande rigidité autour d'un cœur (ou âme) de forte épaisseur et de faible résistance. L'ensemble forme une structure " sandwich " d'une grande légèreté, très résistante en flexion, et bon isolant thermique.

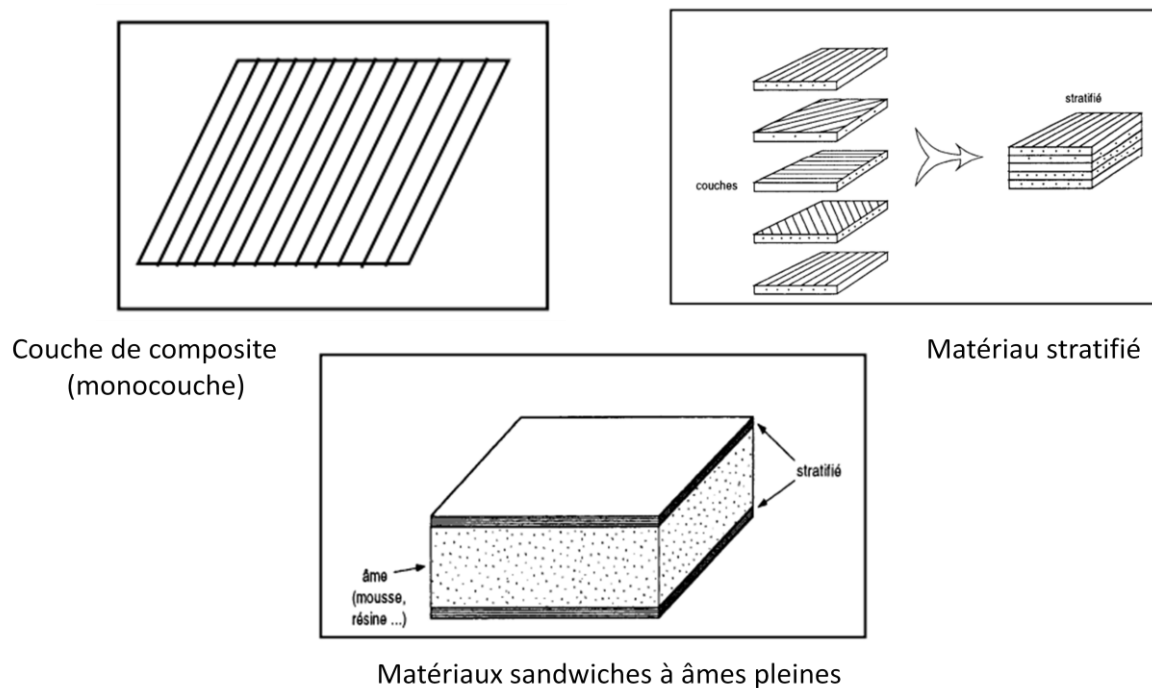


Figure III.9 : Différentes structures des matériaux composites.

Remarque:

Les propriétés mécaniques d'un matériau composite à renfort dépendent de la forme (particules, courtes et longues) et de l'orientation (parallèle ou aléatoire) des renforts. On notera qu'une pièce à base d'un composite à fibre longues et l'orientation suivant l'application donne un matériau résistant.

III.7. Atouts des matériaux composites

Ils disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels.

- Légèreté
- Grande résistance à la fatigue
- Liberté de formes
- Maintenance réduite
- Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion (sauf carbone)
- Insensibles aux produits chimiques sauf les décapants de peinture qui attaquent les résines.
- Une bonne isolation électrique.

III.8. Domaines d'utilisation des composites

En alliant la légèreté à de bonnes propriétés mécaniques, les matériaux composites se sont développés dans l'industrie de l'aéronautique, de l'espace et des transports en général.

Nous allons maintenant passer en revue différents domaines de l'industrie où sont utilisés les composites et tout d'abord, l'aéronautique qui a depuis longtemps compris les avantages qu'elle pourrait tirer de l'utilisation de ces matériaux. Le but est donc de profiter de l'immense choix de combinaisons de propriétés qu'offre les composites pour créer des avions plus légers, qui consomment donc moins. Par exemple, dans un Boeing B787, les composites représentent actuellement 50% de la masse totale de l'avion, l'équivalent d'environ 35 tonnes de plastique à renfort fibre de carbone (CFRP). Le fuselage, les ailes, les réacteurs, qui sont des pièces soumises à de hautes contraintes mécaniques et thermiques, nécessitent des matériaux aux propriétés accrues. Les composés de fibre de carbone sont donc bien adaptés : ils ont une résistance spécifique plus importante que les matériaux traditionnels et rendent les appareils plus légers. Néanmoins, les phénomènes de fatigue des composites sont beaucoup plus difficiles à quantifier et contrôler que pour les métaux. Pour des raisons de sécurité, leur usage généralisé est encore impossible.

Dans le même ordre d'idée, nous pourrions citer l'industrie automobile qui, en raison des contraintes environnementales exigées pour les véhicules de demain, cherche à renforcer la part des composites dans leurs produits en les substituant aux matériaux métalliques. L'objectif est de préserver voire améliorer quelques propriétés importantes comme la

résistance à la corrosion, une bonne résistance dans les crashes, l'esthétique... tout en réduisant au maximum le poids du véhicule.

L'industrie automobile reste un grand champ d'investigation pour les matériaux composites. A ce jour, plus de 30 000 tonnes de matières plastiques et composites sont utilisées pour la fabrication de pièces de carrosserie, notamment dans les pare chocs, les ailes, les portes latérales, les ouvrants arrières, les pièces sous capot....

Dans le cas du projet LightCar, le châssis a été réalisé à l'aide de matériaux légers, afin de limiter le poids à 1200 kg. Il associe de l'acier, de l'aluminium et des matériaux composites.

La demande dans le domaine médical est par contre différente. Dans le domaine prothétique, il faut réaliser des objets biocompatibles, qui ne seront donc pas rejetés par le corps, et à durée de vie ou d'intégrité fonctionnelle supérieure à la durée de vie restante du patient. Par exemple, les matériaux utilisés pour les prothèses de hanche doivent résister aux conditions du milieu dans lequel ils seront implantés : conditions de pH, d'humidité,... Ils sont aussi soumis à des efforts de contact répétés et doivent donc posséder une bonne résistance à l'usure par frottements et à la fatigue. Dans ce domaine, des problématiques nouvelles apparaissent chaque jour, que l'innovation doit prendre en charge. Sous des contraintes répétées, des problèmes d'adhérence entre les couches d'un composite stratifié se posent et la recherche est très active dans le domaine des interfaces.

Dans le domaine de l'électrotechnique (carcasses et boîtiers), les composites assurent diverses fonctions à savoir : l'isolation, le stockage d'énergie et protection d'éléments. On donne quelques exemples : câbles de transport (PE/noir de carbone), transformateurs (résine époxyde renforcée par des fibres de verre ou de silice) et condensateurs.

A l'heure où l'innovation est considérée comme indispensable au développement économique et face à de nouveaux enjeux technologiques, le potentiel d'applications des matériaux composites peut sembler illimité. Leur faible taux d'utilisation vient de leur coût.

Dans tous les cas, ils représentent des alternatives aux matériaux standards et joueront un rôle important dans l'avenir.

Références bibliographiques

MERCIER, Jean P., ZAMBELLI, Gérald, et KURZ, Wilfried. Introduction à la science des matériaux. PPUR presses polytechniques, 1999.

Rappel sur les matériaux, Techniques de l'ingénieur, TBA 230, 2010.

Lucien Lécivain, Céramiques, Généralités, Techniques de l'ingénieur, A7290, 2007.

DUPEUX, Michel. Aide-mémoire de science des matériaux-3e édition. Dunod, 2013.

ASHBY, Michael. Matériaux. Propriétés, application et conception. 2008.

SIGWALT, Pierre. Chimie macromoléculaire:(macromolécules synthétiques). Société des éditions Technip, 1959.

LECOMTE-BEOKERS, J. Cours de physique des Matériaux. Université de Liège, 2009.

UVED, Notions fondamentales sur les matériaux, http://stockage.univ-valenciennes.fr/EcoPEM/BoitA/co/A_1_C.html.

Marc Carrega, Aide-mémoire de Matières Plastiques. 2e édition. Dunod, 2013.

Marc Carrega, Vincent Verney et coll. Matières Plastiques : Propriétés, Mise en forme et Applications industrielles des Matériaux Polymères. 3e édition. Dunod, 2013.

G. CHRETIEN, D. HATAT, Initiation aux plastiques et aux composites, Tec. & Doc. Lavoisier, Paris, 1990.

D. DAVID, Les Matériaux composites, conception, caractéristiques, méthodes de Contrôle, Matériaux et Techniques, no. 1-2, 9 1984.