

Introduction aux matériaux polymères

Rémi Deterre, Bernard Lestriez

2^e édition

- Notions de base exhaustives sur les matériaux polymères
- Nombreux schémas clairs et pédagogiques
- Contribution originale du chapitre sur le collage



Chez le même éditeur

Mise en forme des polymères. Approche thermomécanique de la plasturgie
J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, 4^e édition, 2014

Chimie des polymères. Exercices et problèmes corrigés
T. Hamaide, L. Fontaine, J.-L. Six, 2^e édition, 2014

Initiation à la rhéologie. Bases théoriques et applications expérimentales
G. Couarraze, J.-L. Grossiord, N. Huang, 4^e édition, 2014

Conception des pièces plastiques injectées
J.-L. Charvolin, 2013

Les procédés d'élaboration et de transformation des métaux, céramiques et plastiques
M. Reyne, 2010

Microencapsulation : des sciences aux technologies
T. Vandamme, D. Poncelet, P. Subra-Paternault, 2007

Transformations, assemblages et traitements des plastiques
M. Reyne, 2006

Les latex synthétiques. Élaboration - Propriétés - Applications
J.-C. Daniel, C. Pichot (coord.), 2006

Injection des polymères : simulation, optimisation et conception
R. Deterre, P. Mousseau, A. Sarda, 2003

Matériaux organiques pour le génie civil. Approche physico-chimique
Y. Mouton, 2003

Introduction aux matériaux polymères

Rémi Deterre, Bernard Lestriez
avec la collaboration de Gérard Froyer

Direction éditoriale : Fabienne Roulleaux
Édition : Laurence Sourdillon
Fabrication : Estelle Perez
Couverture : Isabelle Godenèche
Composition : Desk

Sigles et abréviations

ABS	Acrylonitrile Butadiène Styrène
ACV	Analyse du cycle de vie
AMOC	Adhésif de mise en œuvre chimique
AMOP	Adhésif de mise en œuvre physique
CGS	Centimètre gramme seconde
daN	Déca Newton
DP	Degré de polymérisation
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (analyse thermique différentielle)
FV	Fibre de verre
GES	Gaz à effet de serre
GPa	Giga Pascal
HDT	<i>Heat deflection temperature</i>
Hz	Hertz
IRTF	Infra Rouge à Transformée de Fourier
MFI	<i>Melt flow index</i>
MPa	Méga Pascal
Pa	Pascal
PA	Polyamide
PA66	Polyamide 66
PA66 30%FV	Polyamide 66 chargé 30 % fibres de verre
PC	Polycarbonate
PCL	Polymère à cristaux liquides
PE	Polyéthylène
PEbd	Polyéthylène basse densité

PEhd	Polyéthylène haute densité
PES	Polyéthersulfone
PET(PETP)	Polyéthylène téréphtalate
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
POM	Polyoxyméthylène
PP	Polypropylène
PPS	Polysulfure de phénylène
PS	Polystyrène
PVC	Polychlorure de vinyle
pvT	Pression, volume spécifique, température
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
SEBS	Styrène Ethylène Butylène Styène
TEP	Tonne équivalent pétrole
<i>T_f</i>	Température de fusion
<i>T_g</i>	Température de transition vitreuse

Préface

À une époque où les nouveaux outils comme Internet permettent un accès à des sommes impressionnantes de documents mais le plus souvent non validées, disposer d'un ouvrage en français comme celui-ci pour des étudiants, techniciens et ingénieurs travaillant dans le domaine des matériaux est précieux. Les efforts de synthèse et de pédagogie des auteurs, experts reconnus dans les domaines de la chimie et des propriétés des matériaux, ont conduit à un livre d'un accès aisé pour tout lecteur, où l'essentiel est présent avec le rappel des bases et des grandeurs utiles mais qui permet aussi d'aller plus loin à la fois pour le mécanicien qui aura la curiosité de préciser certaines notions de chimie des polymères et pour le chimiste qui, après cette lecture, comprendra toute l'importance de connaître les conséquences sur les comportements physiques de ces travaux.

Les polymères sont désormais présents dans tous les secteurs industriels et de la conception de systèmes et dispositifs, comme le domaine du transport, de l'environnement, de l'énergie, de l'ingénierie médicale, etc. Aussi, rassembler les éléments incontournables pour comprendre ce qui explique la place grandissante de tels matériaux organiques dans un aussi grand nombre d'applications est indispensable. Cet ouvrage, remarquablement illustré de figures essentielles pour une compréhension parfaite des phénomènes, rapporte toute la spécificité des matériaux polymères où les architectures macromoléculaires issues de chimies de polymérisation diverses mais aussi les paramètres des procédés d'élaboration et de mise en œuvre conditionnent les microstructures et morphologies générées, elles-mêmes gouvernant les comportements physiques. Revenir sur ces relations structure-propriétés des polymères en sachant lier chimie et science des matériaux permet de rappeler que ce continuum doit être pris en compte pour une compréhension complète des comportements, le choix des matériaux polymères dans une démarche de conception, la maîtrise de la durabilité des solutions polymères adoptées, etc.

Cette nouvelle édition s'est considérablement enrichie, actualisant et complétant utilement le contenu du premier ouvrage, mais en y ajoutant aussi un chapitre dédié aux surfaces, à l'adhésion et au collage. C'est en effet une ouverture indispensable pour le champ de la science des matériaux où l'assemblage par collage mais aussi le dépôt de revêtements sont devenus monnaie courante. Là encore, disposer des bases de compréhension de la nature et du rôle des interfaces s'avère essentiel pour maîtriser les comportements et le design des structures assemblées.

Profitez donc de la richesse de cet ouvrage auquel il faut souhaiter un grand succès puisqu'il répond parfaitement aux attentes de nombre d'étudiants et de professionnels qui recherchent un outil complet, leur permettant d'accéder aux notions essentielles sur les matériaux polymères. Il est aussi important de souligner l'investissement considérable des auteurs dans ce travail de transmission de connaissances à travers un livre. Félicitons donc, MM. R. Deterre, G. Froyer et B. Lestriez d'avoir consacré un temps précieux pour nous proposer cet ouvrage.

Jean-François GÉRARD

Professeur des Universités,

Université de Lyon, INSA Lyon

Président de la European Polymer Federation

Table des matières

Sigles et abréviations	V
Préface	VII

Chapitre 1

Rappels sur les matériaux	3
1. Différents états de la matière	3
2. Caractérisation mécanique simple des solides	4
2.1. Comportement élastique : déformation et contrainte	4
2.2. Module élastique de divers matériaux	9
3. Origine physique du module des matériaux	10
3.1. Forces interatomiques	10
3.2. Liaisons ou interactions	11
3.3. Origines physiques du module d'Young	12
4. Types d'organisation des liaisons dans les matériaux	13
4.1. Matériaux « atomiques »	13
4.2. Matériaux « moléculaires »	15
4.3. Illustration	16
4.4. Classement des solides par l'ordre d'empilement des atomes.	17
5. Solides moléculaires : introduction à la spécificité des matériaux moléculaires	19
6. Conclusion	22

Chapitre 2

Matériaux macromoléculaires	23
1. Longueur de la macromolécule	23
1.1. Du matériau moléculaire au matériau macromoléculaire : synthèse ..	24
1.2. Définitions à propos de la longueur des macromolécules	29
1.3. Propriétés en fonction de la longueur	32
1.4. Désordre conformationnel	39

2. Nature des liaisons entre les macromolécules	41
2.1. Liaisons faibles.	41
2.2. Liaisons fortes	42
3. Nature de la macromolécule	45
3.1. Homogénéité de composition sur la chaîne macromoléculaire . . .	45
3.2. Homogénéité dans la disposition des groupements latéraux	47
4. Renforcement des polymères	48
4.1. Polymères autorenforcés	49
5. Composites fibreux, particuliers ou cellulaires.	52
5.1. Introduction.	52
5.2. Composites fibreux	52
5.3. Composites particuliers.	52
5.4. Composites cellulaires.	53
6. Classement des matériaux macromoléculaires.	54
6.1. Constantes de modules.	54
6.2. Classement des valeurs des T_g et T_f en fonction de la nature des macromolécules	57
7. Conclusion.	63

Chapitre 3

Propriétés des polymères	65
1. Propriétés économiques	65
1.1. Masse volumique.	65
1.2. Masse volumique des polymères en fonction du taux de charges	67
1.3. Prix et disponibilité des polymères	67
1.4. Classement du prix en fonction du tonnage et des propriétés. . . .	68
1.5. Facteurs de développement.	71
1.6. Historique des polymères commerciaux	72
1.7. Importance économique des polymères par rapport aux autres matériaux	73
1.8. Prix de revient des objets finis	74
1.9. Intervenants de la filière professionnelle des polymères.	75
1.10. Polymères et environnement.	76
2. Propriétés mécaniques.	80
2.1. Introduction : analogie entre la sollicitation mécanique et thermique	80
2.2. Module d'élasticité en traction	82
2.3. Analogie entre l'effet de la température et le temps	83
2.4. Viscoélasticité	85
2.5. Contrainte de traction et allongement rupture	93
2.6. Influence de la vitesse de sollicitation et résistance aux chocs . . .	99
2.7. Compromis entre la rigidité et la tenue aux chocs.	101
2.8. Variation des propriétés mécaniques en fonction de la composition	103

2.9. Comparaison des propriétés mécaniques des polymères et des autres matériaux	107
3. Propriétés thermiques	109
3.1. Dilatation thermique	109
3.2. Tenue thermique à court terme : température de fléchissement sous charge	110
3.3. Tenue thermique à long terme : profil d'endurance thermique	111
3.4. Capacité calorifique	113
3.5. Conductivité thermique	113
3.6. Diffusivité thermique	114
4. Propriétés optiques	114
4.1. Absorption et diffusion des rayonnements	114
4.2. Transparence et opacité	118
4.3. Matité et brillance des polymères	118
4.4. Couleur des polymères	118
5. Propriétés électriques	120
6. Propriétés chimiques	122
6.1. Solubilité – plastification	122
6.2. Tenue à l'oxygène	123
6.3. Tenue aux agents chimiques	125
7. Identification sommaire des polymères	126
7.1. Rigidité apparente, toucher	126
7.2. Odeur	126
7.3. Aspect visuel	126
7.4. Bruit	127
7.5. Masse volumique	127
7.6. Essai de combustion	127
7.7. Tenue aux solvants	127
7.8. Essai Beilstein	127
8. Conclusion	129

Chapitre 4

Propriétés de mise en œuvre	131
1. Introduction	131
2. Propriétés thermodynamiques	133
2.1. Variation du volume spécifique en fonction de la température	133
2.2. Variation du volume spécifique en fonction de la pression	135
2.3. Évolution du volume spécifique lors de la mise en œuvre	136
2.4. Retrait	136
3. Propriétés rhéologiques	136
3.1. Introduction	136
3.2. Définition de la vitesse de cisaillement	137
3.3. Équilibre des forces	138
3.4. Viscosité	140

4.	Extrudabilité et injectabilité des polymères.	154
4.1.	Ordre de grandeur du temps de cycle.	154
4.2.	Extrudabilité	155
4.3.	Moulabilité.	158
5.	Influence de la mise en œuvre sur les propriétés des pièces	175
5.1.	Influence de la mise en œuvre sur les propriétés dimensionnelles des objets moulés	176
5.2.	Influence de la température d'injection et du temps de séjour . . .	186
5.3.	Influence de la température du moule	189
5.4.	Dégradation lors de la mise en œuvre	191
6.	Conclusion.	191

Chapitre 5

Application des polymères au collage.	193	
1.	Pourquoi la très grande majorité des adhésifs sont-ils des polymères ? .	193
2.	Étalement de l'adhésif : rôle des liaisons faibles et de la viscosité.	195
2.1.	Notion de tension (énergie) de surface (interface)	197
2.2.	Mouillage d'un solide par un liquide.	197
2.3.	Vitesse du mouillage et de l'imprégnation d'un solide par un liquide	199
3.	Quelles liaisons fortes et durables à l'interface adhésif/substrat ?	199
4.	Nécessité des traitements de surface	201
5.	Résistance mécanique des assemblages collés.	202
5.1.	Influence de la construction géométrique de l'assemblage	202
5.2.	Influence des liaisons à l'interface adhésif/substrat.	208
5.3.	Interfaces avec des polymères amorphes vitreux ou semi-cristallins . .	209
5.4.	Interfaces avec réseaux thermodurs vitreux	214
5.5.	Interfaces avec élastomères et polymères mous.	217
6.	Prise des d'adhésifs et grandes familles d'adhésifs	219
6.1.	AMOP à base thermoplastique et élastomère	220
6.2.	AMOC.	221
7.	Exemple de choix d'un adhésif : étude du cas de l'assemblage d'un manche au bol d'une cafetière.	227
8.	Conclusion.	230
Bibliographie.	235	

Annexe 1

Compléments au chapitre sur le collage.	237	
1.	Énergie de surface	237
2.	Calcul de Volkersen	240
3.	Base de données pour le choix d'un type d'adhésif	243

Annexe 2

Méthodes de caractérisation des polymères	251
1. Rappels thermodynamiques	251
2. Viscosimétrie	254
3. Chromatographie d'exclusion stérique	256

Annexe 3

Caractérisations des polymères non obligatoirement solubles ...	259
1. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	259
2. Absorption Infrarouge	261
3. Diffraction de rayons X	263
Index détaillé des appellations courantes des polymères	265
Index	269

Introduction

Rémi Deterre, Bernard Lestriez

Cet ouvrage est la deuxième édition revue et augmentée du livre *Introduction aux matériaux polymères* publié en 1997. L'objectif est ici d'aborder la connaissance des polymères à travers des relations entre la structure et les propriétés de ces matériaux.

Le premier chapitre permet de situer les matériaux polymères parmi les autres grandes familles de matériaux industriels, en particulier du point de vue de la nature des liaisons et de la structure de l'empilement atomique ou moléculaire.

Le deuxième chapitre montre les conséquences de la nature moléculaire et macromoléculaire des matériaux polymères. Il aborde la notion de température de transition et en particulier l'importance de la transition vitreuse. Il montre enfin la diversité des propriétés obtenues suivant le mode de structuration, de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

Le troisième chapitre passe en revue les propriétés d'usage des principaux polymères industriels et montre comment ces propriétés sont dépendantes de la structure du matériau. Il se termine par les propriétés d'identification sommaire des polymères industriels.

Le quatrième chapitre traite des propriétés de mise en œuvre des matériaux polymères ; il montre comment l'aptitude à la mise en œuvre et les paramètres de transformation sont conditionnés par les propriétés intrinsèques des polymères. Il indique en outre, comment la transformation de la matière pendant la mise en œuvre peut influencer sur les propriétés du produit fabriqué.

Le cinquième et dernier chapitre constitue une contribution originale sur l'application des polymères au collage. Ce chapitre débute par des rappels fondamentaux sur les notions de surface, de mouillage et d'adhérence. Il montre comment les propriétés spécifiques des polymères leur permettent d'adopter le

comportement des adhésifs et décrit les mécanismes de prise (durcissement de l'adhésif et formation de liaisons adhésives à l'interface). Il propose alors les avantages et les inconvénients des assemblages collés par rapport aux autres méthodes d'assemblage et comporte un ensemble de données déterminantes pour effectuer un choix de colle. Une étude de cas vient illustrer la méthode de choix.

Les auteurs tiennent à saluer la contribution originale et décisive de leur collègue et ami Gérard Froyer, co-auteur de la première édition.

Introduction aux matériaux polymères permet d'acquérir l'essentiel des notions de base sur les polymères et leur mise en œuvre. Il montre en outre, qu'il n'y a pas de barrière entre la chimie et la physico-chimie macromoléculaires d'une part, et la mise en œuvre et les propriétés mécaniques des matériaux polymères, d'autre part.

Après avoir situé les matériaux polymères parmi les autres grandes familles de matériaux industriels, cet ouvrage aborde les relations entre leur structure et leurs propriétés afin d'en comprendre leur comportement particulier. Les propriétés d'usage des principales familles des polymères sont ensuite décrites ainsi que les propriétés de mises en œuvre et leur influence sur les propriétés des pièces fabriquées. Le dernier chapitre, original par son contenu académique et didactique, porte une attention particulière sur l'application des polymères au collage. Il comporte un rappel des notions fondamentales nécessaires à la compréhension du phénomène de collage, puis aborde les arguments techniques et les données qui déterminent le choix du collage parmi les autres méthodes d'assemblage ainsi que le choix d'une colle parmi les différentes familles d'adhésifs.

Clair et didactique, fruit de l'expérience académique et industrielle des auteurs, cet ouvrage de référence est indispensable à tous les ingénieurs des filières chimie, matériaux, mise en œuvre..., techniciens et étudiants de LMD voulant découvrir ou approfondir la science et la technique des matériaux.

Rémi Deterre est docteur-ingénieur de l'EHP de Strasbourg. Il a occupé différentes responsabilités de recherche et de développement chez Renault, CPIO et Draftex-Polyspace dont il fut le directeur technique. Il est professeur à l'IUT au département Science et Génie des Matériaux de l'université de Nantes et effectue ses recherches au sein du laboratoire GEPEA.

Bernard Lestriez est ingénieur en chimie (CPE-Lyon) et docteur en matériaux polymères et composites (INSA de Lyon). Il a consacré son doctorat puis un post-doctorat à la science de l'adhésion et du collage. Il est maître de conférences à l'université de Nantes au département Science des Matériaux de Polytech, et poursuit ses recherches à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN).

