

Chapitre 5 – Les Polymères

Lire Ashby & Jones, 4^e édition, Vol. 2, Chapitres 23, 24 & 25

Dans Callister les Chapitres 14 et 15.

Une excellente référence disponible en ligne à l'EPFL, pour celles/ceux qui voudraient approfondir: H.F. Brinson & L.C. Brinson, Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction, 2nd Ed., Springer, 2015

<https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4899-7485-3>

I – Naissance et production des polymères

Chapitre 5 – Les Polymères

Un *polymère* est un matériau constitué de molécules très longues, nommées “macromolécules” faites d’unités répétées de nombreuses fois (typiquement plus d’un millier de fois).

En général, et surtout dans les polymères synthétiques, la colonne qui sous-tend ces macromolécules est faite de carbone;

d’autres atomes peuvent cependant s’y trouver (tel le silicium et l’oxygène dans les silicones = polysiloxanes, l’azote dans les protéines, ...)

(notez que par extension ceci peut mener à considérer le verre de quartz comme un polymère dont la colonne centrale est faite d’atomes de Si au lieu de C avec des atomes attachés d’oxygène au lieu de H et/ou de groupes moléculaires différents).

La Nature vivante étant largement constituée de macromolécules, comme pour les céramiques, on ne peut pas vraiment dire que les matériaux constitués de macromolécules furent « découverts » : le bois, le cuir, la soie, la corne, ... sont utilisés depuis longtemps.



La synthèse et la fabrication par l'être humain de matériaux macromoléculaires est, par contre, récente.

Un polymère thermoplastique naturel parmi les plus anciens est le gutta percha, résine extraite de l'arbre du même nom



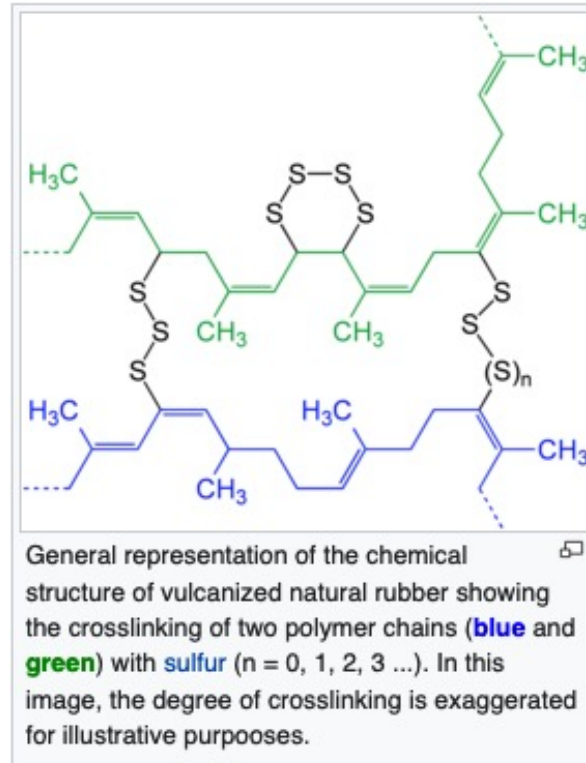
SPL

A section of the second transatlantic telegraph cable, laid in 1865, embedded in gutta percha

Le caoutchouc: un polymère naturel transformé

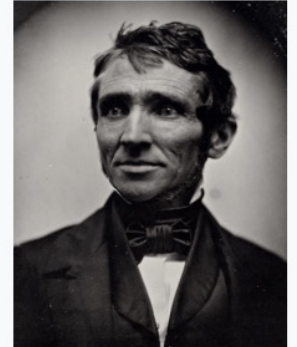


Rubber tapping. Source: *Manojk/Wikimedia Commons*



US patent No. 1,090
February 24, 1839

Charles Goodyear



Goodyear photographed by Southworth and Hawes



Worker placing tire in a mold before vulcanization.

Sources images: <https://interestingengineering.com/charles-goodyear-the-father-of-vulcanization>
https://en.wikipedia.org/wiki/Charles_Goodyear;
https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur_vulcanization;
https://en.wikipedia.org/wiki/Vulcanization#Vulcanization_with_sulfur

EPFL Les premiers polymères synthétiques

Alexander Parkes en 1862: invente la *Parkesine*, le premier polymère thermoplastique (“thermoplastic”) artificiel, matériau créé pour remplacer la corne et basé sur la cellulose (mène peu après à l’invention du support “celluloïde” des films photographiques)

Leo Baekeland; Yonkers, New York, 1907: invention de la *Bakélite*, premier polymère (“plastique”) 100% synthétique, excellent isolant et matériau pratique dans nombre d’objets de la vie quotidienne. C’est un polymère thermodurcissable (“thermoset”), fortement réticulé (“cross-linked”).



Collection of objects made from Parkesine, held by the Science Museum



De 1928 à 1937: William Carothers et plusieurs autres chercheurs sont embauchés par DuPont de Nemours à Wilmington, Delaware, pour créer un laboratoire dédié à la recherche amont, le «Dupont Experimental Station». Ils y développent une série de nouveaux matériaux polymères, dont le néoprène, les polyesters, les polyamides, le nylon.

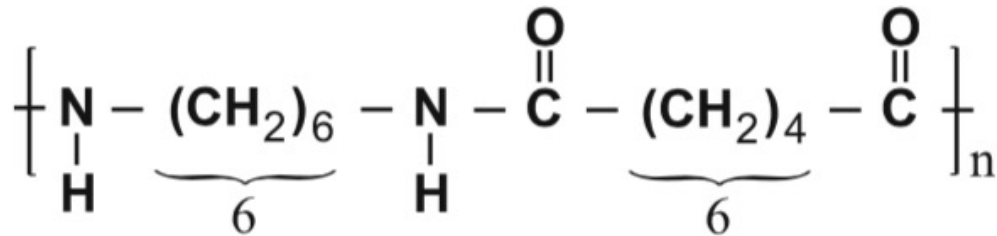


Fig. 4.51 Nylon 6.6 monomer

Wallace Hume Carothers



Sources: https://en.wikipedia.org/wiki/Wallace_Carothers;

H.F. Brinson & L.C. Brinson, Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction, 2nd Ed., Springer, 2015

Le Nylon 6,6 est un polymère formé par une *réaction de condensation*:

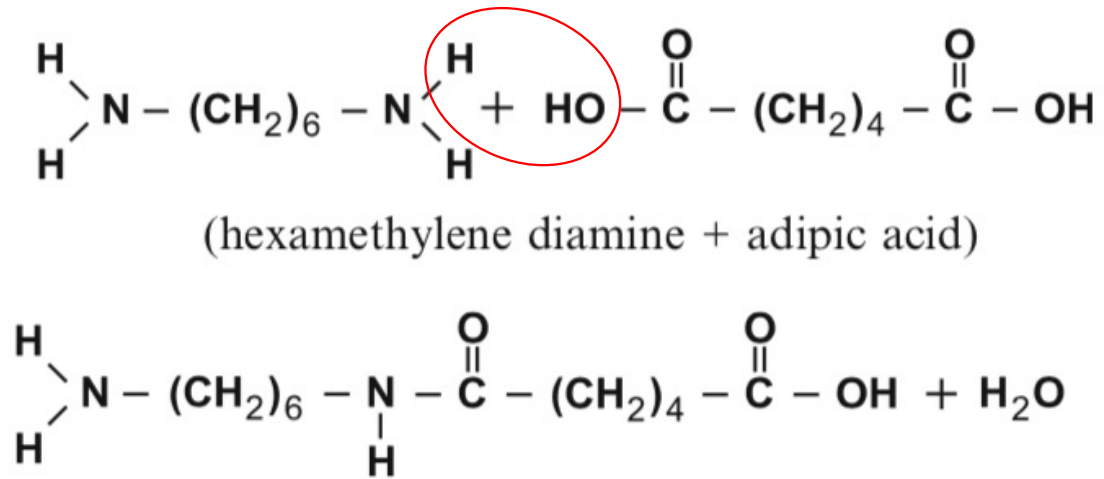


Fig. 4.49 Example of a condensation reaction

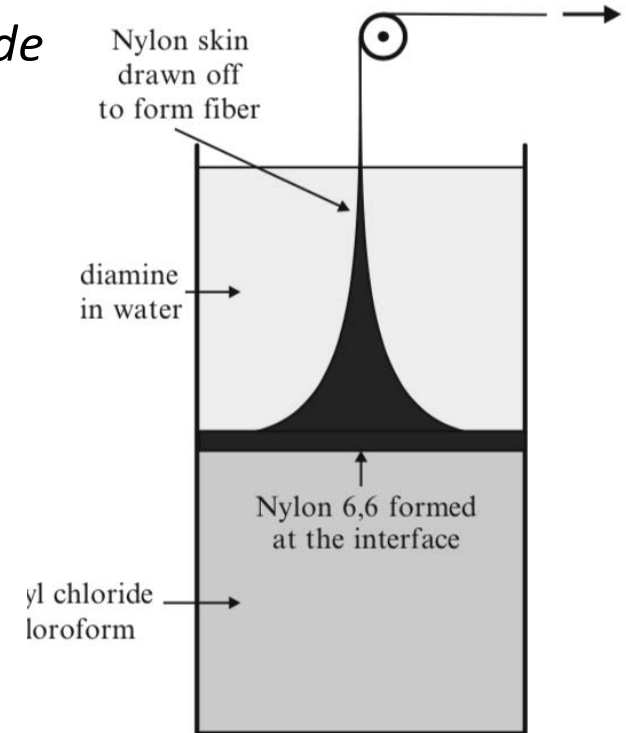


Fig. 4.52 Nylon rope trick

comprenant en général la rupture de liaisons N-H d'un amine, O-H d'un alcool ou C-O-H d'un acide organique, de liaisons doubles, ou de liaison cycliques, pour produire les macromolécules et une molécule annexe (NH₃; H₂O, ..)

EPFL Alternativement les polymères sont produits par *réaction d'addition* à partir de molécules «monomères» ayant au moins deux sites réactifs pouvant former des chaînes; exemple du polyéthylène:

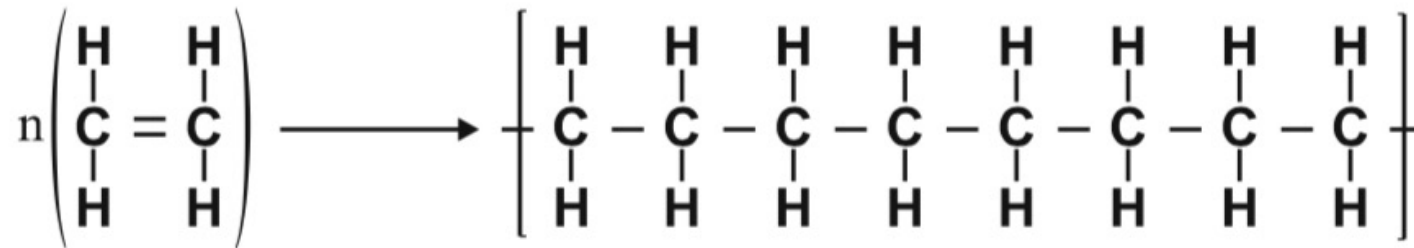


Fig. 4.53 Example of an addition reaction

Ces réactions sont initiées, propagées et terminées par divers procédés chimiques, dont la nature détermine entre autres la longueur des chaînes.

La classification en réactions de condensation ou d'addition des mécanismes de production des polymères n'est ceci dit pas exhaustive.

Table 3.1 US polymer production^a

Resin	US production ($\times 10^6$ lbs)	US production ($\times 10^6$ kg)	% Total production	Price (US\$/lb)
Epoxy	1,874	850	1.6	1.12
Polyurethanes	4,982	2,260	4.3	1.35
Phenolic	4,674	2,120	4.0	0.80
Other thermosets	5,556	2,520	4.8	
Total thermosets	17,086	7,750	14.7	
LDPE	6,885	3,123	5.9	1.17
LLDPE	13,441	6,097	11.6	1.12
HDPE	17,738	8,046	15.3	1.06
PP	16,325	7,405	14.1	1.17
ABS	1,731	785	1.5	1.18
PS	4,572	2,074	3.9	1.25
Nylon	1,193	541	1.0	1.99
PVC	15,309	6,944	13.2	1.10
PET	4,850	2,200	4.2	1.15
Other thermoplastics	9,381	4,255	8.1	
Total thermoplastics	91,425	41,470	78.8	
Natural rubber	688	312	0.6	1.47
Synthetic rubber ^b	6,768	3,070	5.8	1.48
Grand total	115,967	52,602	100	

Source: H.F. Brinson & L.C. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction*, 2nd Ed., Springer, 2015

^aProduction volume data for thermoplastics from *American Plastics Council* for 2012; Canadian and Mexican production data included in some categories; dry-weight basis except phenolic resins. Pricing data from *Plastics News* for Feb. 2013. Production volume and pricing data for elastomers from *International Rubber Study Group*. Production volume and pricing for thermosets from *Thermoset Resin – A Global Market Watch 2011–2016* and combined other sources. See current data on respective websites

^bIncludes styrene butadiene rubber (SBR), polyisoprene, polybutadiene, polyisobutylene, ethylene-propylene rubber

Volumes de pollution



The Great Pacific Garbage Patch

Source: http://b.parsons.edu/~pany468/parsons/political_website/source2/index.html

The Great Pacific Garbage Patch is a collection of marine debris in the North Pacific Ocean. Marine debris is litter that ends up in oceans, seas, and other large bodies of water.



A Part of the Great Pacific Garbage Patch

Volumes de pollution

RESEARCH ARTICLE

Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea

Marcus Eriksen^{1*}, Laurent C. M. Lebreton², Henry S. Carson^{3,4}, Martin Thiel^{5,6,7}, Charles J. Moore⁸, Jose C. Borerro⁹, Francois Galgani¹⁰, Peter G. Ryan¹¹, Julia Reisser¹²

1. Five Gyres Institute, Los Angeles, California, United States of America, 2. Dumpark Data Science, Wellington, New Zealand, 3. Marine Science Department, University of Hawaii at Hilo, Hilo, Hawaii, United States of America, 4. Washington Department of Fish and Wildlife, Olympia, Washington, United States of America, 5. Facultad Ciencias del Mar, Universidad Católica del Norte, Coquimbo, Chile, 6. Millennium Nucleus Ecology and Sustainable Management of Oceanic Island (ESMOI), Coquimbo, Chile, 7. Centro de Estudios Avanzados en Zonas Áridas (CEAZA), Coquimbo, Chile, 8. Algalita Marine Research and Education, Long Beach, California, United States of America, 9. eCoast Limited, Raglan, New Zealand, 10. Département Océanographie et Dynamique des Ecosystemes, Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (Ifremer), Bastia, Corsica, France, 11. Percy FitzPatrick Institute of African Ornithology, University of Cape Town, Rondebosch, South Africa, 12. School of Environmental Systems Engineering and Oceans Institute, University of Western Australia, Crawley, Perth, Australia

*marcus@5gyres.org

Source: Eriksen M, Lebreton LCM, Carson HS, Thiel M, Moore CJ, et al. (2014) Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. PLoS ONE 9(12): e111913. doi:10.1371/journal.pone.0111913

EPFL Volumes de pollution

Source: Eriksen M, Lebreton LCM, Carson HS, Thiel M, Moore CJ, et al. (2014) Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. PLoS ONE 9(12): e111913. doi:10.1371/ journal.pone.0111913

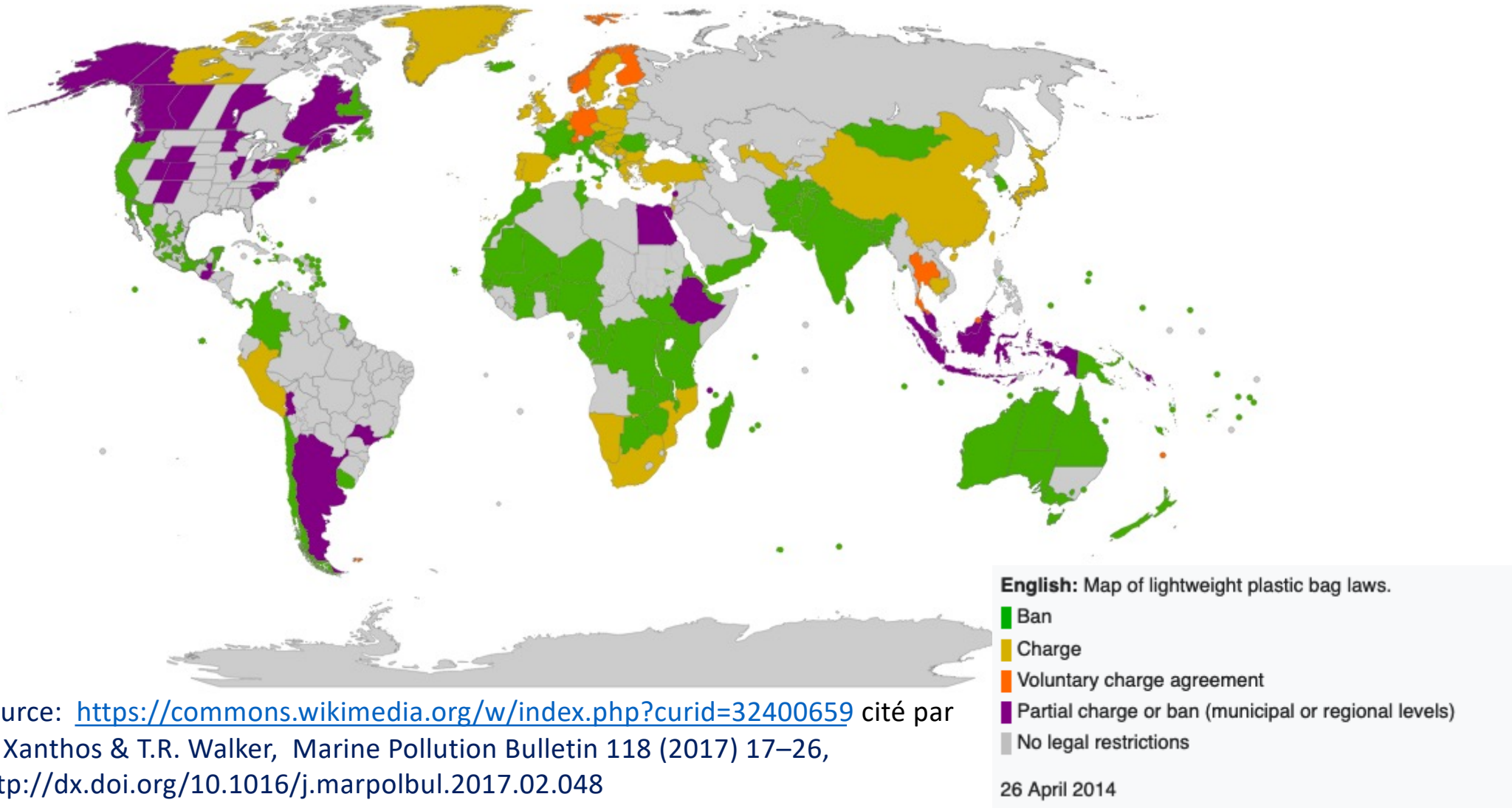
Abstract

Plastic pollution is ubiquitous throughout the marine environment, yet estimates of the global abundance and weight of floating plastics have lacked data, particularly from the Southern Hemisphere and remote regions. Here we report an estimate of the total number of plastic particles and their weight floating in the world's oceans from 24 expeditions (2007–2013) across all five sub-tropical gyres, coastal Australia, Bay of Bengal and the Mediterranean Sea conducting surface net tows (N=680) and visual survey transects of large plastic debris (N=891). Using an oceanographic model of floating debris dispersal calibrated by our data, and correcting for wind-driven vertical mixing, we estimate a minimum of 5.25 trillion particles weighing 268,940 tons. When comparing between four size classes, two microplastic <4.75 mm and meso- and macroplastic >4.75 mm, a tremendous loss of microplastics is observed from the sea surface compared to expected rates of fragmentation, suggesting there are mechanisms at play that remove <4.75 mm plastic particles from the ocean surface.

EPFL **Mitigation de la pollution: (i) les approches plus technologiques**
https://www.ted.com/talks/emma_bryce_what_really_happens_to_the_plastic_you_throw_away?autoplay=true&muted=true



EPFL Mitigation de la de pollution: .. et (ii) les mesures sociétales



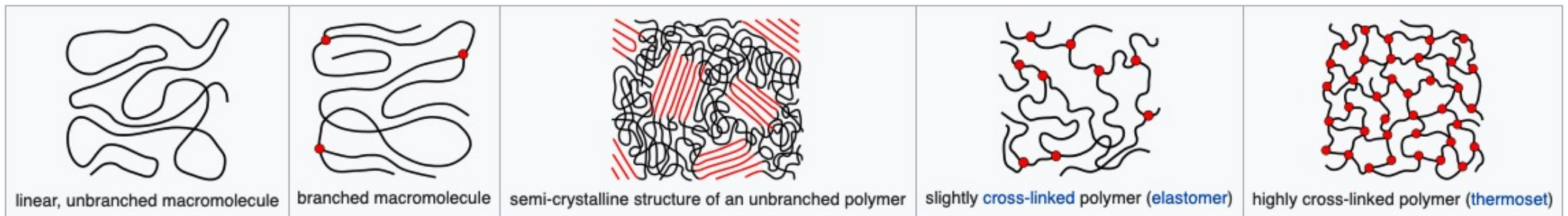
Source: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=32400659> cité par D. Xanthos & T.R. Walker, Marine Pollution Bulletin 118 (2017) 17–26, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.048>

II – Nature et Structure des Polymères

Un point important est la *fonctionnalité* des monomères: c'est le nombre de points d'attache qu'ils offrent à d'autres monomères:

Un monomère bifonctionnel (exemple: l'éthylène) ne pourra que produire des macromolécules linéaires, longues chaînes liées entre elles par des liaisons secondaires (van der Waals; hydrogène) dans le matériau).

Un monomère tri- ou polyfonctionnel pourra produire des macromolécules à branches, voire un réseau moléculaire tridimensionnel relativement rigide: c'est la structure des polymères thermodurcissables («thermosets»).



On distingue les polymères synthétiques

- **thermoplastiques** (thermoplastic polymers): chaînes moléculaires peu ou non liées par des liaisons covalentes, qui deviennent fluides quand on les chauffe et redeviennent solides à plus basse température;
- **thermodurcissables** (thermosets): chaînes moléculaires fortement liées entre elles; quand on les chauffe leur module chute mais ils se décomposent ou réagissent avec l'air au lieu de fondre;
- **élastomères** (elastomers; rubber) sont entre les deux catégories précédentes: un nombre faible de liaisons entre de longues chaînes moléculaires; peuvent subir une forte déformation réversible à contrainte pratiquement constante dans une gamme de températures intermédiaires
- Outre ces trois classes, presque toute la matière du vivant est faite de **polymères naturels**.

Table 23.1 Generic Thermoplastics

Thermoplastic	Composition	Uses
Polyethylene, PE	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right)_n$ Partly crystalline.	Tubing, film, bottles, cups, electrical insulation, packaging.
Polypropylene, PP	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ Partly crystalline.	Same uses as PE, but lighter, stiffer, more resistant to sunlight.
Polytetrafluoroethylene, PTFE	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{F} \end{array} \right)_n$ Partly crystalline.	Teflon. Good, high-temperature polymer with very low friction and adhesion characteristics. Nonstick saucepans, bearings, seals.
Polystyrene, PS	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$ Amorphous.	Cheap molded objects. Toughened with butadiene to make high-impact polystyrene (HIPS). Foamed with CO ₂ to make common packaging.
Polyvinylchloride, PVC	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$ Amorphous.	Architectural uses (window frames, etc.). Plasticized to make artificial leather, hoses, clothing.
Polymethylmethacrylate, PMMA	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C}- & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n$ Amorphous.	Perspex, lucite. Transparent sheet and moldings. Aircraft windows, laminated windscreens.
Nylon 66	$(-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}-)_n$ Partly crystalline when drawn.	Textiles, rope, moldings.

Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 4th Ed., 2006, Elsevier

Table 23.2 Generic Thermosets or Resins

Thermoset	Composition	Uses
Epoxy	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ <p>Amorphous.</p>	Fiberglass, adhesives. Expensive.
Polyester	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{(CH}_2\text{)}_m-\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right)_n$ <p>Amorphous.</p>	Fiberglass, laminates. Cheaper than epoxy.
Phenolformaldehyde	$\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$ <p>Amorphous.</p>	Bakelite, Tufnol, Formica. Rather brittle.

Table 23.3 Generic Elastomers (Rubbers)

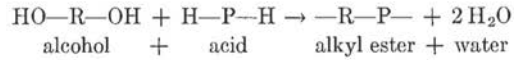
Elastomer	Composition	Uses
Polyisoprene	$\left(\begin{array}{cccc} \text{H} & & & \text{H} \\ & & & \\ -\text{C} & - & \text{C} = & \text{C} - & \text{C} - \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorphous except at high strains.</p>	Natural rubber.
Polybutadiene	$\left(\begin{array}{cccc} \text{H} & & & \text{H} \\ & & & \\ -\text{C} & - & \text{C} = & \text{C} - & \text{C} - \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorphous except at high strains.</p>	Synthetic rubber, car tires.
Polychloroprene	$\left(\begin{array}{cccc} \text{H} & & & \text{H} \\ & & & \\ -\text{C} & - & \text{C} = & \text{C} - & \text{C} - \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorphous except at high strains.</p>	Neoprene. An oil-resistant rubber used for seals.

Table 23.4 Generic Natural Polymers

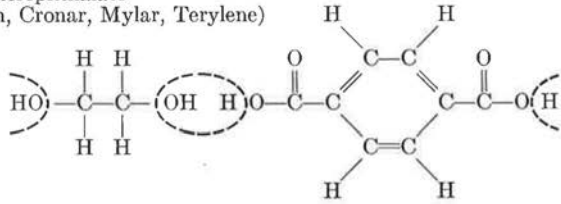
Natural Polymer	Composition	Uses
Cellulose	$(-C_6H_9O_6-)_n$ Crystalline.	Framework of all plant life, as the main structural component in cell walls.
Lignin	Amorphous.	The other main component in cell walls of all plant life.
Protein	$\left(\begin{array}{c} \boxed{R} \\ \\ -NH - C - C \\ \quad \\ H \quad O \end{array} \right)_n$ <p>\boxed{R} is a radical. Partly crystalline.</p>	Gelatin, wool, silk.

TABLE 6.1C. POLYESTERS

Generic reaction



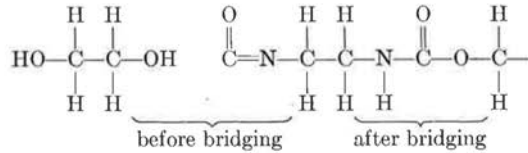
Ethylene terephthalate
(Dacron, Cronar, Mylar, Terylene)



ethylene glycol

terephthalic acid

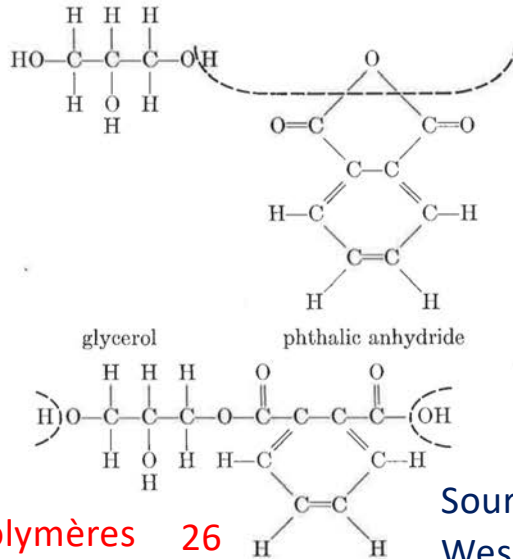
Urethane



ethylene glycol

ethylene diisocyanate

Glyptal

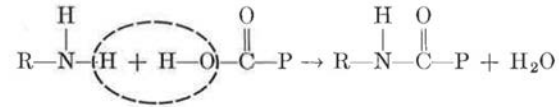


glycerol

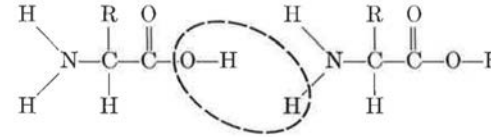
phthalic anhydride

TABLE 6.1D. POLYAMIDES

Generic reaction

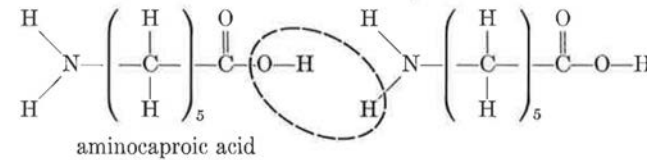


Peptides



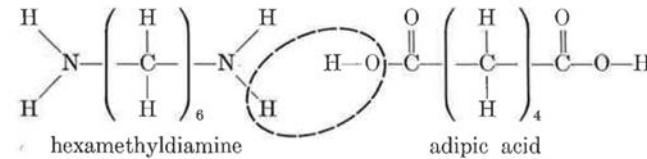
If R is H, peptide is aminoacetic acid (glycine)
If R is CH₃, peptide is D alanine
If R is CH₂OH, peptide is D serine

Nylon 6



aminocaproic acid

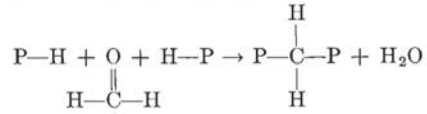
Nylon 6,6



hexamethyldiamine

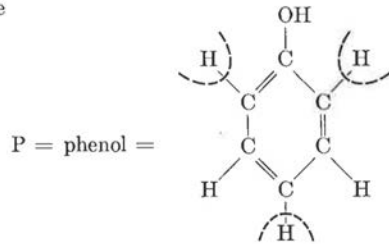
adipic acid

TABLE 6.1F. FORMALDEHYDE COPOLYMERS

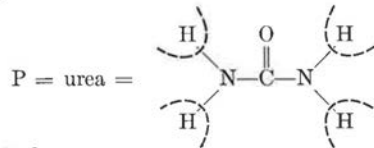


where the group P may be one of the following:

Phenol formaldehyde
PF, (Bakelite)



Urea formaldehyde
UF



Melamine formaldehyde
MF

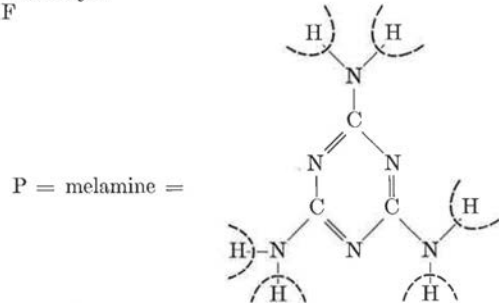
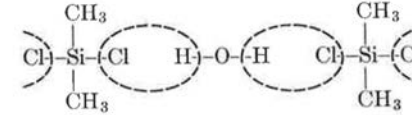
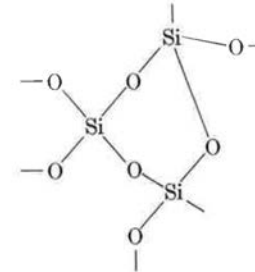


TABLE 6.1G. OTHER POLYMERS

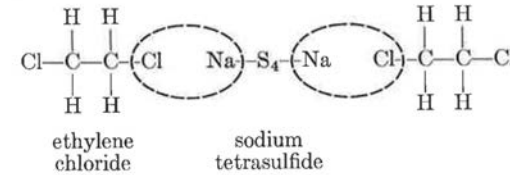
Silicones



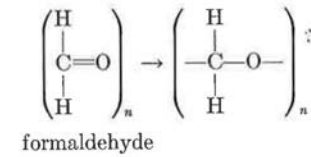
Silica
(quartz)



Polysulfides
(Thiokol A)



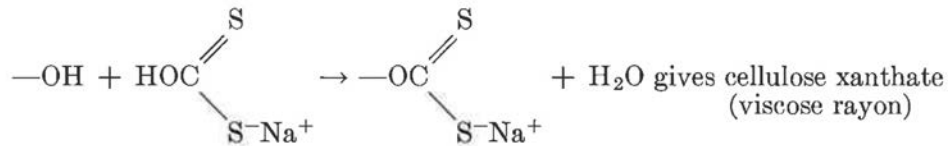
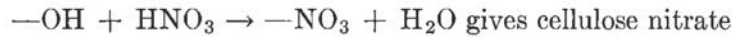
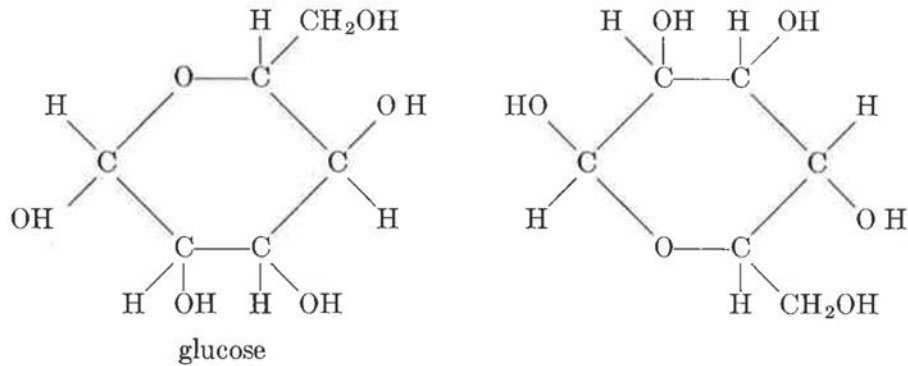
Polyacetal
(Delrin)



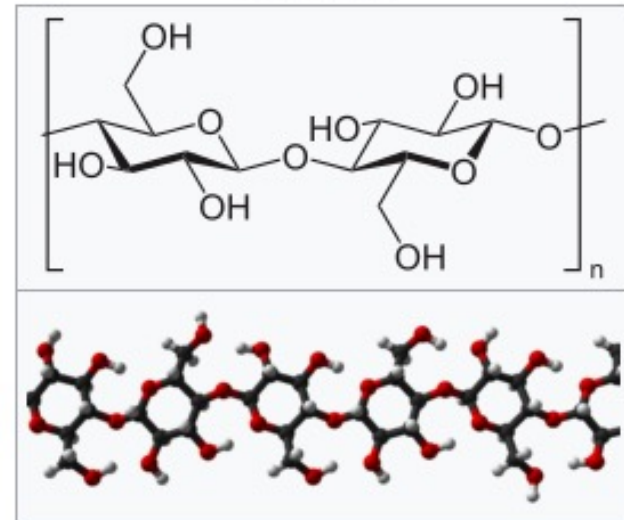
EPFL Les polymères naturels

TABLE 6.1E. POLYSACCHARIDES

Cellulose



Cellulose^[1]



Sources: F.A. McClintock & A.S. Argon, Mechanical Behavior of Materials, Addison-Wesley, Reading Mass., 1966; <https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose>

Une caractéristique importante est la taille des macromolécules constituant le polymère; on en distingue plusieurs mesures car ce sont des grandeurs moyennées (la longueur et la structure des macromolécules n'étant pas uniformes). On retiendra:

- Le *degré de polymérisation*: est le nombre (moyen) d'unités moléculaires (de monomères) constituant les chaînes;
- La *masse moléculaire* (moyenne): est la masse molaire (moyenne) des macromolécules. Elle égale environ (si on néglige les terminaisons) le degré de polymérisation fois la masse moléculaire du monomère. Le moyennage peut se faire par nombre de macromolécules ou par leur masse. Elle est (en principe mais pas toujours) écrite sans unités exprimées, étant comptée en unités du douzième de la masse molaire de l'atome de carbone ^{12}C .

 Article détaillé : [Grandeurs caractéristiques des polymères.](#)

Un **polymère** étant constitué d'une distribution de chaînes de longueurs différentes, on doit parler de masse moléculaire moyenne :

Soit :

x le **degré de polymérisation** ;

n_x le nombre de **macromolécules** de degré de polymérisation x ;

M_x la masse de telles macromolécules ;

M_0 la masse d'un **monomère**,

- on définit la masse moléculaire moyenne en nombre :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_x M_x}{\sum n_x}$$

- De même, on définit la masse moléculaire moyenne en poids :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_x M_x^2}{\sum n_x M_x}$$

N.B. : dans le cas de polymères isomoléculaires, ces deux masses sont identiques.

- On définit également la moyenne de centrifugation (ou de sédimentation) :

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_x M_x^3}{\sum n_x M_x^2}$$

- On définit l'indice de polydispersité par :

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Les propriétés des polymères dépendent grandement de ces deux masses moyennes :

Des propriétés mécaniques élevées nécessitent une \bar{M}_n élevée tandis qu'une **mise en œuvre** aisée demande une \bar{M}_w modérée.

Source:

https://fr.wikipedia.org/wiki/Masse_mol%C3%A9culaire

Ces grandeurs influencent fortement les propriétés des polymères:

Table 4.6 Degree of polymerization – phase relationship (Data from Clegg and Collyer 1993, p. 11)

Number of $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ repeat units per chain (degree of polymerization)	Molar mass kg mol^{-1}	Softening temperature $^{\circ}\text{C}$	Character at 25°C and 1 at
1	28	-169	Gas
6	170	-12	Liquid
35	1,000	37	Grease
140	4000	93	Wax
430	12,000	104	Resin
1,350	38,000	112	Hard resin

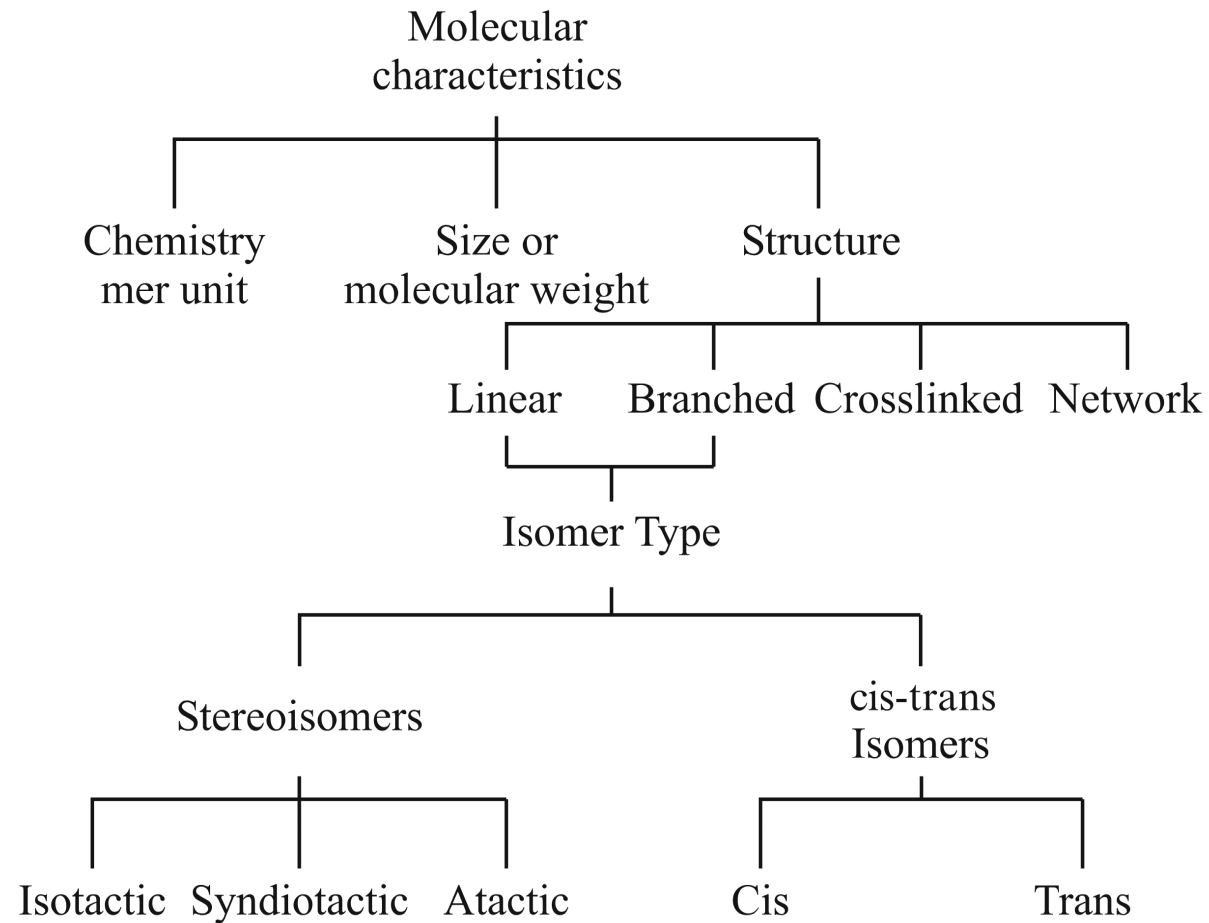
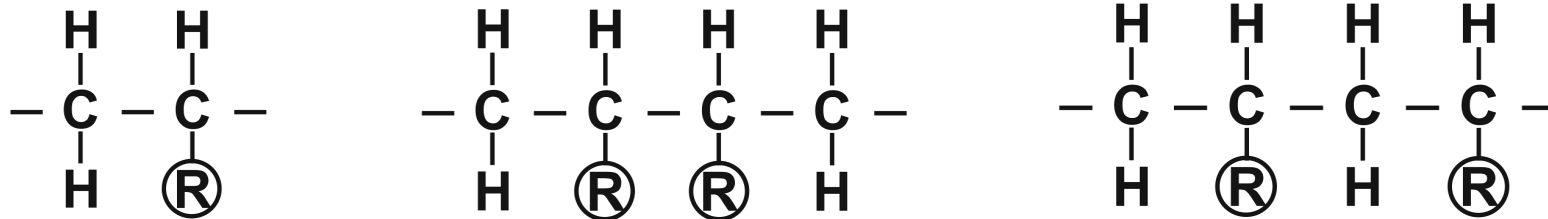


Fig. 4.16 Classification of polymers by molecular characteristics

La formule chimique ne dit pas tout: on peut avoir des polymères *isomères*, ayant la même constitution chimique mais des structures – et de là des propriétés – différentes.

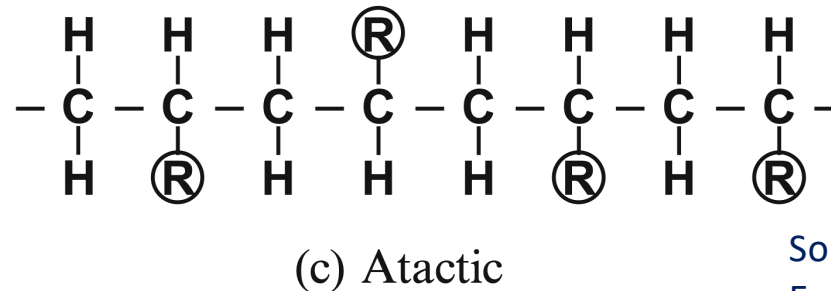
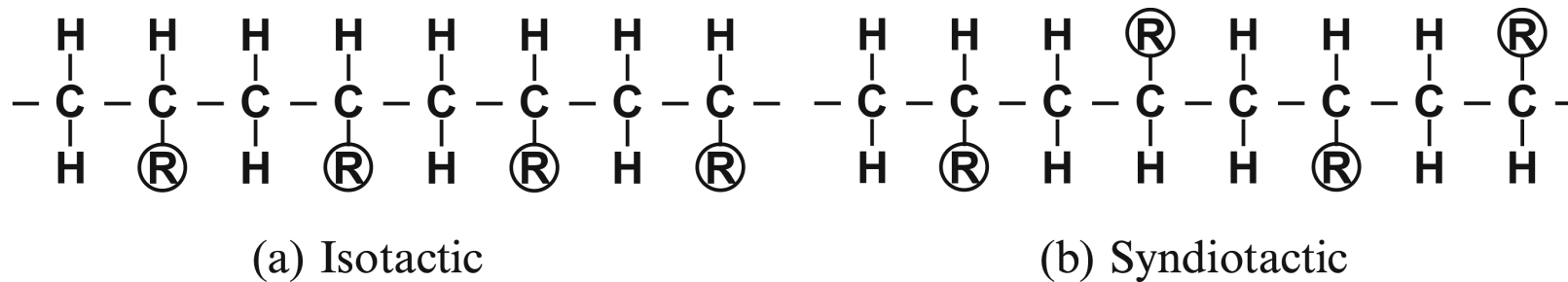
Les Isomères ayant une molécule de même formule atomique mais où la constitution chimique de la chaîne diffère sont des *isomères de constitution*:



(a) Basic mer unit (b) Head to head config. (c) Head to tail config.

Fig. 4.12 Sequences for isomers

EPFL Les *stéréoisomères* diffèrent par la séquence d'emplacement des mêmes groupes moléculaires le long de la macromolécule: stéréoisomères *isotactiques* (groupes du même côté), *syndiotactiques* (groupes en alternance) et *atactiques* (groupes à emplacement aléatoire). Ces caractéristiques influencent la structure et donc les propriétés; par exemple les structures isotactiques ou syndiotactiques peuvent cristalliser; pas les structures atactiques.

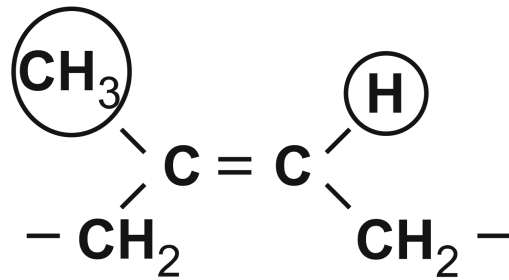


Source: H.F. Brinson & L.C. Brinson, Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction, 2nd Ed., Springer, 2015

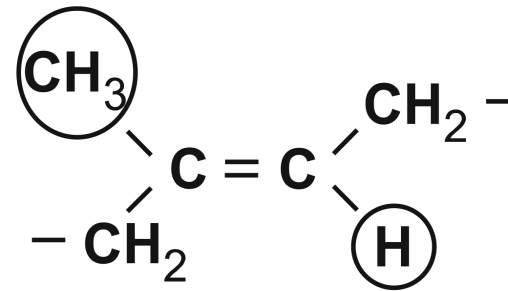
Stéréoisomères *cis* et *trans*

Isoprène *Cis*: base du caoutchouc naturel (= *cis*-1,4-polyisoprène): amorphe et relativement mou

Isoprène *Trans*: base du "gutta percha" (= *trans*-1,4-polyisoprène): dur et rigide; peut cristalliser



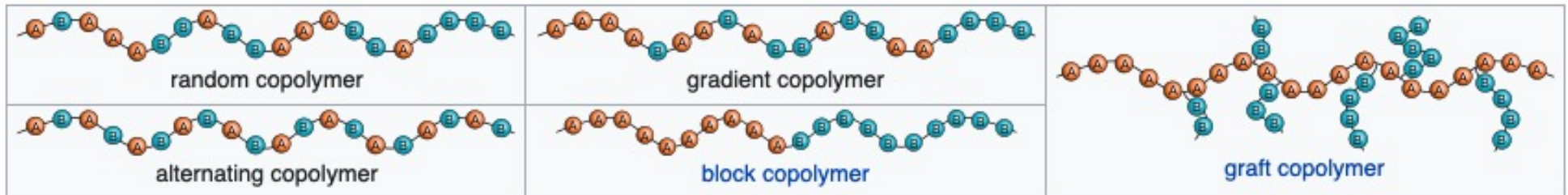
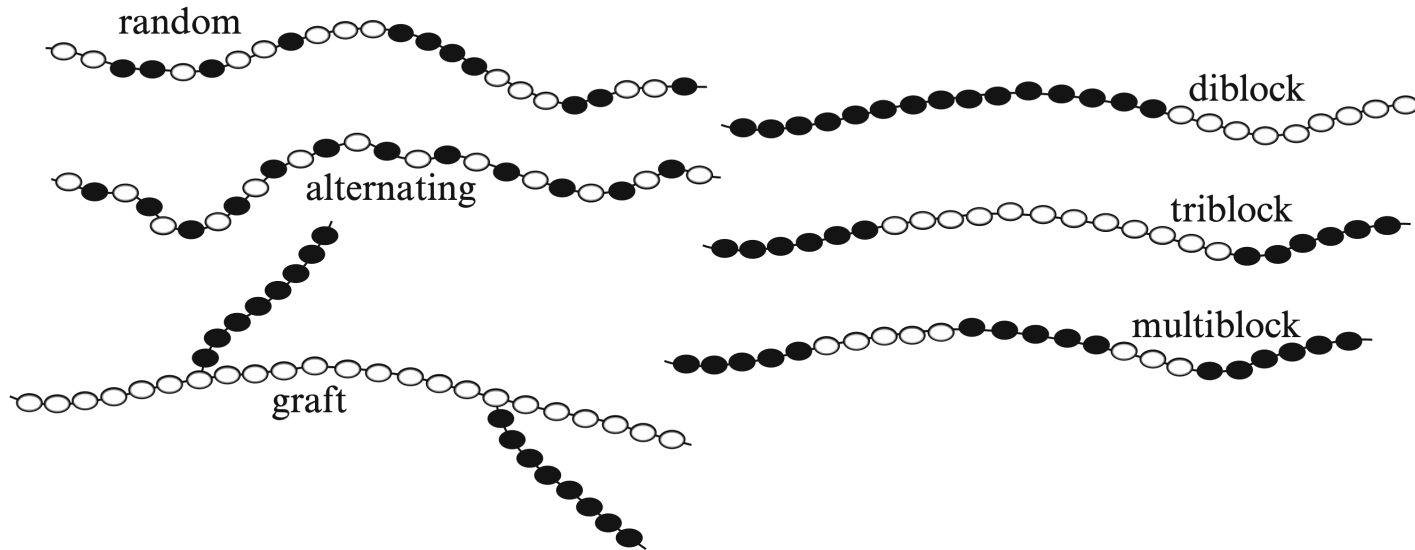
(a) *Cis*-isoprène



(b) *Trans*-isoprène

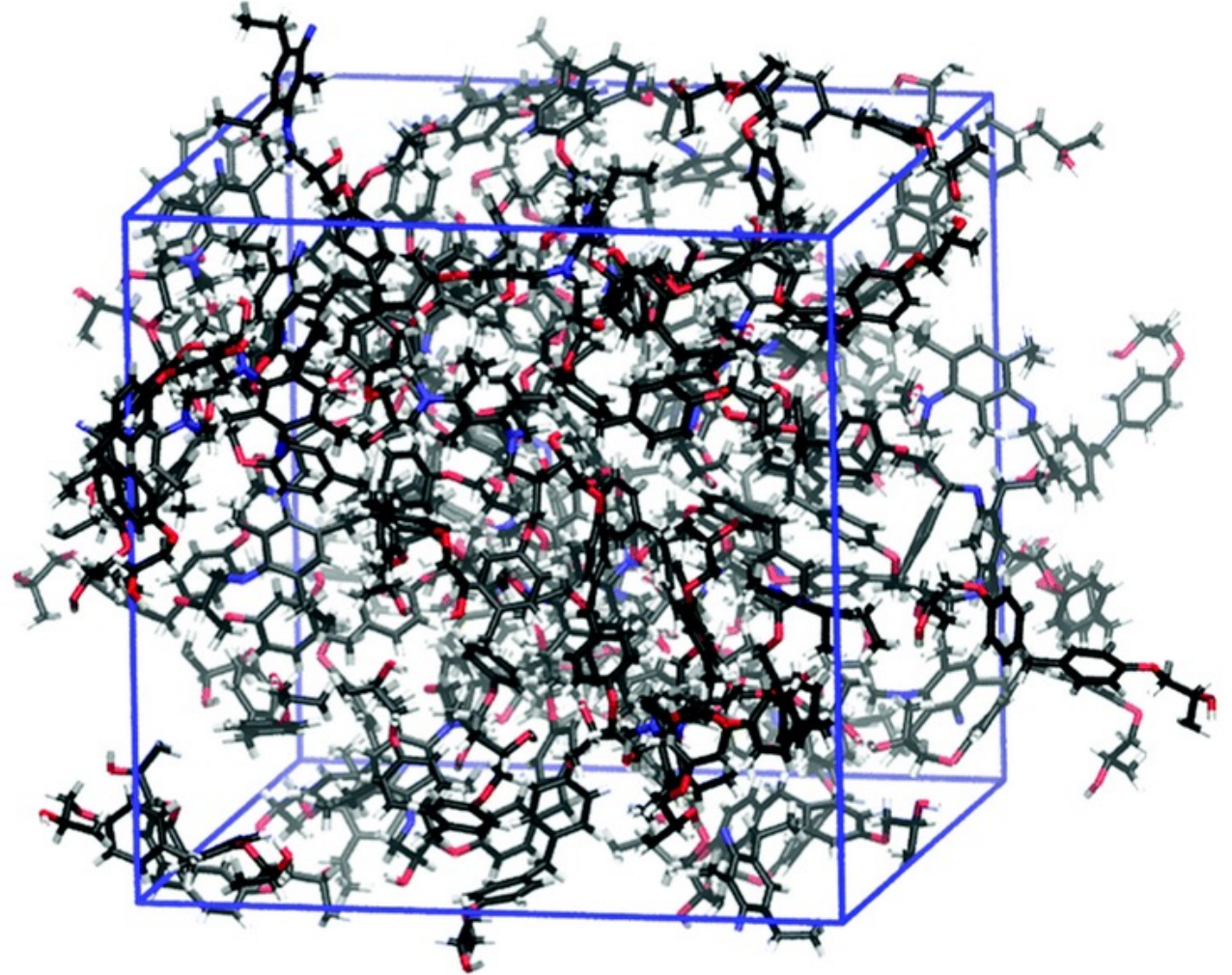
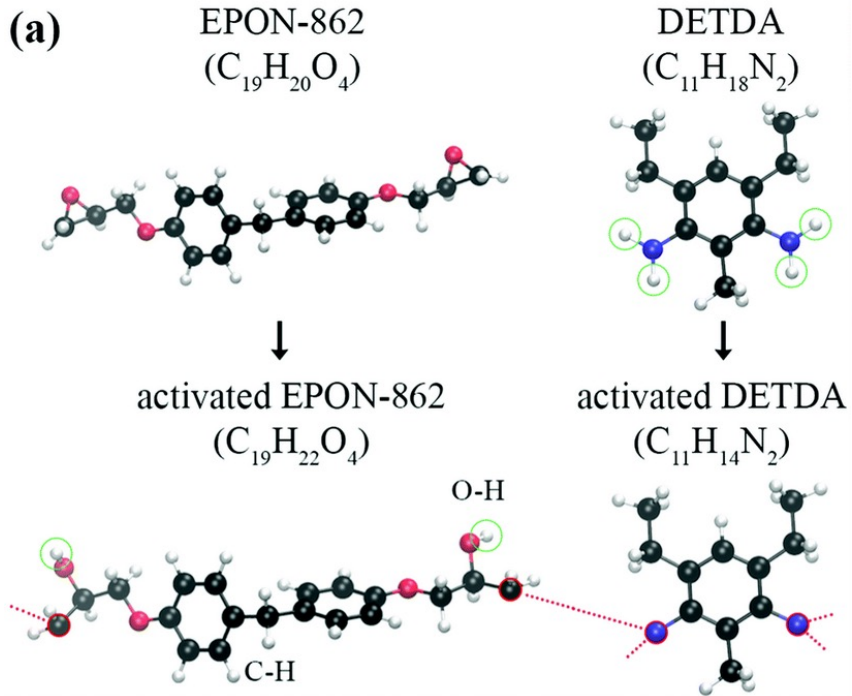
Fig. 4.15 *Cis-trans* isomers for isoprène

Les ***copolymères*** (\neq *homopolymères*) combinent différents types de monomères dans les mêmes macromolécules



EPFL Un polymère époxyde,
fortement *réticulé*
(thermodurcissable)

EPON-862 / DETDA, $\eta = 92\%$



Beaucoup de polymères sont amorphes...

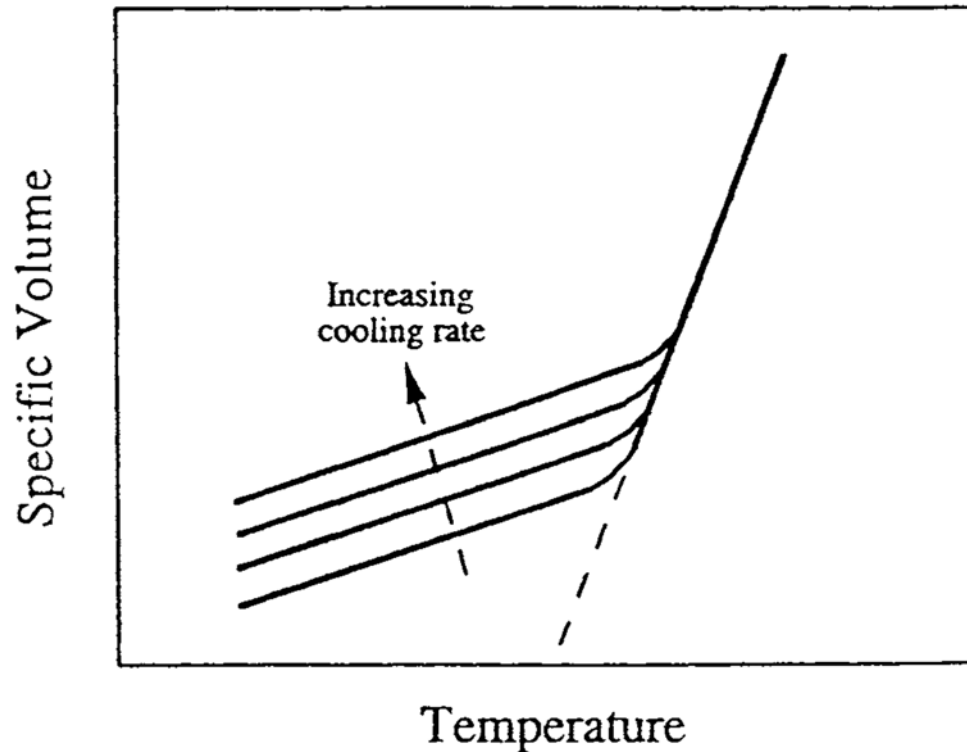


Fig. 45. Specific volume vs. temperature curves for different cooling rates.

La structure amorphe est hors équilibre: ce n'est pas une phase (métastable) équilibrée et elle comporte, à température donnée, un excédent de volume par molécule par comparaison au liquide.

Cet excédent de volume (ou déficit de densité) dépend de son historique de formation.

Il exerce une influence sur les propriétés mécaniques du polymère.

Certaines macromolécules peuvent cristalliser, généralement sans que la structure cristalline parvienne à occuper 100% du volume avec la structure cristalline. On parle ainsi du taux de cristallinité («percentage crystallinity»). Exemple du polyéthylène:

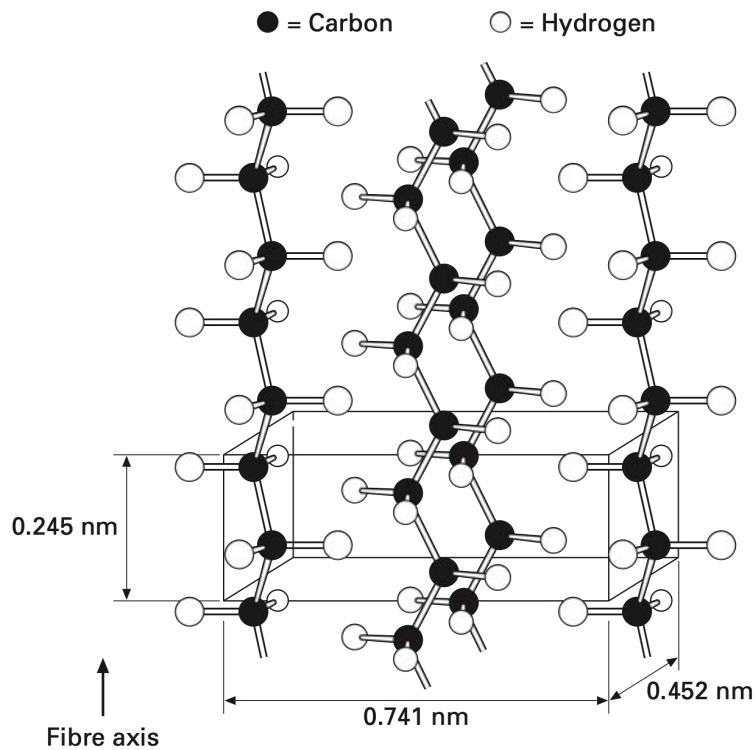
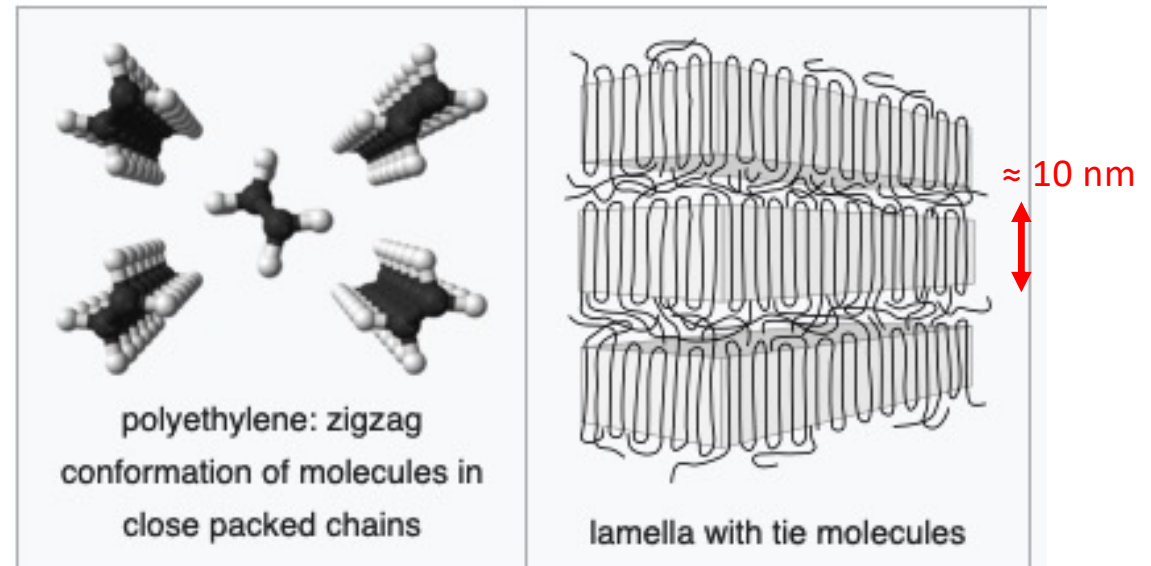


Fig. E1.13 Crystalline form of polyethylene with orthorhombic unit cell.



Sources: M.A. Meyers and K.K. Chawla, Mechanical Behavior of Materials 2nd Ed., Cambridge University Press, 2009 ; <https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer>

Exemple du polyéthylène, dont les cristaux sont mélangés avec des zones amorphes, et donnent après une croissance isotrope une structure sphérulitique

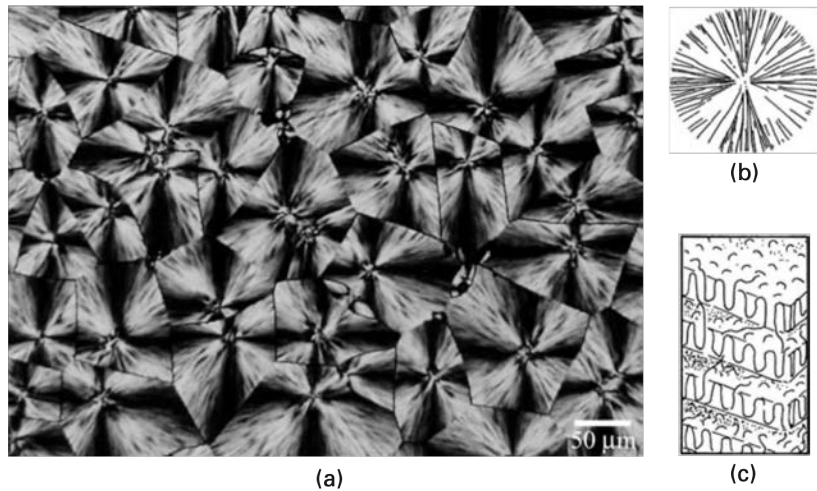


Fig. 1.26 Spherulitic structures.
 (a) A typical spherulitic structure in a melt-formed polymer film. (Courtesy of H. D. Keith.) (b) Schematic of a spherulite. Each spherulite consists of an assembly of radially arranged narrow crystalline lamellae. (c) Each lamella has tightly packed polymer chains folding back and forth. Amorphous regions fill the spaces between the crystalline lamellae.

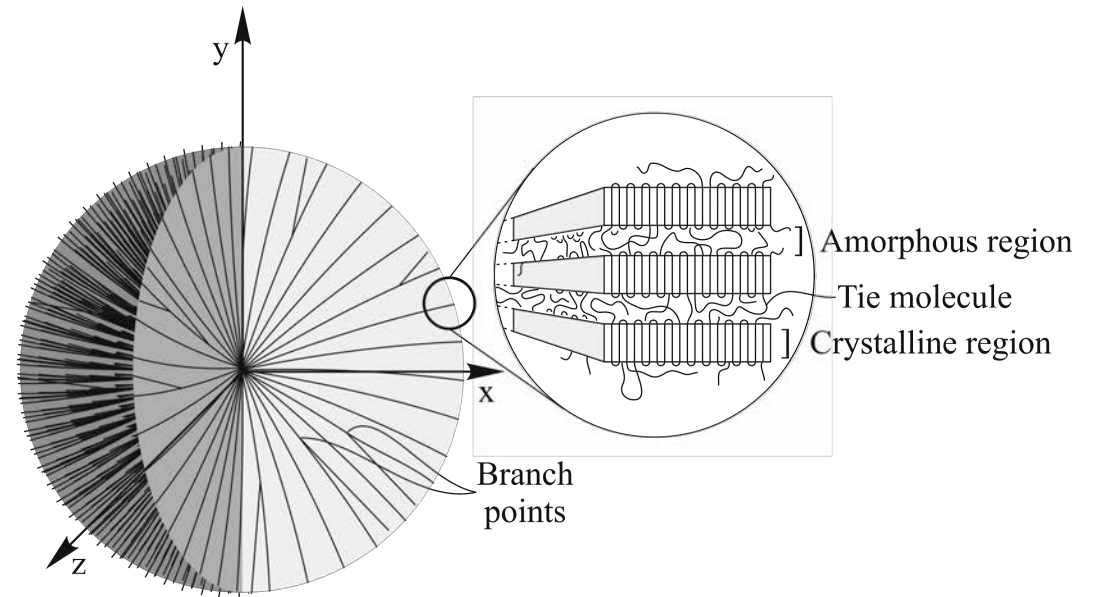
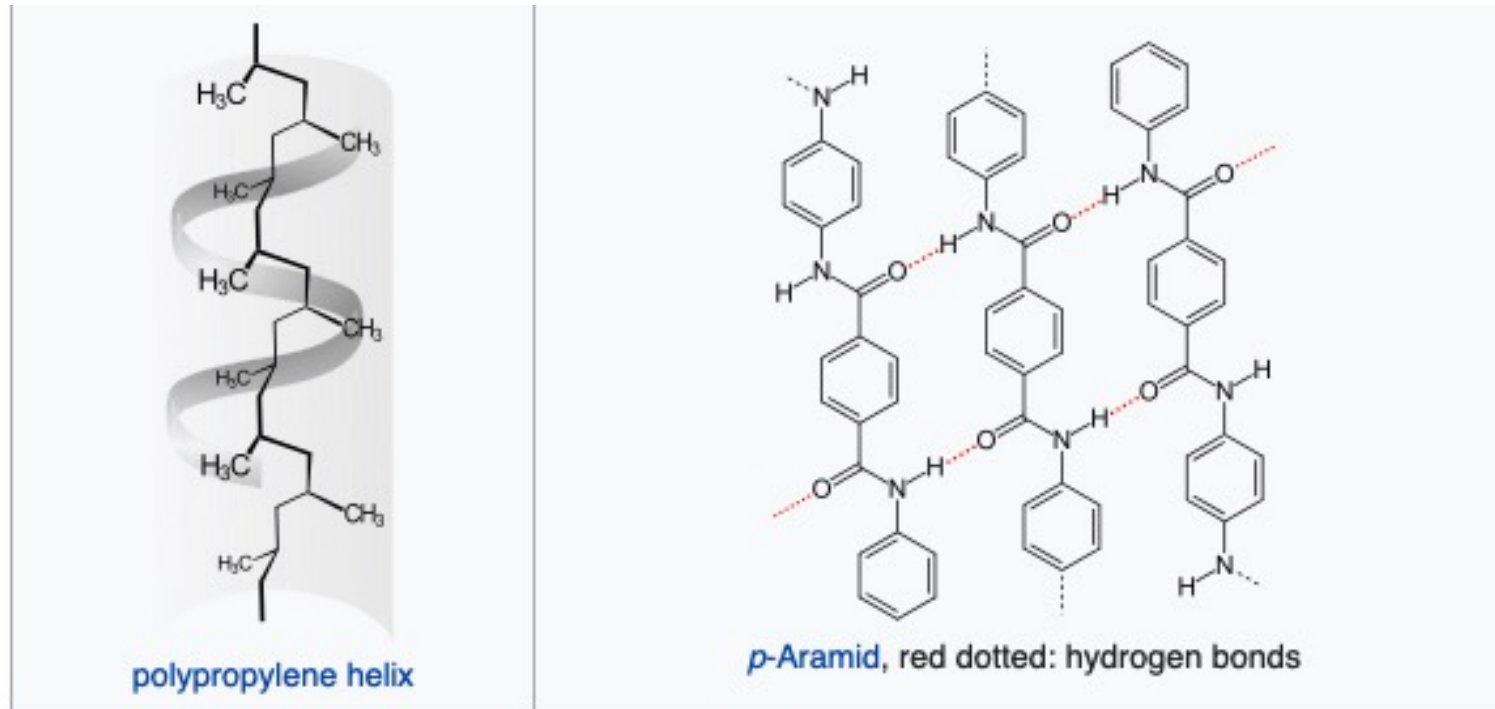


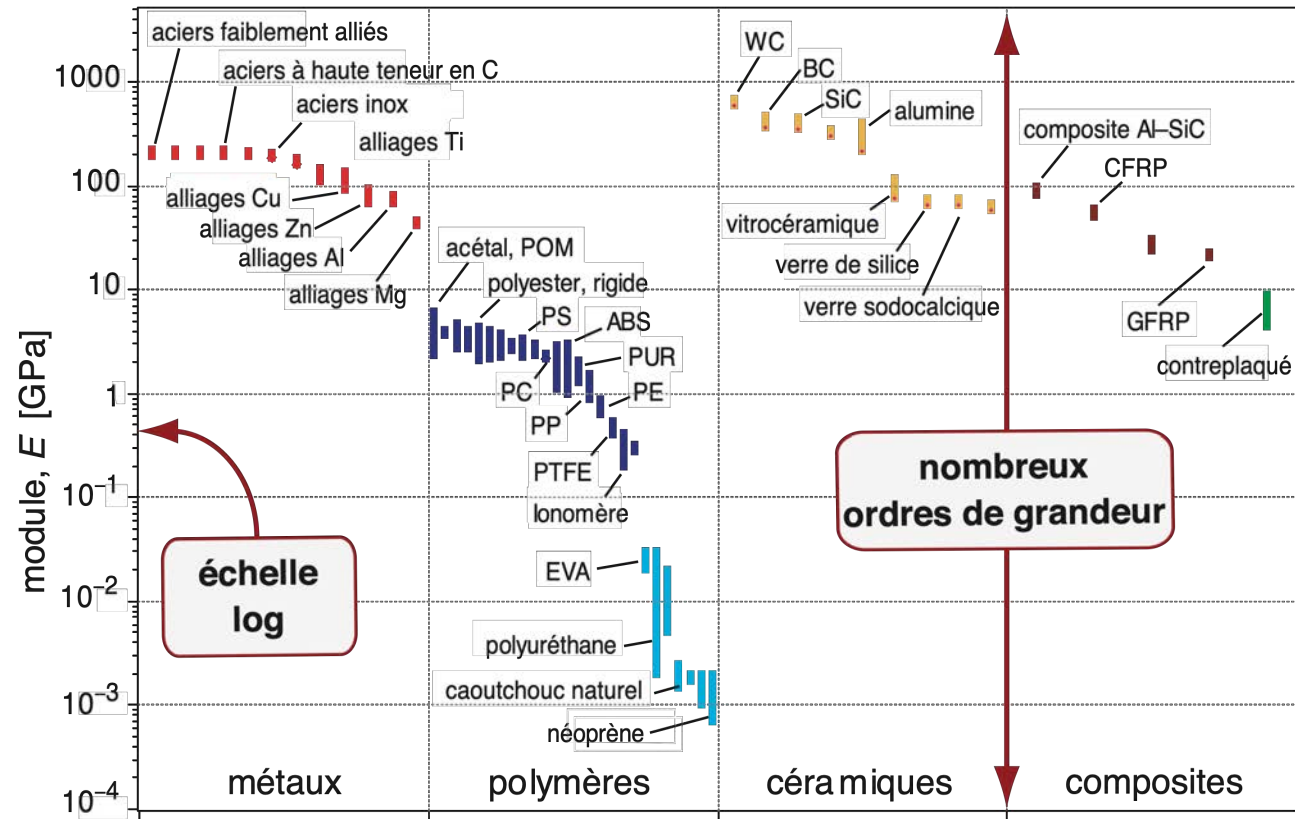
Fig. 4.36 Schematic diagram of a spherulite. Inset detail after Callister (1994)

Sources: H.F. Brinson & L.C. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction*, 2nd Ed., Springer, 2015; M.A. Meyers and K.K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials* 2nd Ed., Cambridge University Press, 2009

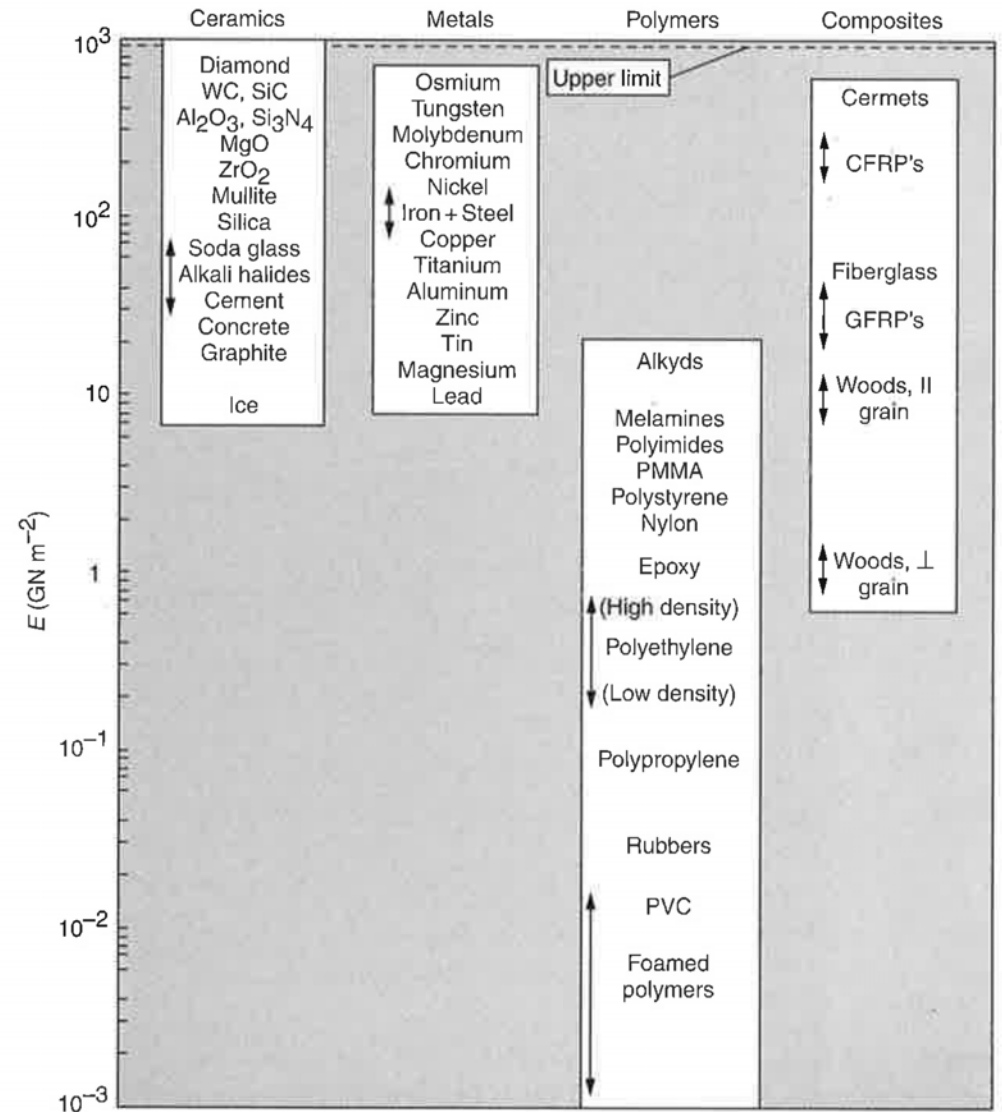
Autre exemples de macromolécules pouvant cristalliser:



III – Propriétés mécaniques des polymères en comparaison (diapos des chapitre 2&3)

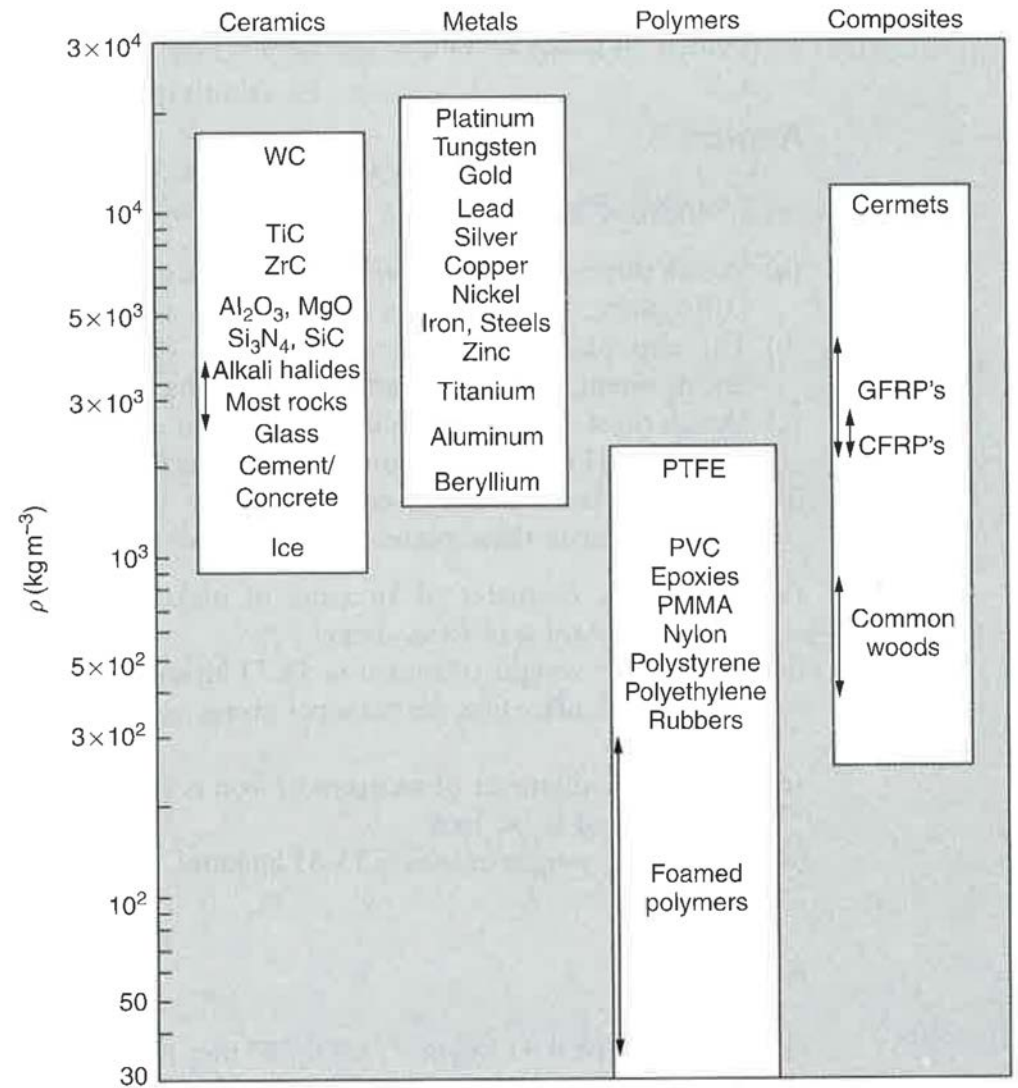


Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014



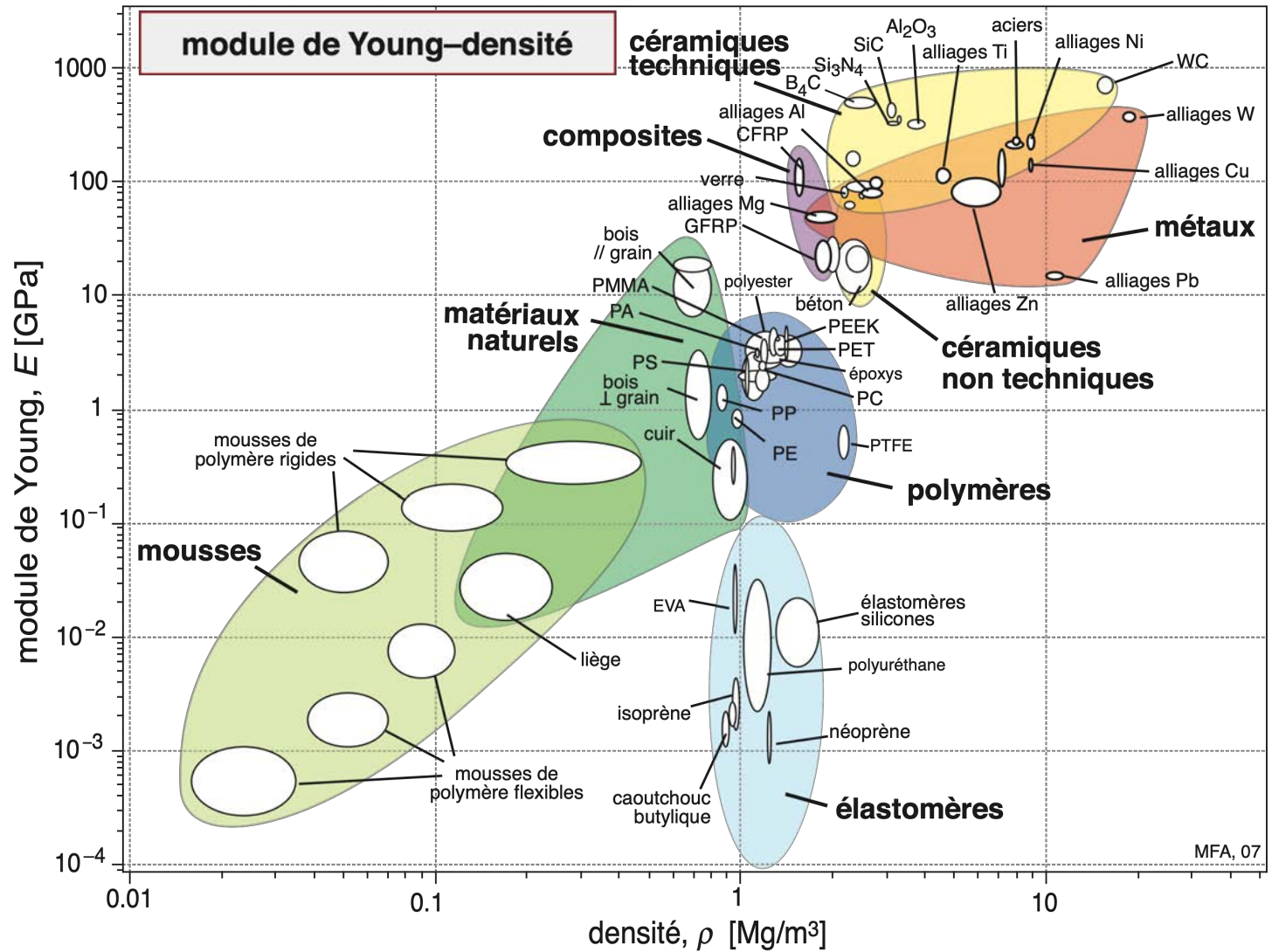
Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

Figure 3.5 Bar chart of data for Young's modulus, E .



Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

Figure 5.12 Bar chart of data for density, ρ .



Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014

Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

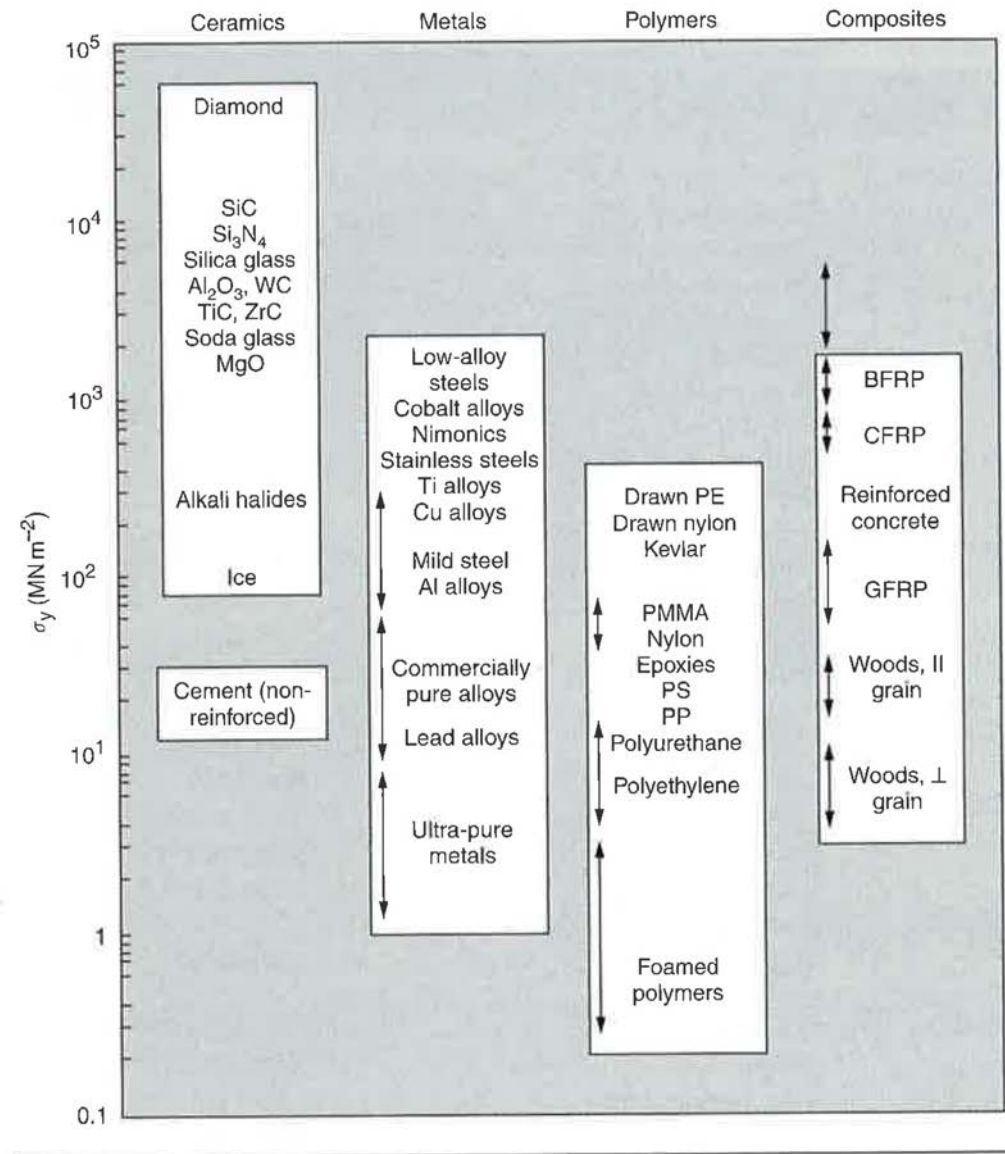
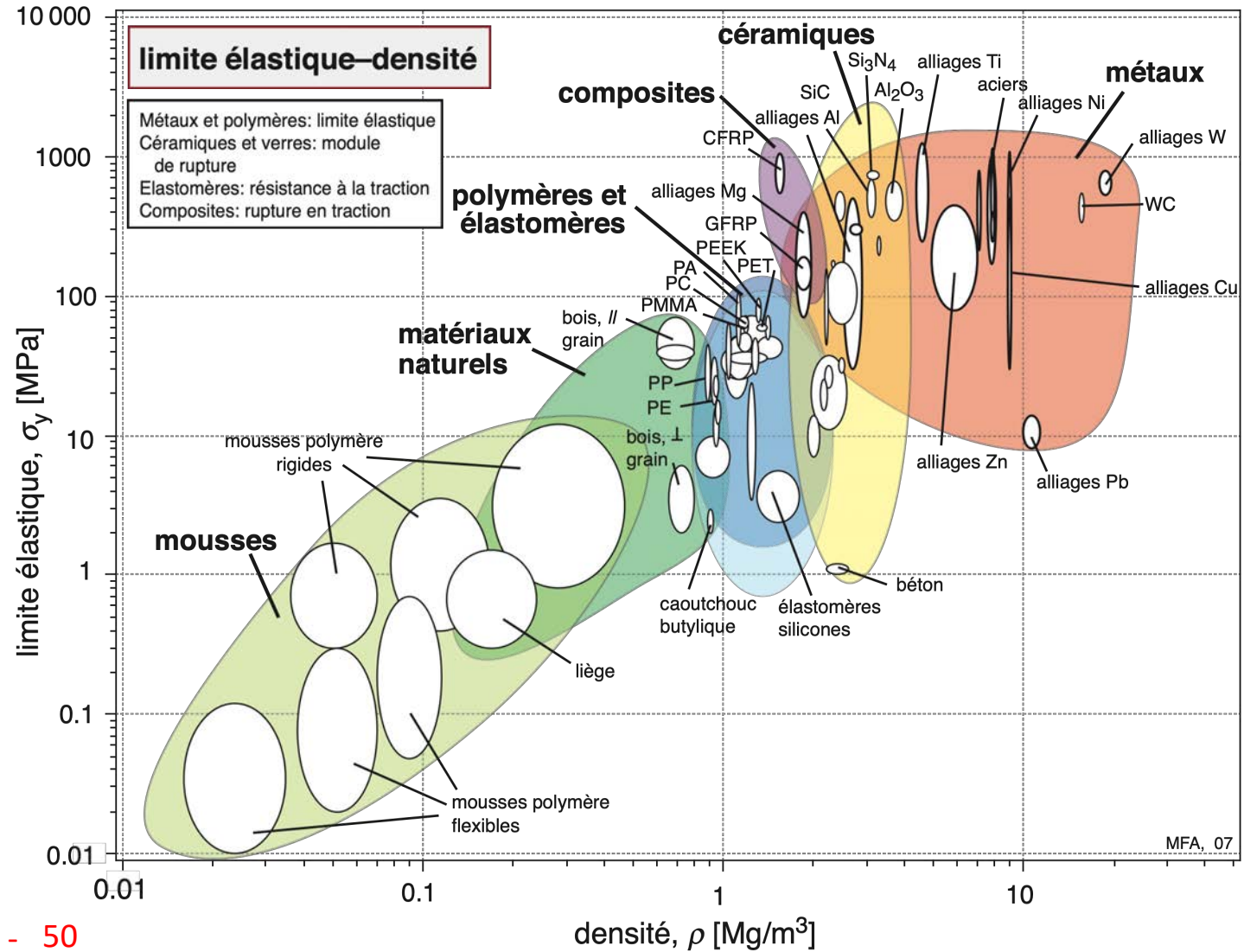
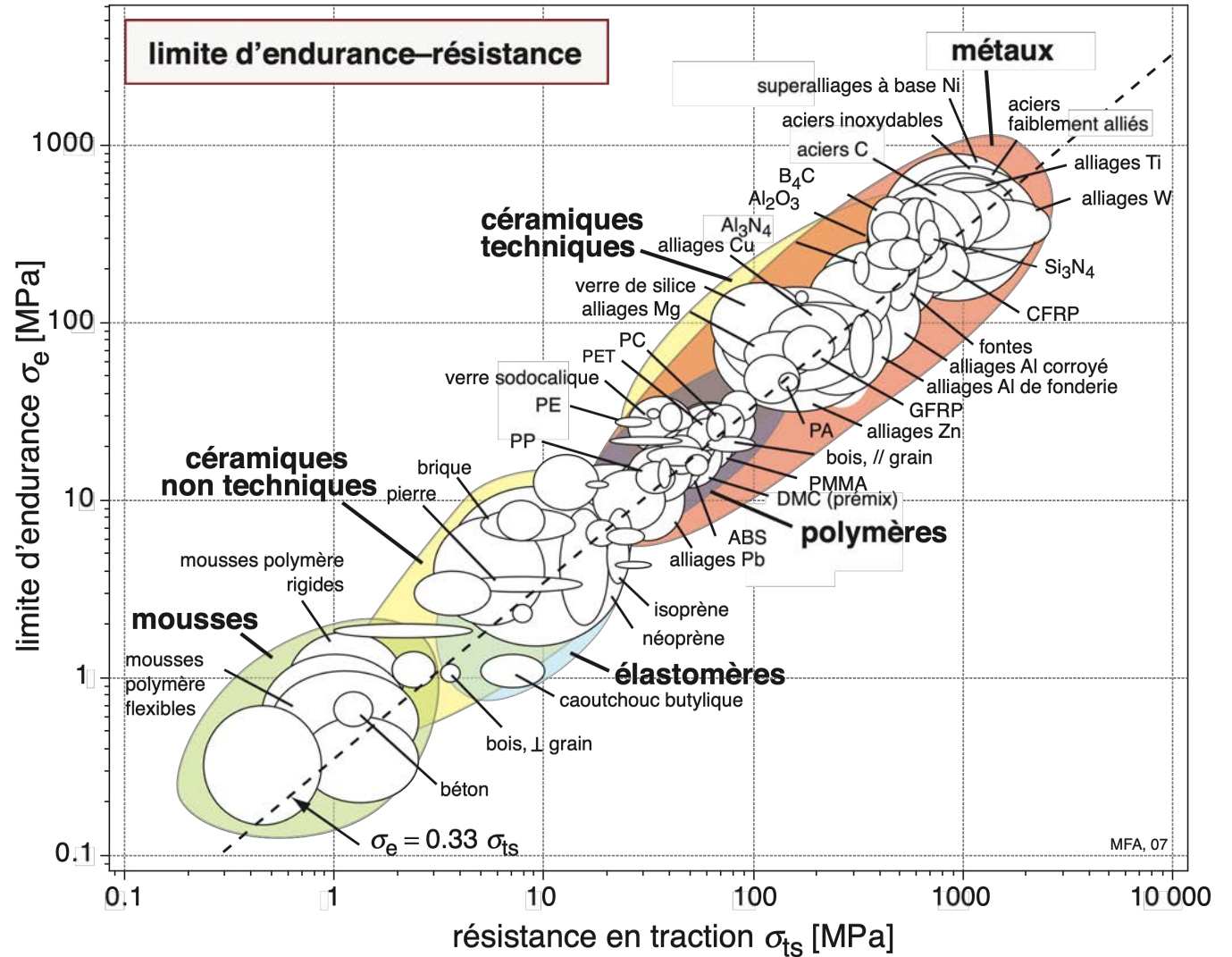


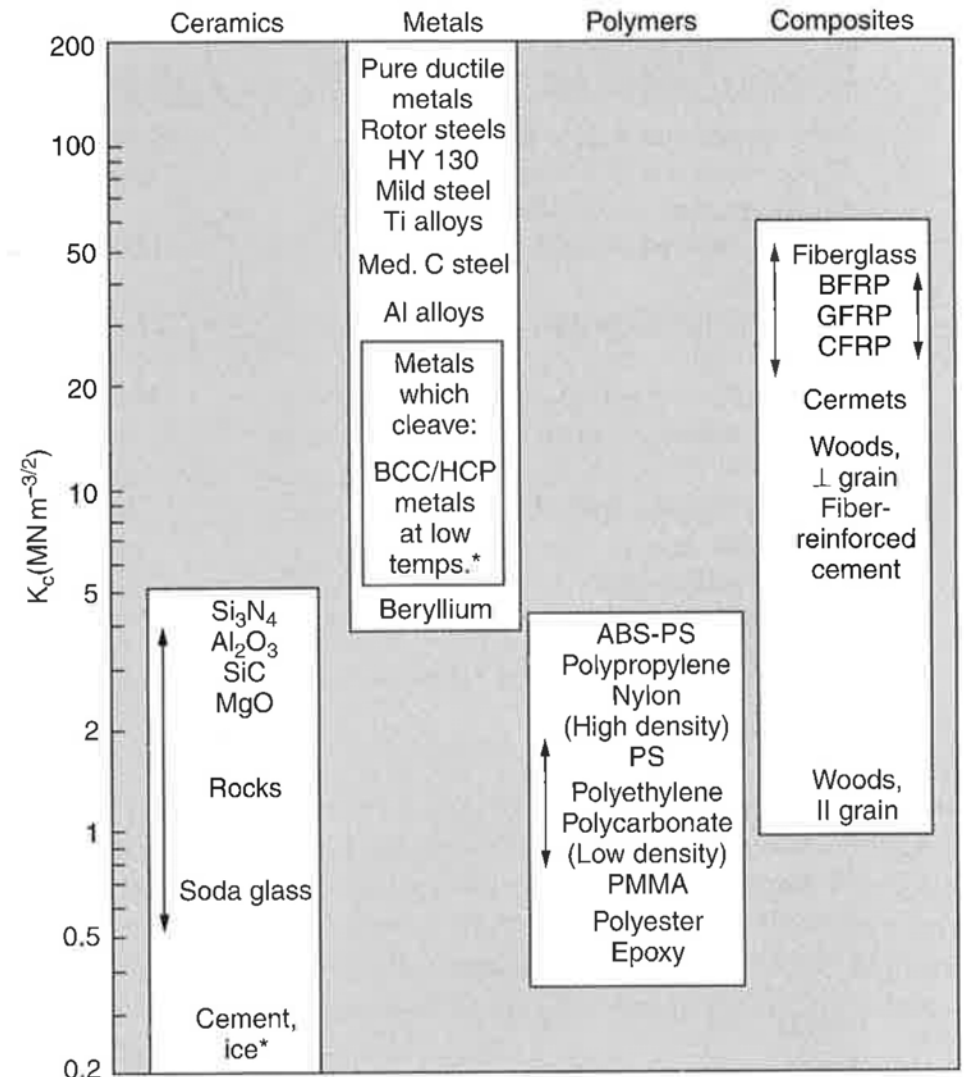
Figure 8.12 Bar chart of data for yield strength, σ_y .



Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014

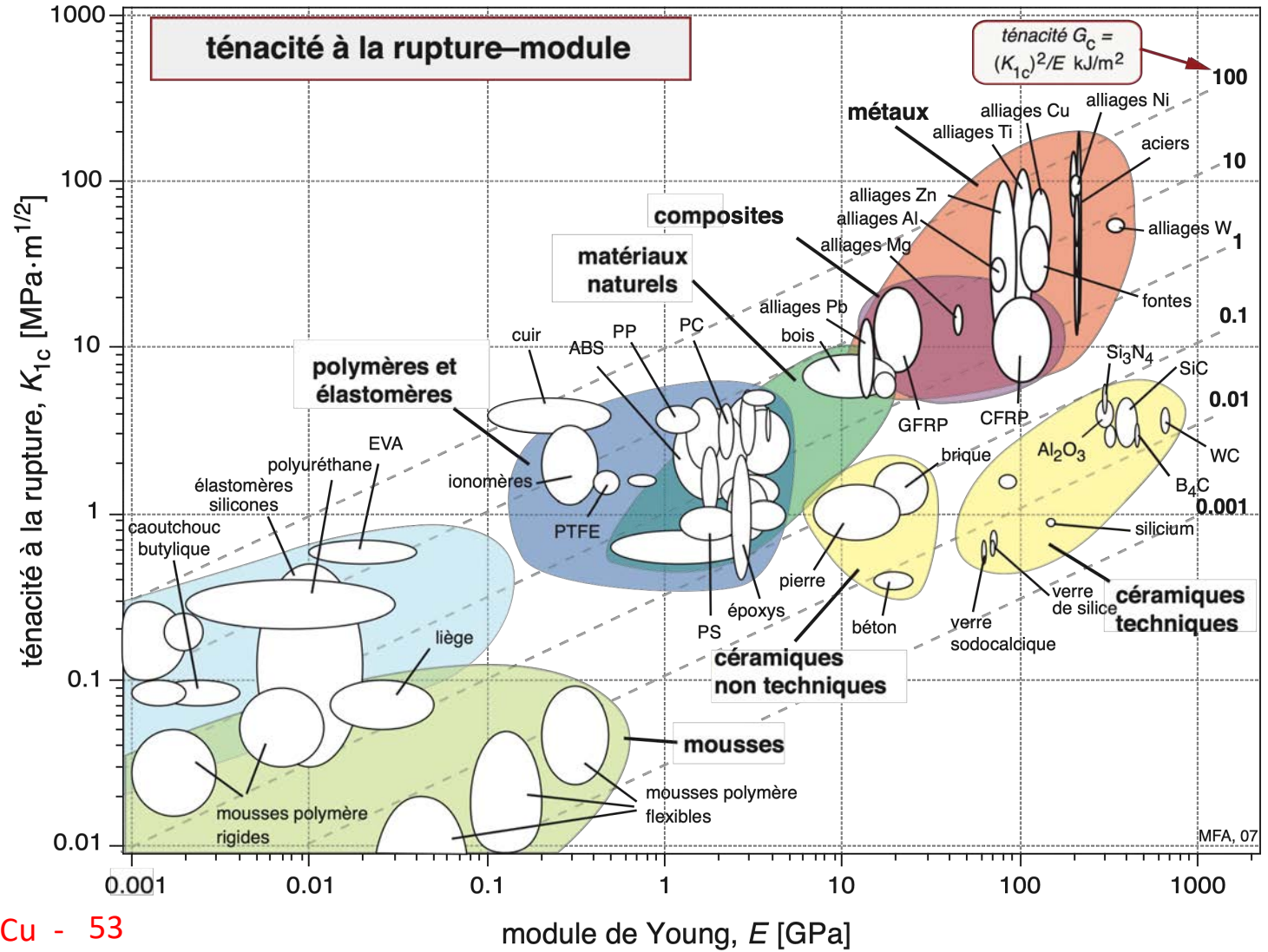


Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014

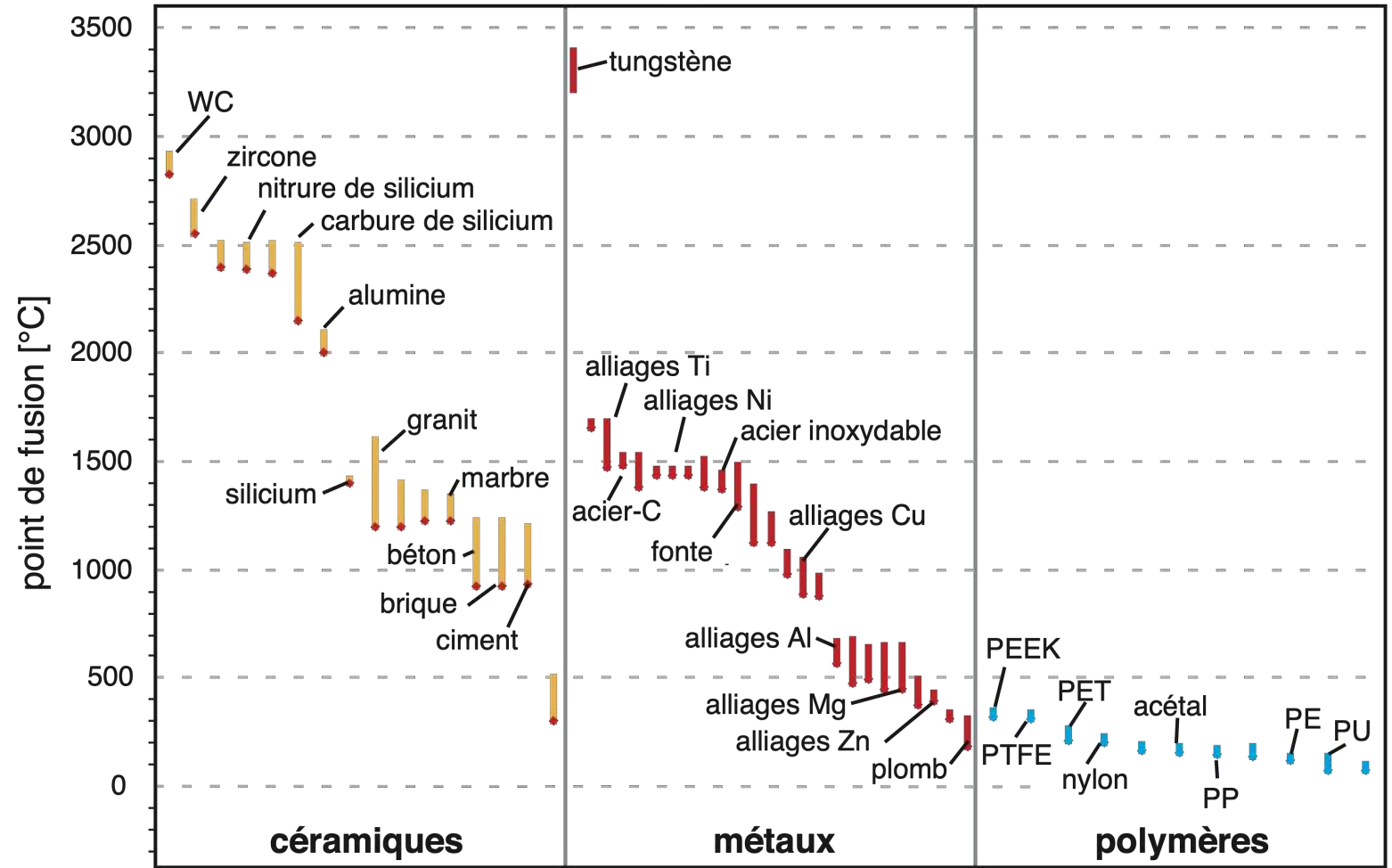


Source: M.F. Ashby & D.R.H. Jones, Engineering Materials Vol. 2, 3rd Ed., 2006, Elsevier Butterworth.

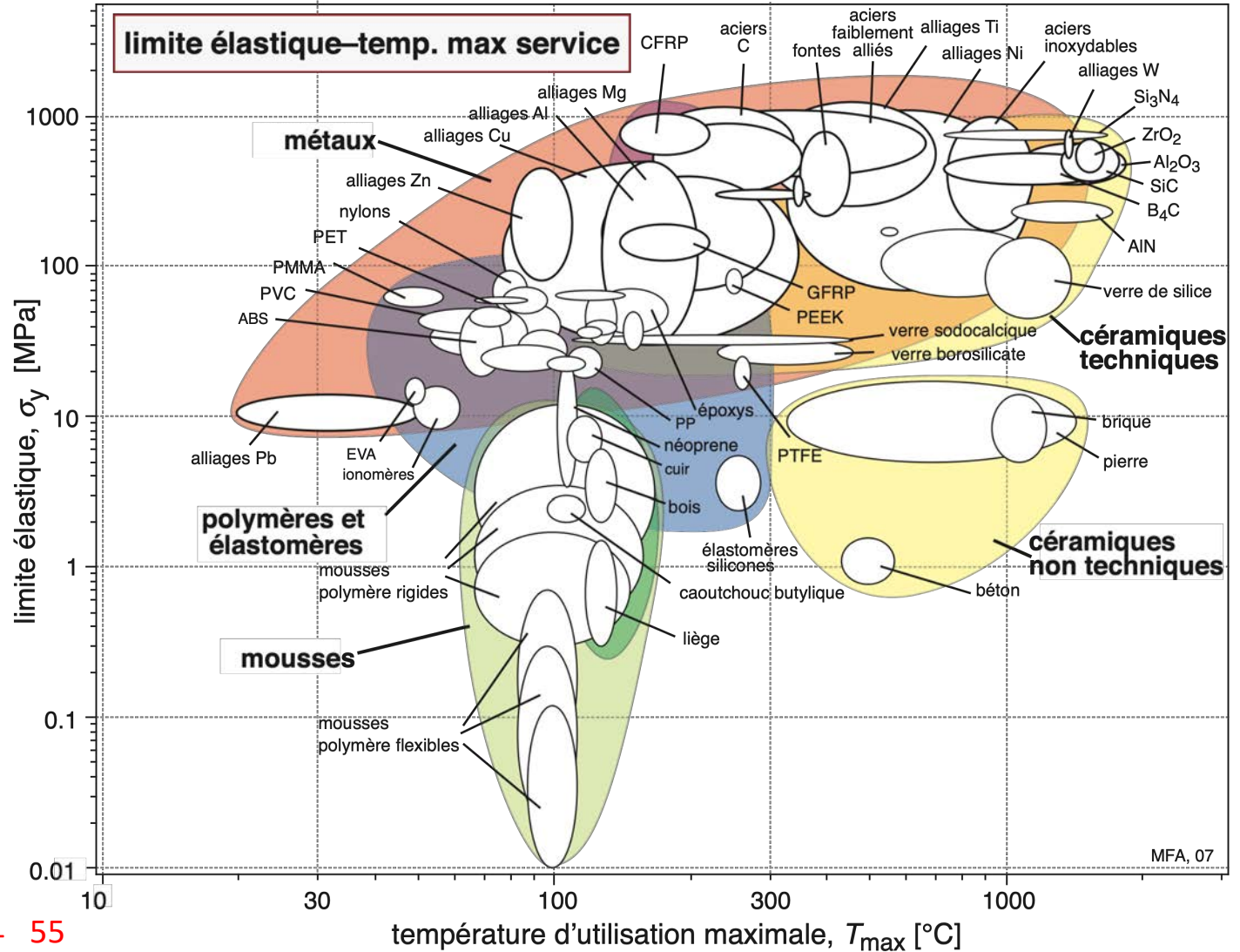
Figure 13.6 Fracture toughness, K_c (values at room temperature unless starred).



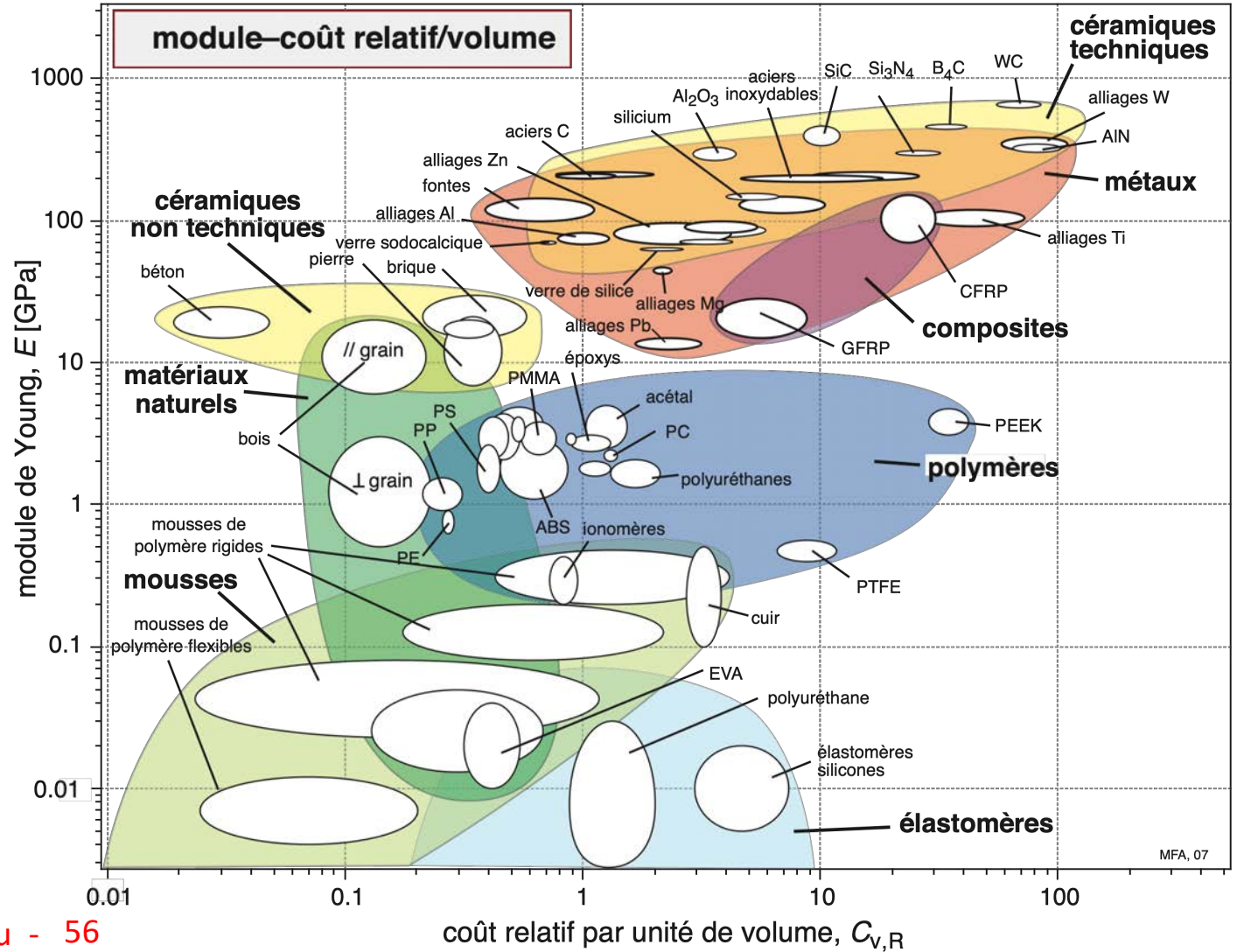
Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014



Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014



Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014



Source: M.F. Ashby, H. Shercliff et D. Cebon, Matériaux, PPUR, traduction de Materials: engineering, science, processing and design, 3rd Ed. Elsevier, 2014

IV – la température de transition vitreuse T_g et le comportement mécanique des polymères à $T > T_g$

Un point clé pour comprendre le comportement mécanique des polymères est de se rendre compte que, contrairement aux céramiques et aux métaux, leur cohésion est assurée par une **combinaison de liaisons atomiques fortes, généralement covalentes (ou ionocovalentes), et de liaisons atomiques faibles (liaisons secondaires de van der Waals ou hydrogène)**. Or les liaisons secondaires «fondent» à une température T_g qui se situe près de la température ambiante (exemples du pain sortant du grille-pain, de la glace, ou d'un ruban élastique sortant du congélateur).

Ceci fait que (i) le comportement des polymères dépend, autour de l'ambiante, fortement de la température et aussi du temps, et (ii) que cette dépendance dépend fortement de la répartition dans l'espace de ces deux types de liaisons, forte et faible.

EPFL La *température de transition vitreuse* (glass transition temperature) T_g est la température au-dessus de laquelle les liaisons secondaires (van der Waals, hydrogène) qui lient les chaînes de liaisons covalentes entre elles, «fondent», faisant que les chaînes moléculaires peuvent localement glisser une par rapport à l'autre.

T_g est visible par une discontinuité de la pente des courbes donnant diverses quantités physiques (densité, enthalpie, module...) en fonction de la température.

Cette quantité n'est pas une quantité physique fondamentale et n'est pas dictée entièrement par la structure du polymère; elle dépend par exemple de la vitesse de refroidissement du polymère lors de son élaboration.

EPFL Pour les **polymères thermoplastiques** (faits de longues chaînes moléculaires liées entre elles uniquement par des liaisons secondaires).

A $T > T_g$ les liaisons secondaires étant «fondues», ces solides se déforment facilement et deviennent «plastiques». (\approx bol de spaghettis, cuits drainés, avec à $T > T_g$, ou sans à $T < T_g$, lubrifiant tel que beurre ou huile). Leur module chute donc rapidement autour de T_g .

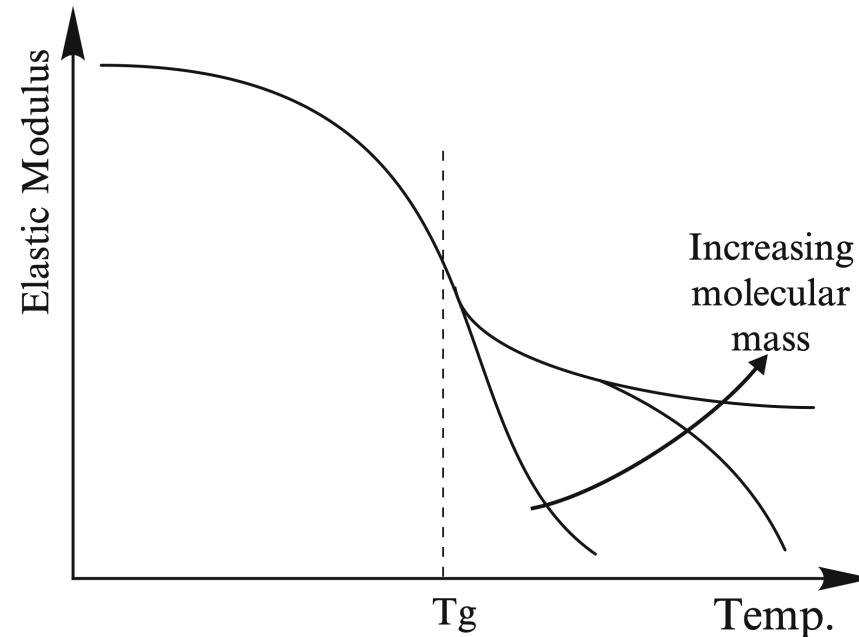


Fig. 4.41 The effect of molecular weight on the elastic modulus of an amorphous thermoplastic polymer above the T_g

Au-dessus de T_g , ces solides se déforment avec un module faible, qui dépend de la facilité des chaînes à glisser l'une au-dessus de l'autre, facilité qui est fonction de:

- Leur longueur

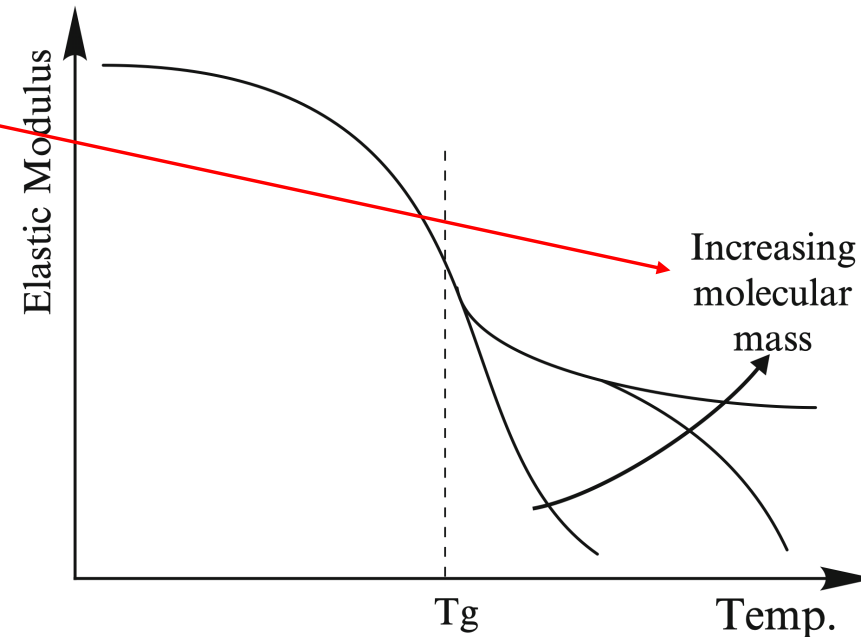


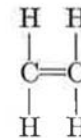
Fig. 4.41 The effect of molecular weight on the elastic modulus of an amorphous thermoplastic polymer above the T_g

Source: H.F. Brinson & L.C. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction*, 2nd Ed., Springer, 2015

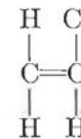
Au-dessus de T_g , ces solides se déforment avec un module faible, qui dépend de la facilité des chaînes à glisser l'une au-dessus de l'autre, facilité qui est fonction de:

- Leur longueur,
- Leur structure: présence ou non de groupes moléculaires complexes ou aromatiques, de branches secondaires et donc d'une capacité à former des points d'ancrage ou enchevêtrements géométriques («entanglements»),

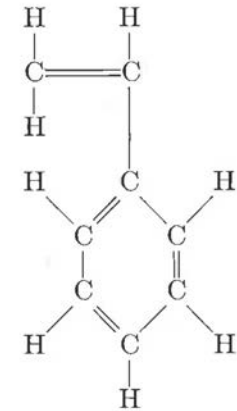
Ethylene
PE



Vinyl chloride
PVC



Styrene
PS



Au-dessus de T_g , ces solides se déforment avec un module faible, qui dépend de la facilité des chaînes à glisser l'une au-dessus de l'autre, facilité qui est fonction de:

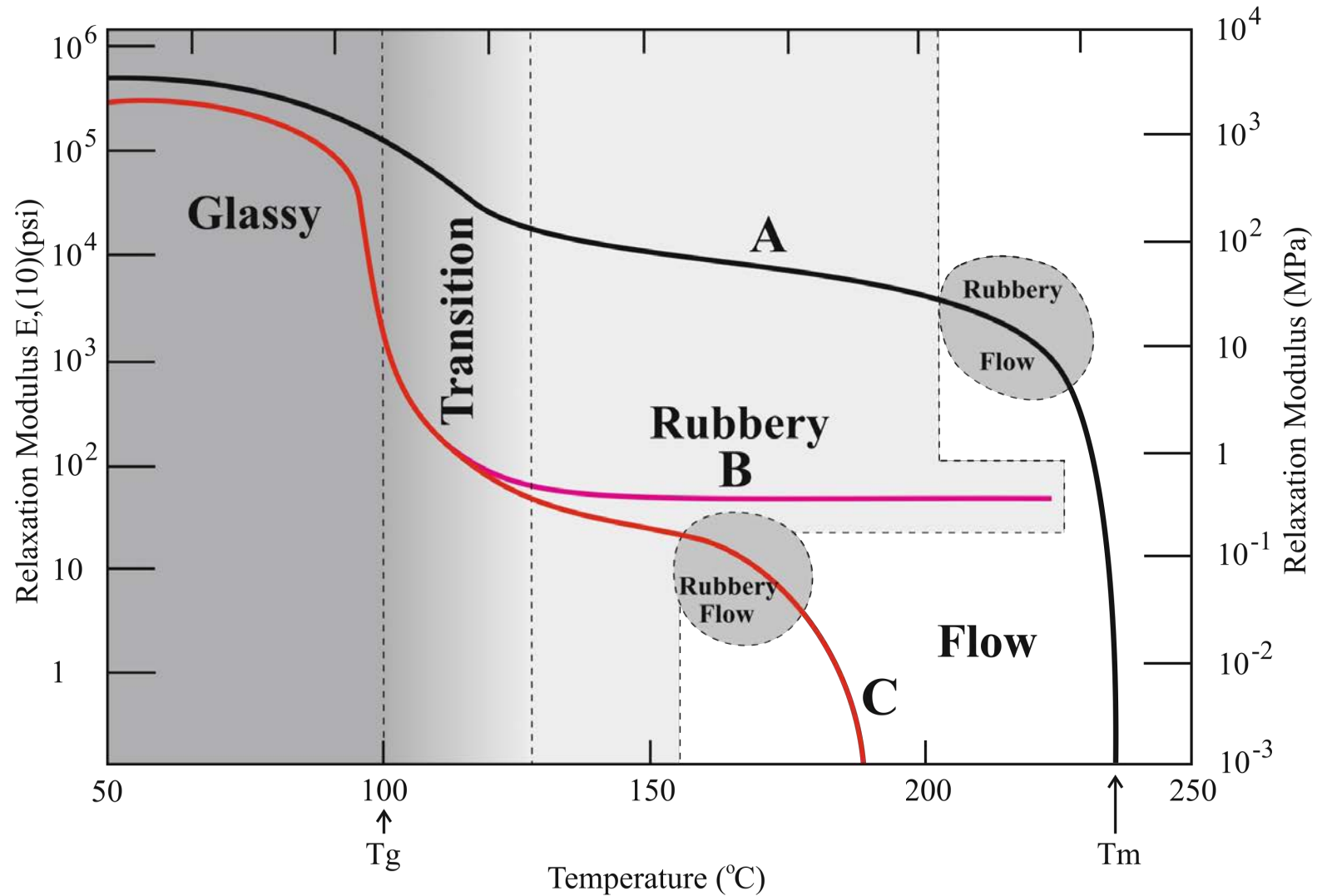
- Leur longueur,
- Leur structure: présence ou non de groupes moléculaires complexes ou aromatiques, de branches secondaires et donc d'une capacité à former des points d'ancrage ou enchevêtrements géométriques («entanglements»),
- La présence éventuelle de liaisons plus fortes que les liaisons de Van der Waals **entre** les chaînes de molécules (liaisons hydrogène; ioniques voire covalentes).

Notez que les polymères thermoplastiques pouvant être partiellement cristallins, leurs cristaux ont aussi leur point de fusion, T_m , au-dessus duquel ils deviennent amorphes.

Les structures cristallines de polymères sont en général plus denses, plus rigides et plus résistantes que les structures amorphes, et voient une transition abrupte de leurs propriétés à leur point de fusion.

Cette transition est accompagnée d'un changement de densité et bien évidemment des propriétés mécaniques du polymère qui contient des zones cristallines.

Exemple du polystyrène:



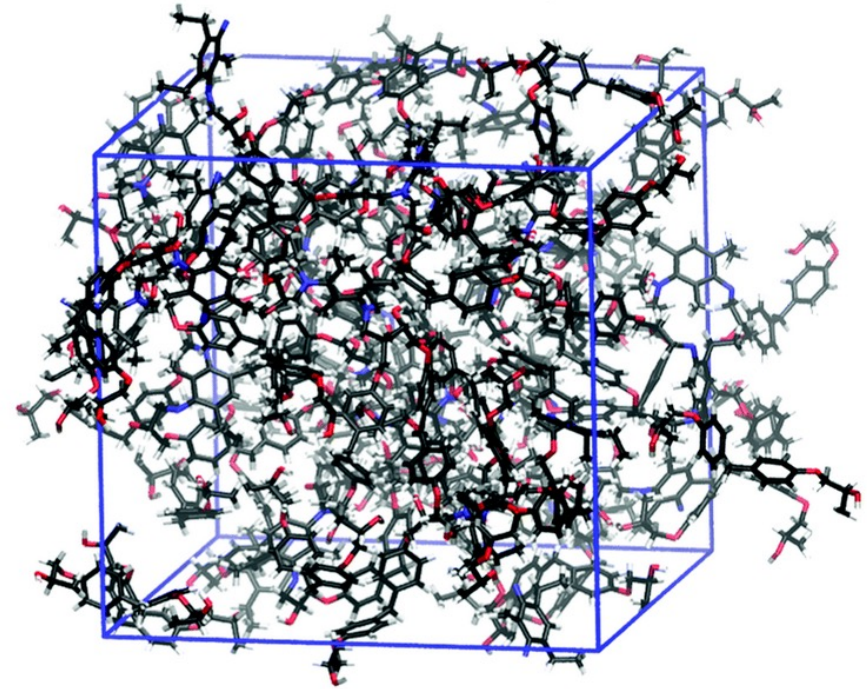
Source: H.F. Brinson & L.C. Brinson, Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction, 2nd Ed., Springer, 2015

Fig. 3.15 $E(10 \text{ sec.})$ for a crystalline polystyrene (A), a lightly cross-linked polystyrene (B), and amorphous polystyrene (C)

EPFL Les **polymères thermodurcissables**, par contre, ont un réseau interconnecté en 3D de liaisons covalentes.

Donc à $T > T_g$, si les liaisons secondaires sont «fondues», les liaisons covalentes, elles, assurent une certaine rigidité à l'ensemble, laquelle chute quand même un peu quand $T > T_g$

(b) EPON-862 / DETDA, $\eta = 92\%$



Donc leur module chute aussi passé T_g , mais sans atteindre des valeurs aussi faibles. Aussi, à haute température les thermodurcissables se décomposent (en molécules séparées) au lieu de devenir un liquide visqueux que l'on peut resolidifier.

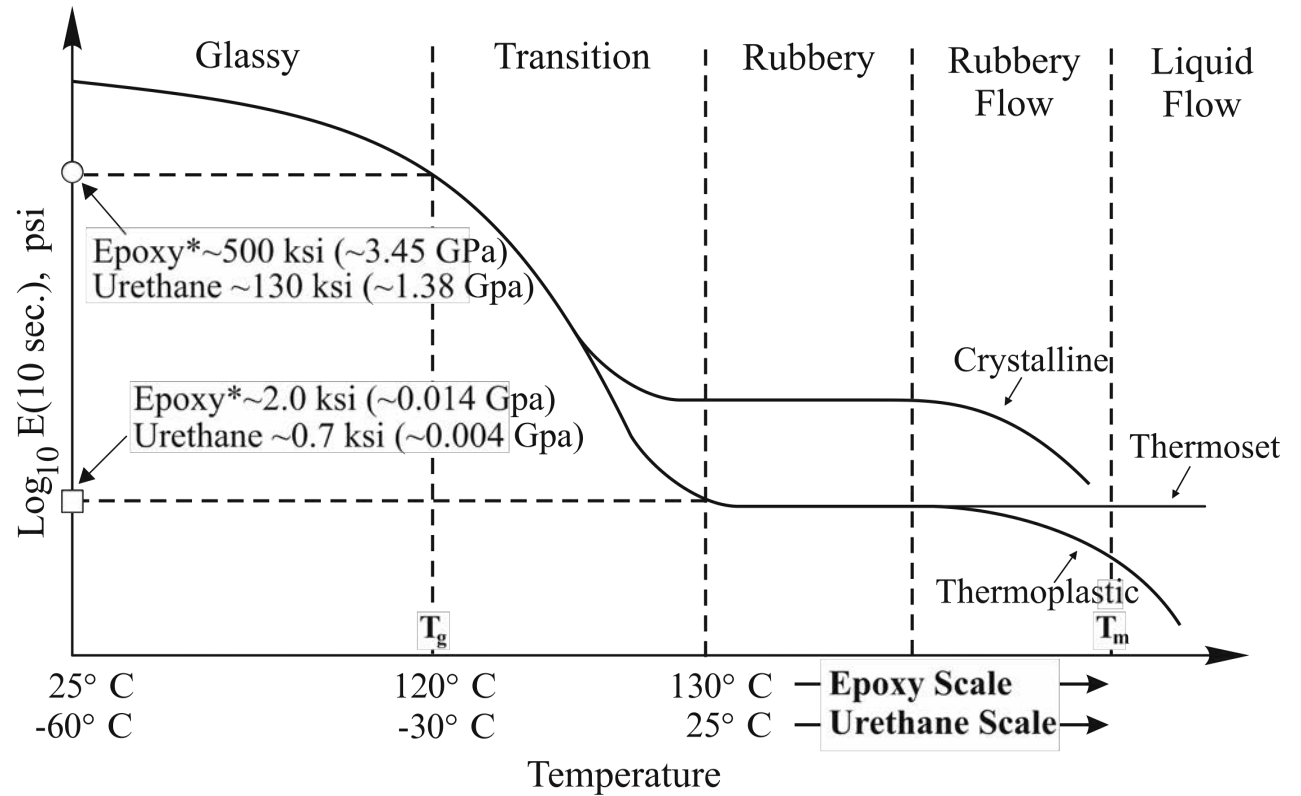
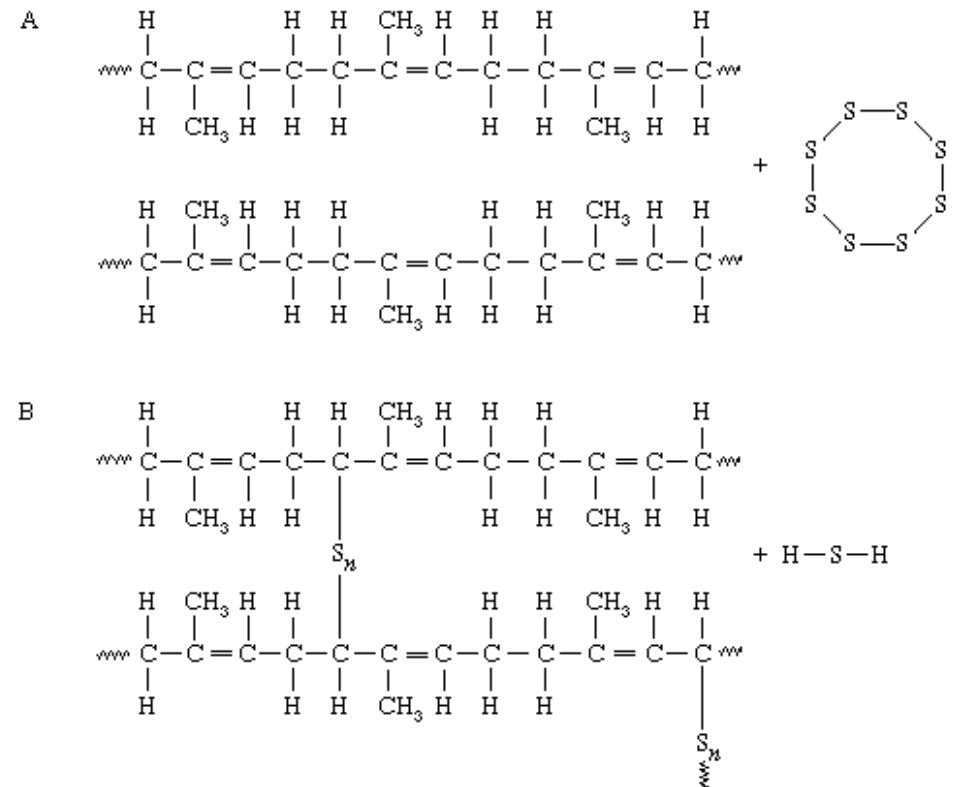


Fig. 7.1 Five regions of viscoelastic behavior of a polymer. Curves are generic in form, but glassy and rubbery data given are for epoxy and urethane (Brinson 1965, 1968, 1976)². For urethane also see Williams and Arentz (1964)

Situés entre les polymères thermodurcissables et les polymères thermoplastiques, on trouve les élastomères, constitués de macromolécules essentiellement linéaires pontées (cross-linked) par des liaisons covalentes les liant toutes les quelques centaines de liaisons C-C le long des chaînes macromoléculaires linéaires.

Il en résulte un comportement très particulier. Illustrons la chose avec le polyéthylène.



En 2D sur papier ceci.....donne cela:

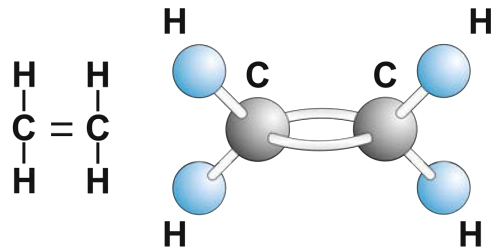


Fig. 4.2 The ethylene molecule

Mais en réalité la structure est tridimensionnelle:

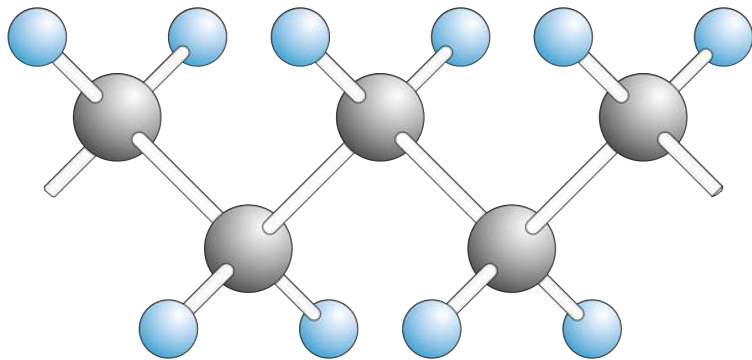


Fig. 4.4 Zigzag shape of polyethylene molecule

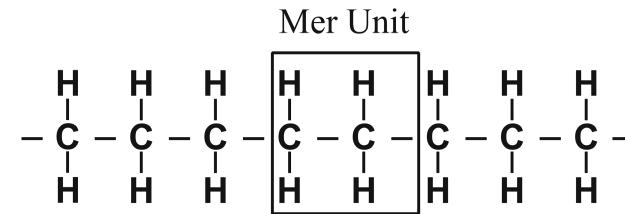


Fig. 4.3 Repeating mer units of polyethylene

Et les liaisons C-C peuvent tourner:

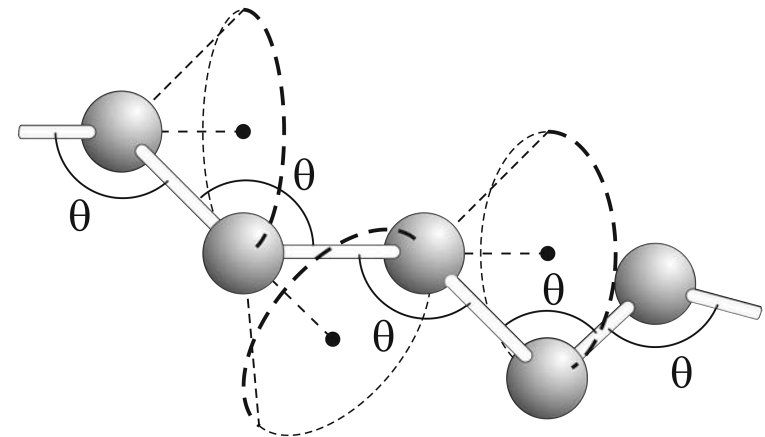


Fig. 4.5 Random nature due to rotation of carbon molecules

Source: H.F. Brinson & L.C. Brinson, Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction, 2nd Ed., Springer, 2015

Ceci fait qu'entre deux points séparés par une distance inférieure à la longueur de la macromolécule, celle-ci peut prendre un grand nombre de géométries (= de *conformations*).

Sources: H.F. Brinson & L.C. Brinson, Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction, 2nd Ed., Springer, 2015;
<https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer>

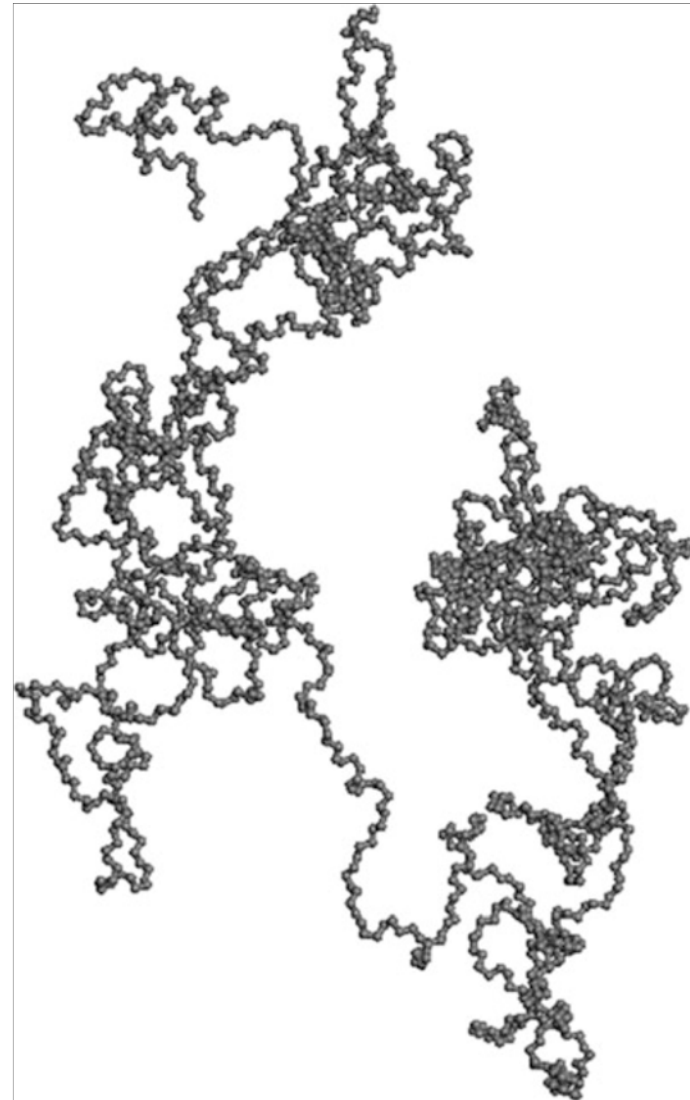


Fig. 4.25 A 1,000 link polyethylene chain created by fully random walk method using LAMMPS molecular dynamics simulator (Image courtesy of Dr. Zhiwei Cui)

Or cela augmente l'entropie de la macromolécule: l'entropie d'une telle chaîne est égale à $S = k \ln \Omega$, où k est la constante de Boltzmann et Ω est le nombre de configurations (*conformations*) que peut prendre la chaîne pour une séparation donnée de ses deux bouts. On peut calculer ce nombre, ainsi que sa dépendance en fonction de la distance entre les deux bouts de la chaîne.

Pour maximiser son entropie, à température finie, la macromolécule prendra donc un aspect aléatoire, qui de plus changera dans le temps à $T > 0$.

Le nombre de conformations diminue si les deux bouts de la chaîne sont éloignés (pour chuter à 1 si elle est totalement allongée).

On trouve après calcul du nombre de conformations possibles que si on a un ensemble de molécules et qu'on dilate cet ensemble de molécules par les facteurs $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ respectivement selon (x_1, x_2, x_3) , l'entropie du système aura changé de:

$$\Delta S = - \frac{1}{2} \frac{\rho R}{M_c} \{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)\}$$

avec ρ = la densité du matériau; R = la constante de gaz, M_c = la masse moléculaire moyenne des chaînes entre points de déformation affine (qui suivent la déformation globale du solide).

Le changement d'énergie interne et de volume sont, pour une chaîne macromoléculaire d'un élastomère se déformant à $T > T_g$ et sans contraintes externes, négligeables. Donc peut écrire:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = -T \Delta S = \frac{1}{2} T \frac{\rho R}{M_c} \{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)\}$$

avec $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ (volume constant)

où l'énergie libre F est la fonction d'état régissant les transformations à température et volume constants, qui (tout comme l'enthalpie libre, qui régit les transformations à température et pression constantes) doit décroître ou sinon voir son augmentation compensée par du travail.

Considérons donc la déformation uniaxiale d'un mètre cube de matériau où λ est le facteur d'allongement selon la direction de déformation uniaxiale: un mètre selon cette direction prend une longueur de λ mètres après déformation.

Le volume est constant, donc il faut donc que dans les deux directions transverses à la direction de déformation, on ait $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{1/2}$.

Pour déformer davantage le matériau et augmenter sa longueur selon la direction de déformation uniaxiale de $d(\lambda)$ il faudra donc tirer avec une force σ telle que $dF = \sigma d\lambda$, afin de fournir le travail requis pour compenser l'augmentation dF de l'énergie libre de l'élastomère. Pour un cube d'un mètre cube cette force σ est environ égale à la contrainte (à l'amincissement de la section transverse à la direction de déformation près).

On conclut donc que pour déformer l'élastomère, il faudra une contrainte:

$$\sigma = \frac{\partial F}{\partial \lambda} = -T \frac{\partial \Delta S}{\partial \lambda} \quad \text{où} \quad \sigma = \frac{\rho R T}{M_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Source: A.H. Windle, Chapter 32 – A metallurgist's guide to polymers, in R-W- Cahn and P. Haasen, Eds., Physical Metallurgy, Fourth revised and enhanced edition, Elsevier Science B.V., 1996, I.M. Ward & J. Sweeney, Mechanical Properties of Polymers, 3rd Ed., Wiley, 2013

Cette relation montre un accord remarquable avec l'expérience

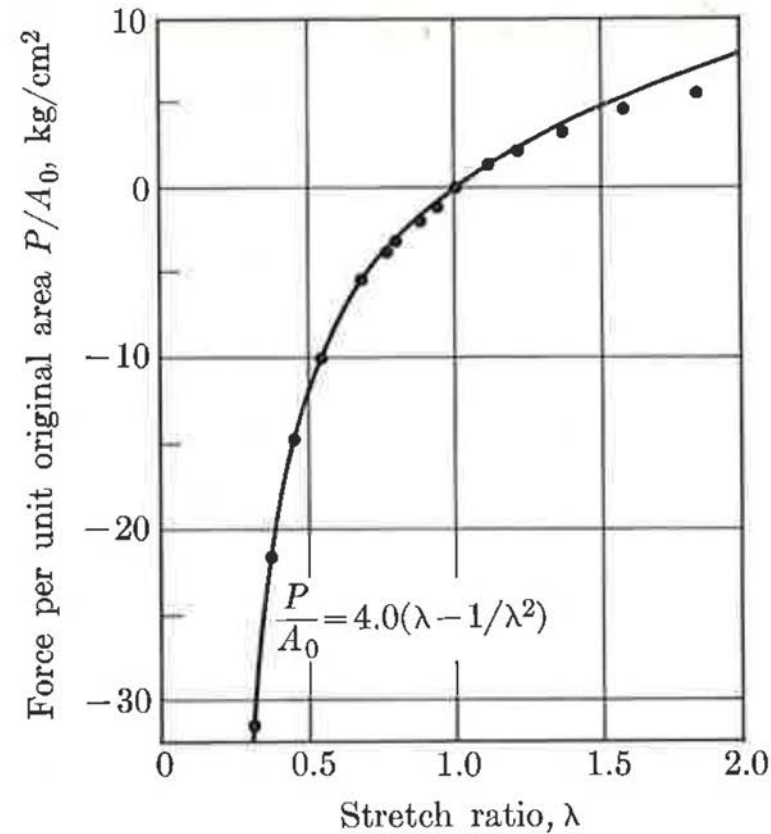


FIG. 6.17. Comparison of theoretical and experimental stress-stretch curves for uni-axial stressing of rubber. (Treloar, 1958. Courtesy of Oxford University Press.)

Aux faibles déformations, $\lambda = 1 + \varepsilon$, avec $\varepsilon \ll 1$ et on a

$$\sigma = 3 \frac{\rho R T}{M_c} \varepsilon.$$

$$\text{Donc } E = 3 \frac{\rho R T}{M_c}$$

et la déformation ayant lieu à volume constant, auquel cas on peut montrer que $E = 3 G$,

$$\text{on a } G = \frac{\rho R T}{M_c}$$

Mais ne rend pas compte de tout:

Une courbe de traction d'un élastomère a typiquement cette forme:

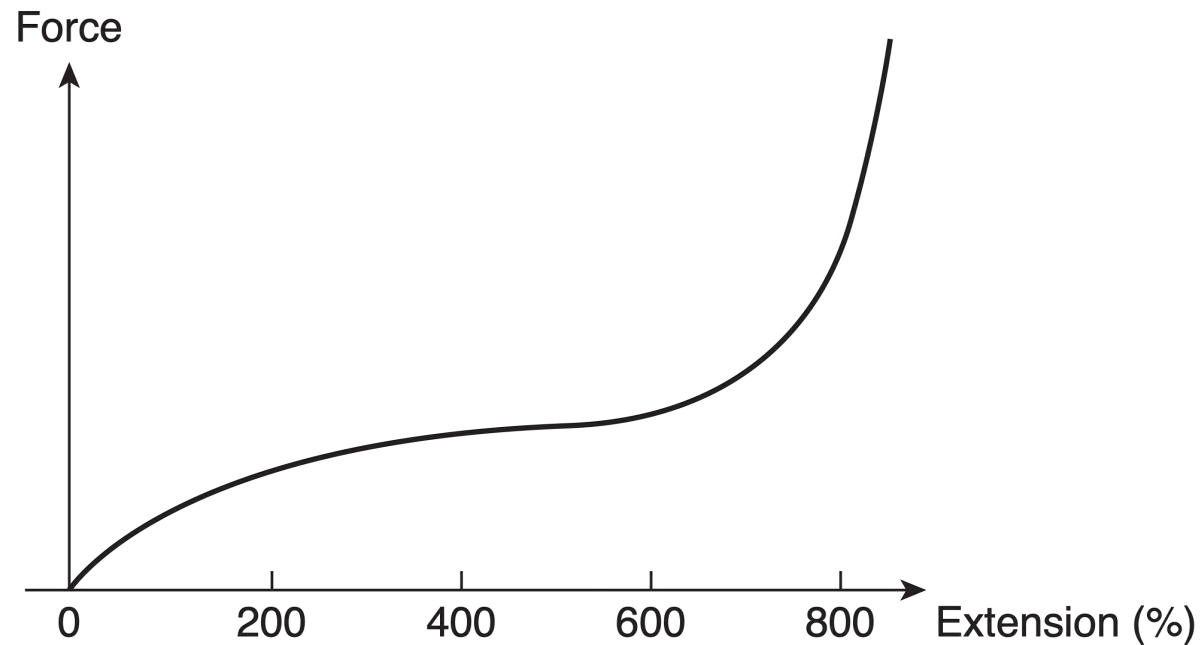


Figure 4.1 *The force developed in uniaxial extension of a typical lightly cross-linked rubber.*

La formule ne prédit pas la montée de la force aux plus grandes déformations.

Cette croissance de la force est due au fait qu'à grande déformation, les molécules voient aussi une altération de leurs longueurs et angles de liaison, faisant qu'on a une contribution tangible de l'énergie interne: ΔU devient significatif.

Source: I.M. Ward & J. Sweeney,
Mechanical Properties of
Polymers, 3rd Ed., Wiley, 2013

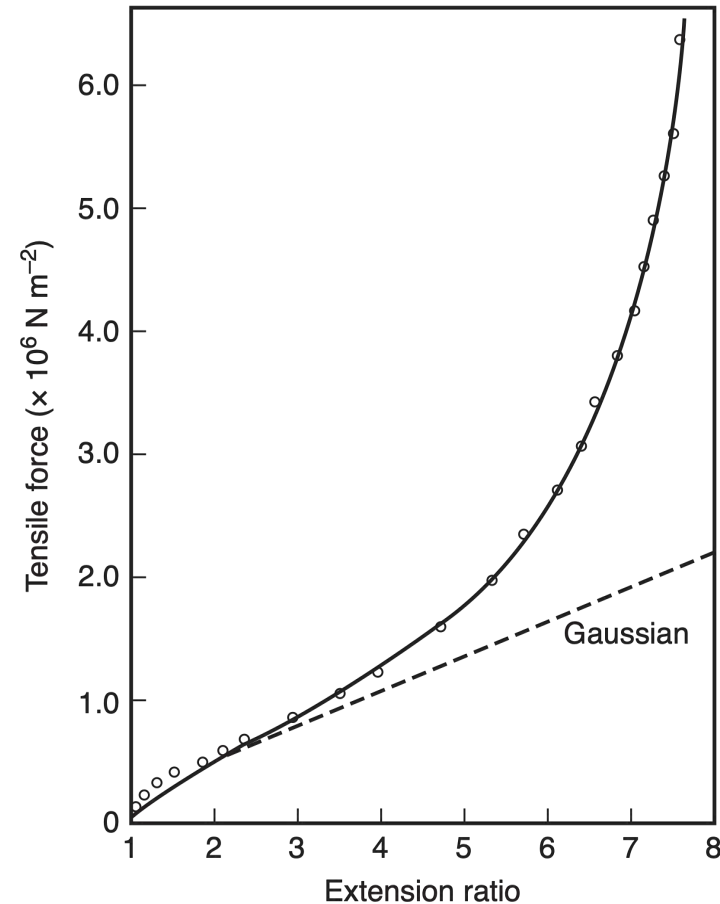


Figure 4.12 Theoretical non-Gaussian force–extension curve obtained by fitting experimental data to the James and Guth theory, with $NkT = 0.273 \text{ MPa}$, $n = 75$. (Reproduced from Treloar, L.R.G. (1975) *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd edn, Oxford University Press, Oxford. Copyright (1975) Oxford University Press.)

Il est important de noter certaines implications fortes de l'origine entropique de la contrainte de déformation des élastomères. Comme $\sigma = \frac{\rho R T}{M_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$:

- La rigidité est proportionnelle à la température T : quand T augmente, le matériau devient PLUS rigide, ce qui est totalement contraire à ce que l'on observe d'habitude. Un élastique chauffé tendu à déformation constante va tirer plus fort, et à charge constante va se contracter.

(N.B.: en pratique ceci n'est pas toujours observé, car l'effet est souvent masqué par d'autres contributions qui font que le module décroît néanmoins quand T augmente).

Source: H.F. Brinson & L.C. Brinson, Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction, 2nd Ed., Springer, 2015

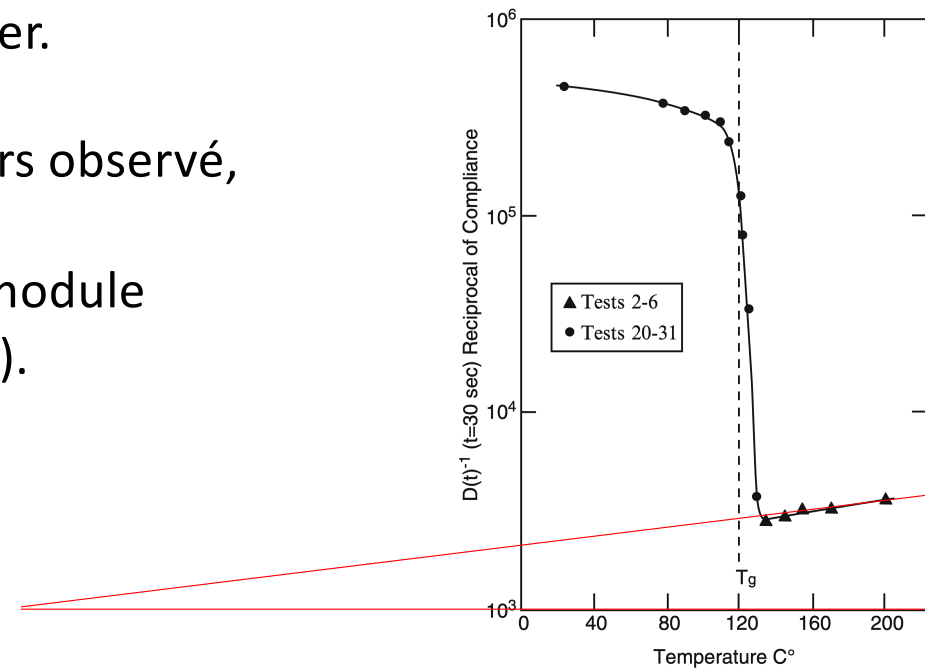


Fig. 7.2 Reciprocal of compliance $D(t=30 \text{ sec.})^{-1}$ vs. temperature for an epoxy, $T_g = 120^\circ \text{C}$ (Data from Brinson 1965, 1968)

- Quand la température T augmente, le matériau devient PLUS rigide, ce qui est totalement contraire à ce que l'on observe d'habitude. Un élastique chauffé tendu à déformation constante va tirer plus fort, et à charge constante va se contracter.
- Le travail ΔW apporté pour déformer le matériau ne change pas son énergie interne: ΔW est donc relâché ou absorbé sous forme de chaleur. La déformation entraîne donc un changement de température du matériau (qu'on peut sentir par exemple en déformant rapidement un ruban élastique en contact avec ses lèvres).
- Notez la similarité avec un gaz (et dans la formule ci-dessus avec un gaz parfait).
- Plus les chaînes entre les points de pontage sont en (en moyenne) courtes (M_c faible), plus le matériau est rigide.

Avec M_c suffisamment grand, ces matériaux pourront se déformer sous faible contrainte, alors qu'avec de faibles valeurs de cette quantité le réseau sera fortement lié et rigide, plus proche d'un verre inorganique.

Un caoutchouc naturel ("natural rubber") aura ainsi une valeur de M_c de l'ordre de 8000 (correspondant à environ 100-120 monomères), la valeur étant déterminée par la densité de points d'ancrage ("crosslinks") créés par le soufre lors du procédé de vulcanisation.

Avec 20 fois plus de points d'ancrage, par ajout de davantage de soufre dans le mélange, on obtient l'"ébonite", polymère thermodurcissable dur et rigide, dont M_c est l'ordre de 400 (correspondant à environ 5-6 monomères). Avec ce polymère thermodurcissable, la rigidité est bien évidemment à la fois causée par les effets entropiques et énergétiques, puisque leur déformation requiert aussi un allongement et une distortion des liaisons covalentes du réseau.

IV – Comportement mécanique à $T \leq T_g$: la viscoélasticité

Pour $T < T_g$, les liaisons secondaires (van der Waals; hydrogène) deviennent plus rigides –tout en restant bien moins rigides que des liaisons covalentes, ioniques ou métalliques. De ce fait, quand $T < T_g$, la rigidité du polymère augmente. L'activation thermique a néanmoins prise, à ces températures, sur les liaisons secondaires et peut les rompre temporairement : sauf aux basses températures extrêmes, **les molécules glissent lentement entre elles et se déforment progressivement** - mais elles le font lentement; en anglais on parle de «reptation».

Ceci fait que les lois de déformation des polymères sont, aussi à $T < T_g$, intermédiaires entre les lois de comportement;

- des solides élastiques (l'application d'une contrainte entraîne une déformation instantanée et le stockage interne d'une partie de l'énergie mécanique fournie pour déformer le solide);
- et celles des fluides visqueux (l'application d'une contrainte entraîne une déformation graduelle et continue, ainsi que la dissipation d'une partie de l'énergie mécanique fournie pour déformer le matériau).

À $T < T_g$ les lois de déformation des polymères :
(i) montrent une grande variété de comportements

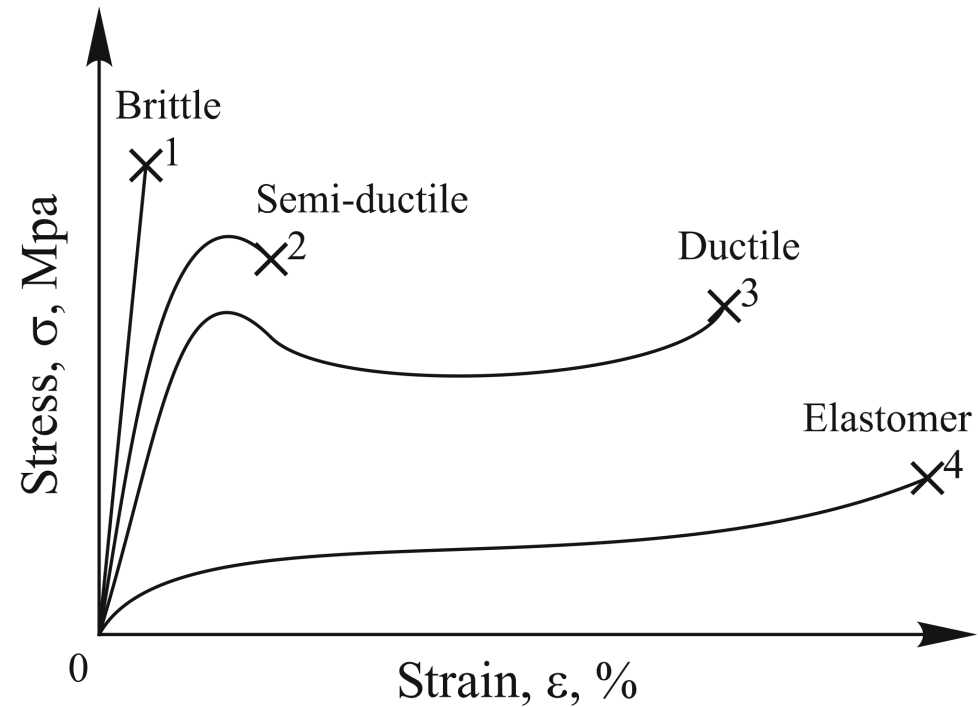


Fig. 3.4 Typical stress-strain (load-elongation) diagrams of various polymer types

À $T < T_g$ les lois de déformation des polymères :
 (ii) dépendent (le plus souvent fortement) de la température

FIGURE 16.3 Incidence de la température sur les caractéristiques de contrainte-déformation du polyméthacrylate de méthyle.

Tiré de T.S. CARSWELL et H.K. NASON, « Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastics », dans *Symposium on Plastics*, Philadelphie, American Society for Testing and Materials, 1944. © ASTM, Philadelphie (Penn.). Reproduction autorisée.

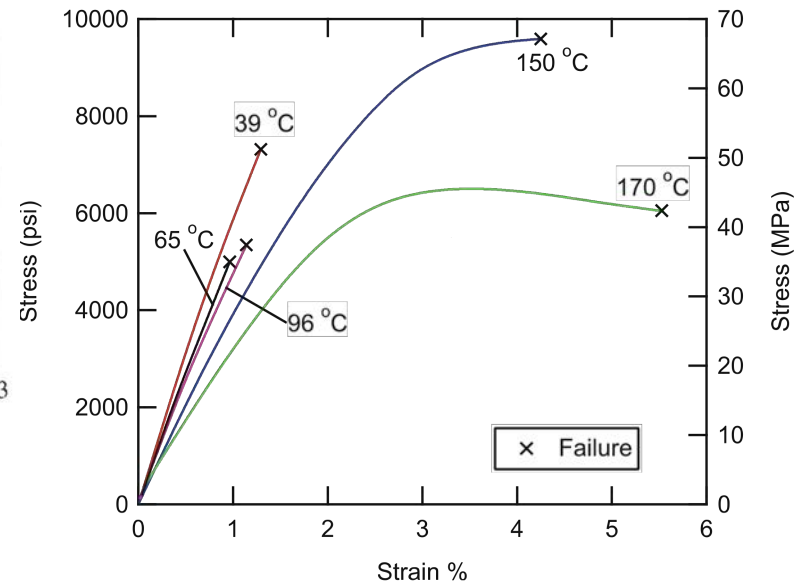
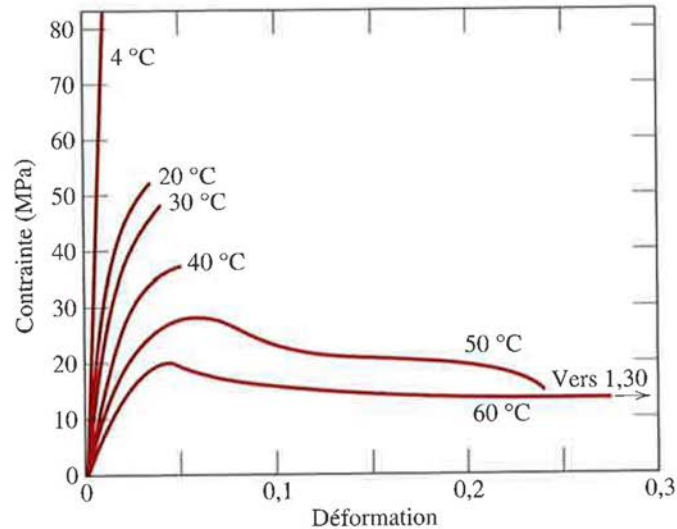


Fig. 3.10 Temperature dependent stress-strain response of a typical brittle epoxy (Data from Hiel et al. 1983)

Sources: W.D. Callister Jr., *Science et genie des matériaux*, 5e edition, Dunod, 2000;
 , H.F. Brinson & L.C. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction*, 2nd Ed., Springer, 2015.

À $T < T_g$ les lois de déformation des polymères :
 (iii) dépendent du temps

- et donc de la vitesse de déformation.

Source: H.F. Brinson & L.C. Brinson,
 Polymer Engineering Science and
 Viscoelasticity – An Introduction, 2nd
 Ed., Springer, 2015

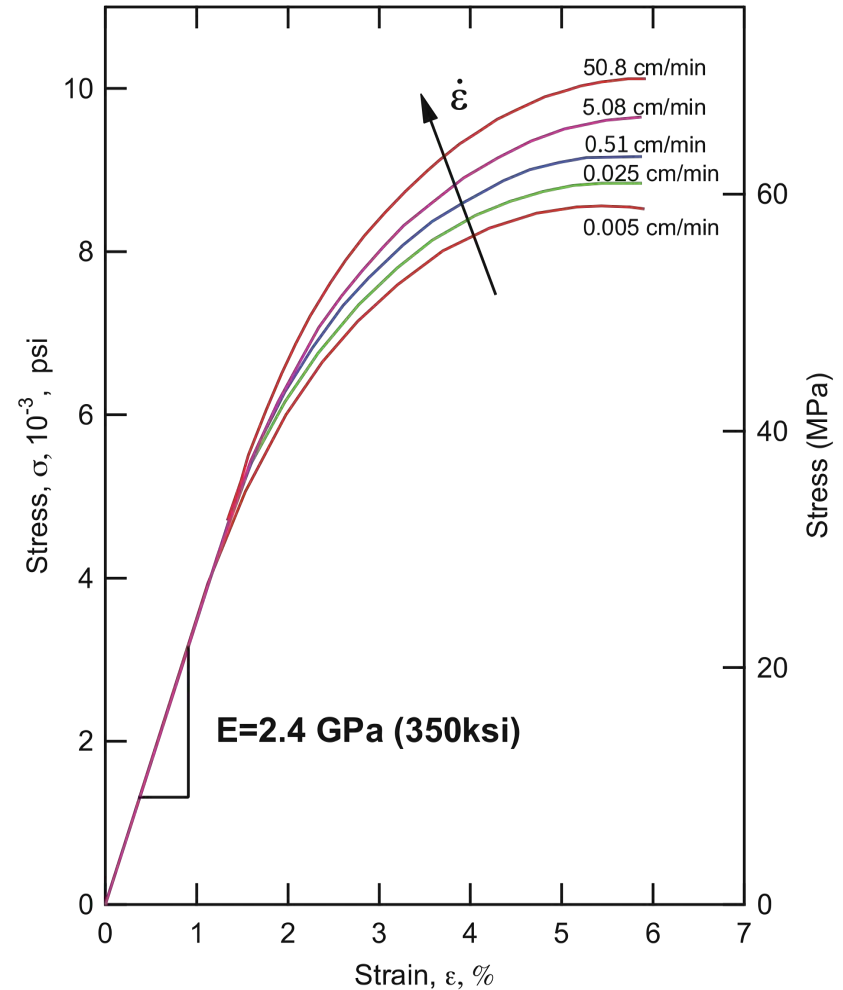


Fig. 3.8 Constant strain-rate behavior of a thermoplastic polymer (polycarbonate)
 (Data from Brinson 1973)

C'est pourquoi on les caractérise, en traction uniaxiale, avec des essais complémentaires à l'essai de traction habituel (qui pour rappel est mené à vitesse de déformation fixe):

- *L'essai de relaxation* («relaxation test»): déformation imposée, on enregistre la contrainte en fonction du temps
- *L'essai de fluage* («creep test»): contrainte imposée, on enregistre l'élongation en fonction du temps



Fig. 5.6 Closed-loop servo-controlled hydraulic testing system

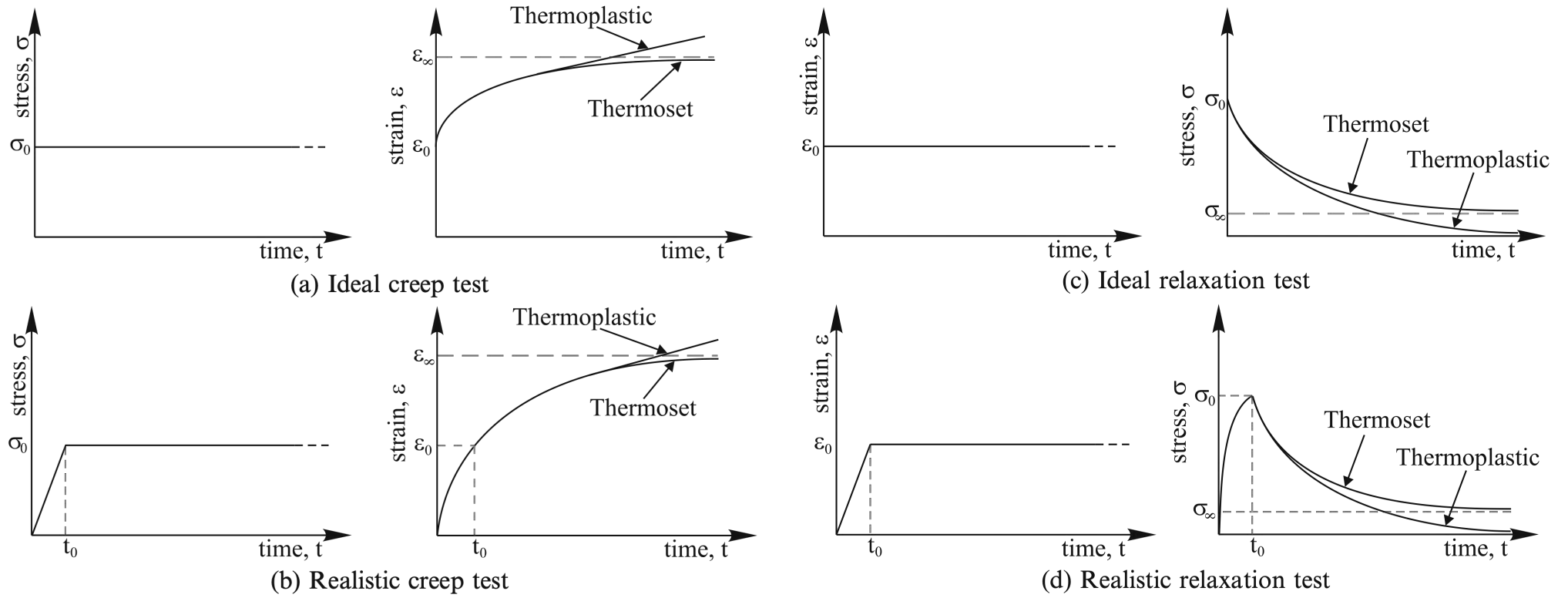


Fig. 5.5 Comparison of ideal and realistic creep and relaxation tests

Les quantités que l'on retire de ces essais comprennent:

- pour l'essai de relaxation le *module de relaxation* («relaxation modulus»):

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \text{ avec en d'autres termes } \sigma(t) = E(t)\varepsilon_0$$

- pour l'essai de fluage la *complaisance au fluage* («creep compliance»):

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \text{ avec en d'autres termes } \varepsilon(t) = D(t)\sigma_0$$

Comme E et D dépendent du temps, il faut spécifier ce dernier : on parle ainsi du *module de relaxation*, ou de la *complaisance au fluage*, à $10s$, $10mn$, etc, ainsi que du module initial, ou de la complaisance initiale, (à $t=0$), ou encore du module de relaxation d'équilibre (à t «infini» ou très long), ou, pour un thermoplastique, de la vitesse de fluage (\approx constante) à t très long (avant endommagement et rupture).

Le temps étant un paramètre important, on n'a plus une relation fonctionnelle entre les seules grandeurs σ et ε (comme c'est le cas en élasticité).

On s'attend donc à ce que les dérivées dans le temps de ces quantités interviennent, et donc, à température fixe, à une relation régissant la déformation du solide du type:

$$F(\sigma, d\sigma/dt, d^2\sigma/dt^2, d^3\sigma/dt^3, \dots, \varepsilon, d\varepsilon/dt, d^2\varepsilon/dt^2, d^3\varepsilon/dt^3, \dots) = 0.$$

La plus simple telle relation est la relation linéaire: $\frac{d\sigma}{dt}$

$$p_0\sigma + p_1 \frac{d\sigma}{dt} + p_2 \frac{d^2\sigma}{dt^2} + p_3 \frac{d^3\sigma}{dt^3} + \dots + q_0\varepsilon + q_1 \frac{d\varepsilon}{dt} + q_2 \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} + q_3 \frac{d^3\varepsilon}{dt^3} + \dots = 0$$

Un tel solide est dit **viscoélastique linéaire**. Cette supposition de linéarité est couramment faite et est souvent raisonnable aux faibles déformations (de quelques pourcents, qu'en conception on voudra généralement ne pas dépasser).

En viscoélasticité linéaire, pour un solide donné d'un matériau viscoélastique donné, sa réponse à une combinaison linéaire de sollicitations est donnée par la combinaison linéaire de sa réponse à chacune de ces sollicitations.

Ceci enrichit fortement la panoplie de solutions à disposition pour résoudre les problèmes mécaniques avec cette classe de matériaux.

Ainsi, si $[\sigma(t), \varepsilon(t)]$ décrivent l'historique contrainte/ déformation dans le temps pour une sollicitation et solide donnés, $[\alpha \sigma(t), \alpha \varepsilon(t)]$ sera aussi une solution de la loi de déformation.

Donc pour des chargements ou déformations imposés analogues mais d'intensité proportionnelles, σ et ε à *temps fixe* seront proportionnelles l'une à l'autre – ce qui (i) permet de tester l'hypothèse de linéarité et (ii) permet de résoudre les problèmes de conception statique à t fixe dans le cadre de l'élasticité linéaire.

Source: H.F. Brinson & L.C. Brinson, Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction, 2nd Ed., Springer, 2015

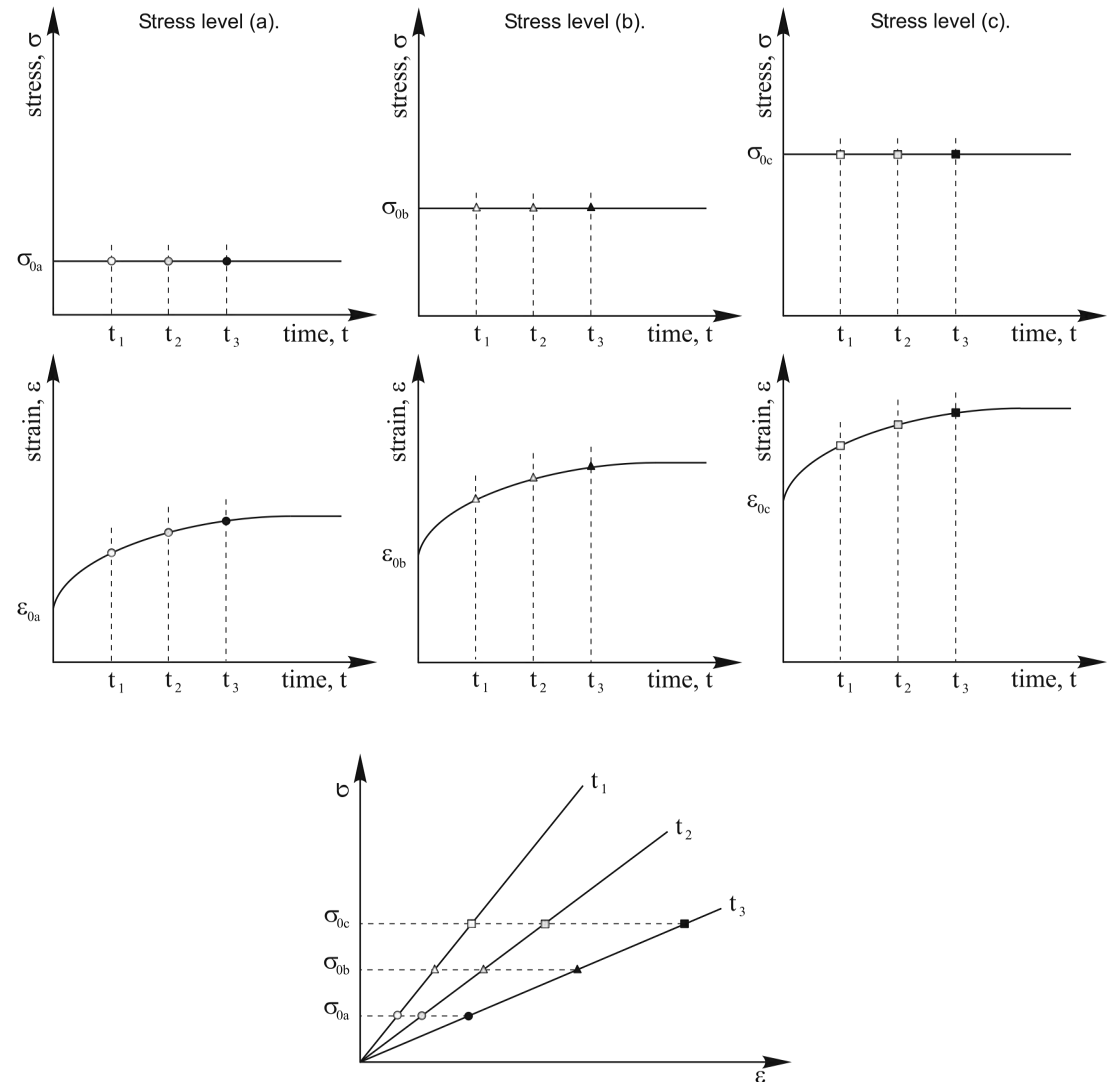


Fig. 3.18 Linearity as indicated by isochronous stress-strain data at constant times from independent creep tests

Aussi, supposez que l'on connaisse la réponse $[\sigma(t), \varepsilon(t)]$ du solide à diverses sollicitations imposées à des moments différents: la réponse à toutes ces sollicitations combinées sera la somme des réponses à chacune de ces sollicitations.

De là découle le principe de superposition de Boltzmann («Boltzmann superposition principle»), qui permet de prédire, à partir de sollicitations simples imposées dans le temps, la réponse à des sollicitations plus complexes.

Si par exemple on considère le cas d'une déformation uniaxiale conduite en imposant la déformation avec $\varepsilon = \varepsilon_0$ à $t = 0$ et des variations données de ε dans le temps: on arrive (par superposition et intégration) à :

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E(t) + \int_0^t E(t - \tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau$$

Pour l'essai de traction: $\varepsilon = R t$ avec $\varepsilon = 0$ à $t = 0$ ceci donne $\sigma(t) = R \int_0^t E(t - \tau) d\tau$

Notez que (par différentiation):

$$E(t) = \frac{1}{R} \frac{d\sigma}{dt}$$

donc on peut avec l'essai de traction mesurer $E(t)$ directement par différentiation de la courbe de traction après division par la vitesse de déformation R .

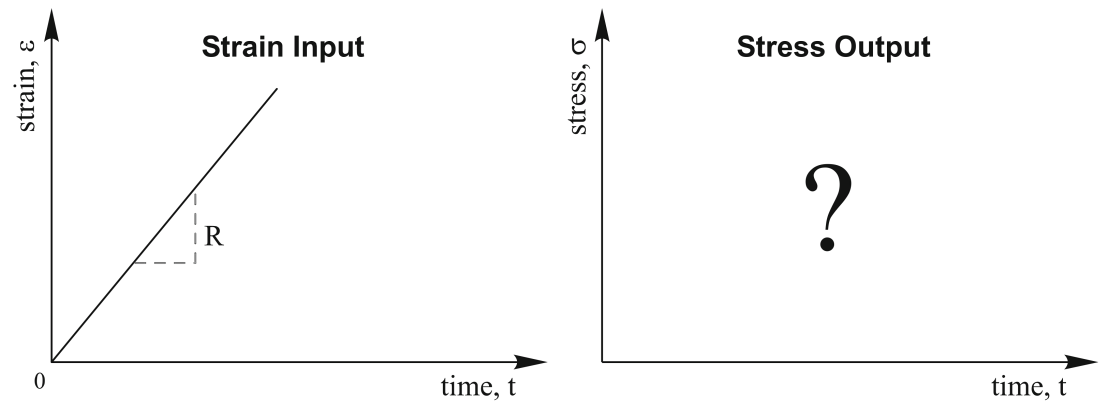


Fig. 6.5 (a) Constant strain-rate input for a Maxwell fluid

Source: H.F. Brinson & L.C. Brinson, Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction, 2nd Ed., Springer, 2015

Pour les déformations uniaxiales (une seule contrainte et une seule déformation; seul cas considéré par la présente discussion), un bon nombre de tels modèles linéaires peuvent être représentés par des assemblages de pistons et de ressorts.

Le modèle dit à trois éléments, ou *modèle standard linéaire* (standard linear model), ou encore modèle de Voigt-Kelvin, est composé d'un ressort en série avec l'assemblage d'un autre ressort et d'un piston à frottement visqueux en parallèle (qui, seul, est dit de Kelvin):

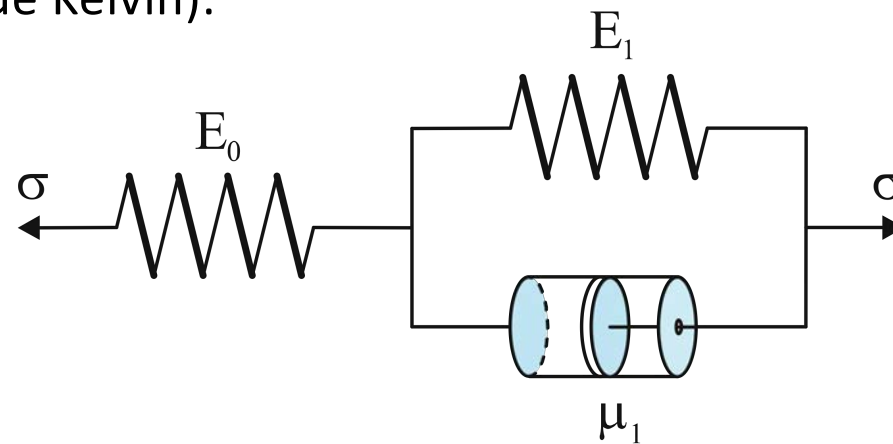


Fig. 5.1 Three-parameter (or Voigt-Kelvin) solid

Si l'indice s dénote le premier ressort, et l'indice k l'élément de Kelvin, et si on assimile force et contrainte, on a: $\varepsilon = \varepsilon_{\text{total}} = \varepsilon_s + \varepsilon_k$ et $\sigma = \sigma_{\text{total}} = \sigma_s = \sigma_k$ avec

$$\sigma_s = E_0 \varepsilon_s, \quad \sigma_k = E_1 \varepsilon_k + \mu_1 d\varepsilon_k/dt.$$

De là on peut exprimer la loi de déformation de l'ensemble

$$\sigma + p_1 \dot{\sigma} = q_0 \varepsilon + q_1 \dot{\varepsilon} \quad p_0 = 1 \quad p_1 = \frac{\mu_1}{E_0 + E_1} \quad q_0 = \frac{E_0 E_1}{E_0 + E_1} \quad q_1 = \frac{\mu_1 E_0}{E_0 + E_1}$$

que l'on peut ensuite résoudre par intégration pour le problème de déformation (uniaxiale) auquel on est confronté.

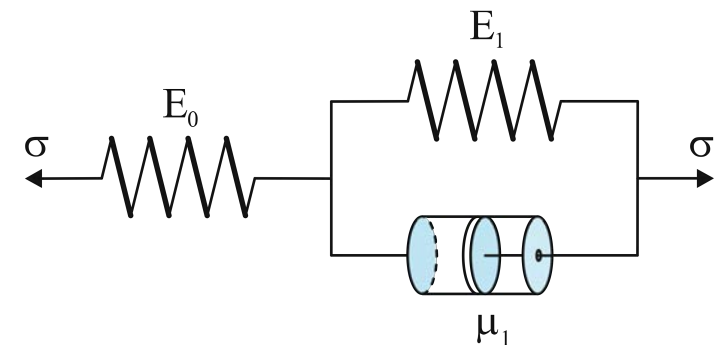


Fig. 5.1 Three-parameter (or Voigt-Kelvin) solid

L'influence de la température est, comme on le sait, importante. Celle-ci est souvent traitée d'une façon semi-empirique via l'utilisation de *courbes TTSP* («Time Temperature Superposition Principle»). Supposons qu'il n'y ait pas de changement avec la température du mécanisme de déformation (chose davantage obéie par les polymères que par les métaux ou les céramiques) et que la *vitesse de déformation*, ou la *vitesse d'évolution* du module, du polymère à contrainte donnée soit une simple et unique fonction de la température: $V(T)$, quelle que soit la contrainte ou la déformation. En mots simples, on suppose qu'un accroissement de la température accélère uniformément tout, ou comme dit lors de la conception de l'approche, «dilata le temps».

Dans ce cas, si à T_0 la déformation ou la réduction de module met t_0 secondes pour avoir lieu, à $T \neq T_0$ la même évolution mettra t secondes pour avoir lieu

et si on en prend le logarithme : $\log(t) = \log(t_0) + \log[V(T_0)/V(T)] = \log(t_0) + \log(a_T)$

où a_T est une fonction de T , par laquelle on décale de $+\log(a_T)$ la courbe donnant la vitesse de déformation, le module, la complaisance, ou toute autre quantité évoluant dans le temps, tracée en fonction de $\log(t)$ à T_0 , pour déduire sa valeur à $T \neq T_0$.

Par exemple (mais il n'est pas nécessaire de supposer que tel est le cas), si on a affaire à un phénomène thermiquement activé ayant une énergie d'activation constante Q , la vitesse du phénomène variera avec la température comme l'exponentielle de $(-Q/RT)$, avec Q l'énergie d'activation, R la constante de gaz et T la température (en Kelvin). On aura donc la même quantité à température T au temps t qu'au temps t_0 à T_0 :

$$t \exp(-Q/RT) = t_0 \exp(-Q/RT_0)$$

et donc

$$\begin{aligned} \log(t) &= \log(t_0) + \underbrace{(Q/R)(1/T - 1/T_0)}_{\substack{\uparrow \\ \log(a_T)}} \\ &= \log(t_0) + \log(a_T) \end{aligned}$$

En pratique, l'approche est assez bien obéie. Son utilité vient du fait que la mesure de la vitesse de déformation se fait, pour des raisons pratiques, dans une plage de temps qui couvre généralement tout au plus 4 ordres de grandeur (par exemple de 15 à 150'000 minutes = d'un quart d'heure à 100 jours).

Si l'approche est obéie, on peut alors extrapoler, pour chaque température à laquelle les mesures ont été faites dans cette plage de temps, chacune des courbes par translation horizontale de $\log(a_T)$ pour décrire le comportement mécanique du polymère sur une grande plage de vitesses de déformation à température donnée.

Ceci permet en particulier d'extrapoler le comportement du matériau vers des temps bien plus longs que ceux que l'on peut pratiquer lors de la mesure en laboratoire et de l'ordre de la durée de vie d'une pièce mécanique.

Un exemple en est donné en diapo suivante.

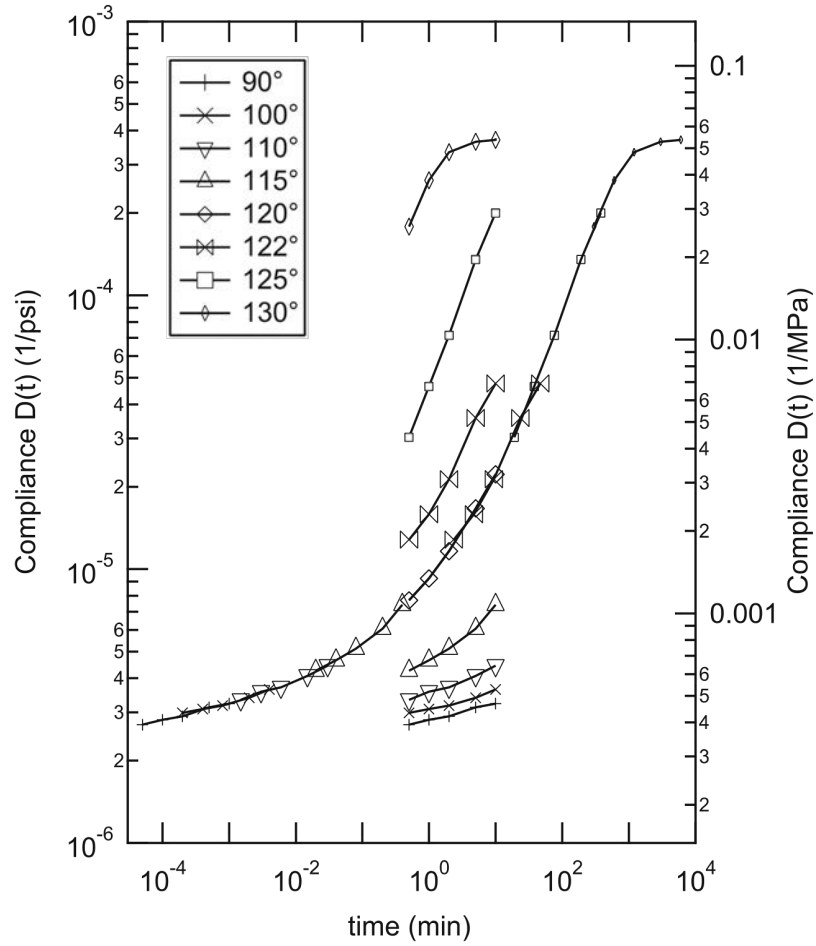


Fig. 7.3 Creep compliance master curve for an epoxy at 120° C (Data from Brinson 1965)

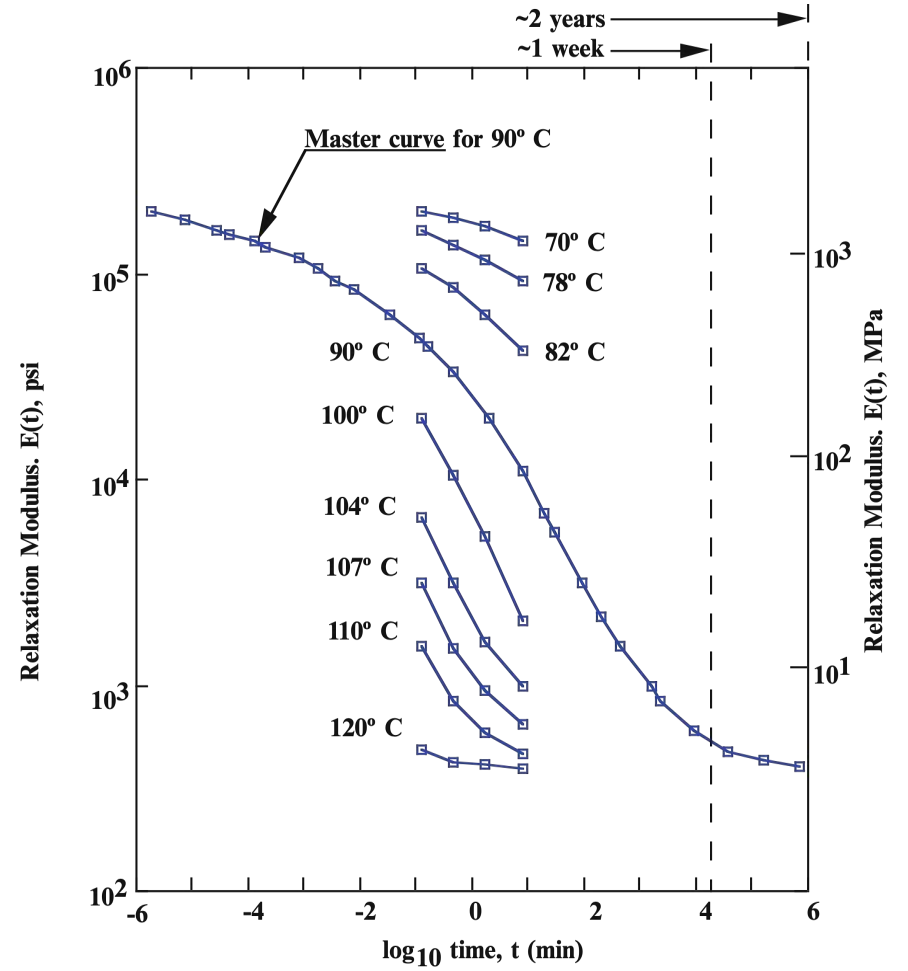


Fig. 7.4 Master curve for a modified epoxy (Data from Cartner 1978)

De là il est intéressant de chercher quelle est la loi régissant la quantité («shift factor») par laquelle il faut translater la courbe maîtresse («master curve») en fonction de la température:

$$\log (a_T) = \log \left(\frac{t(T)}{t(T_0)} \right)$$

Empiriquement on trouve que la relation suivante est obéie par un bon nombre de polymères, vers et au-dessus de la température de transition vitreuse T_g (mais pas en-dessous):

$$\log_{10} (a_T) = \frac{-C_1 (T-T_0)}{C_2 + (T-T_0)}$$

avec, si $T_0=T_g$, $C_1 = 17.44$ et $C_2 = 51.6$ («WLF equation»).

À un niveau de traitement plus rigoureux, on trouve qu'il faut aussi traduire *verticalement* les données lors du passage d'une température à une autre :

- la courbe donnant $\log [E_{(T, t)}]$ où E est le module, par la quantité $\log \left(\frac{\rho_0 T_0}{\rho T} \right)$

et donc

- la courbe donnant $\log [D_{(T, t)}]$ où D est la complaisance par la quantité $\log \left(\frac{\rho T}{\rho_0 T_0} \right)$.

où ρ est la densité, T la température, et $\rho_0 T_0$ le produit de ces quantités à une température de référence T_0 .

En pratique cela a peu d'influence, *sauf* quand la courbe devient, aux temps longs, proche de l'horizontale : dans ce cas cette faible translation verticale peut influencer fortement les prédictions.

V – Déformation et Rupture des polymères

EPFL Aux déformations allant au-delà du domaine de la viscoélasticité, le polymère casse s'il est fragile, ou s'il est ductile subit une déformation plastique avant de rompre. Le comportement est fonction de la structure (par exemple les thermodurcissables fortement réticulés seront bien plus fragiles que les thermoplastiques, au sein desquels les chaînes moléculaires peuvent coulisser une par rapport à l'autre et donc plus ductiles), ou en fonction de la température (mobilité des macromolécules plus grande, dépendance plus grande en fonction de la vitesse de déformation et capacité de déformation plus élevée à haute température)

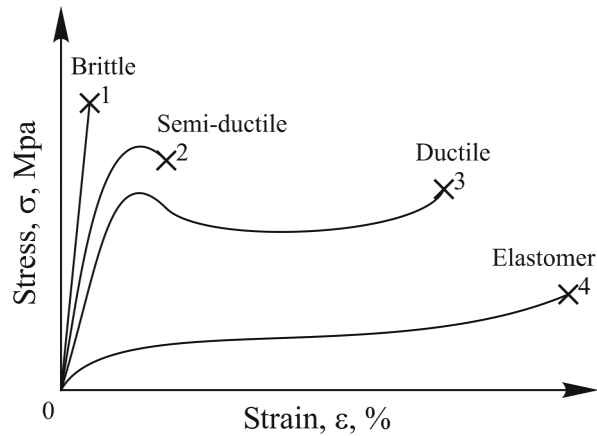


Fig. 3.4 Typical stress-strain (load-elongation) diagrams of various polymer types

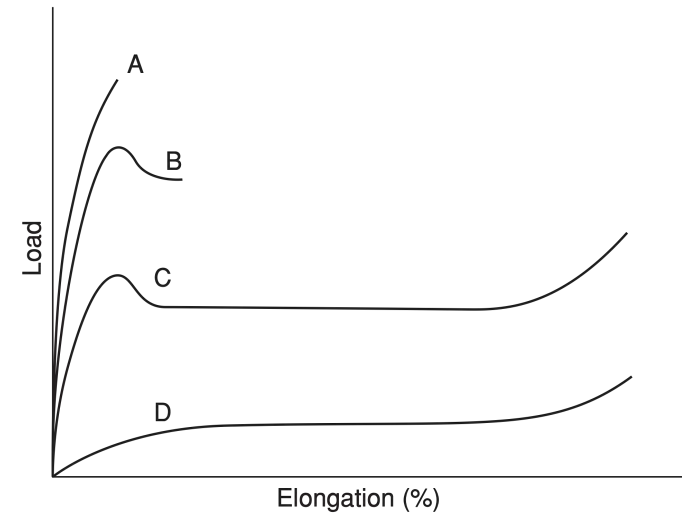


Figure 2.1 Load-elongation curves for a polymer at different temperatures. Curve A, brittle fracture; curve B, ductile failure; curve C, cold drawing; curve D, rubber-like behaviour.

EPFL Le seuil de plasticité (yield stress/strain) prend chez les polymères souvent la forme d'une inflexion notable voire d'un maximum sur la courbe.
De ce fait, on peut le définir de plusieurs façons:

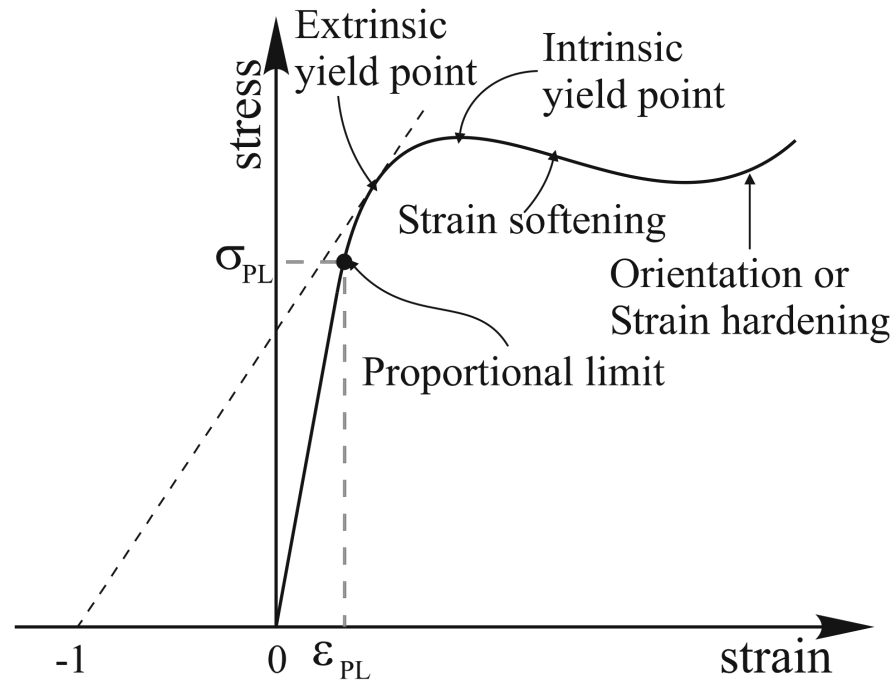


Fig. 3.5 Considere's definition of yielding for polymers (After Kinloch and Young 1983, p. 108)

EPFL Le seuil de plasticité (= la limite d'élasticité) des polymères diffère généralement aussi entre traction et compression, étant plus élevée pour cette dernière (intuitivement cela fait sens: les chaînes moléculaires pressées l'une contre l'autre auront plus de mal à glisser l'une par rapport à l'autre):

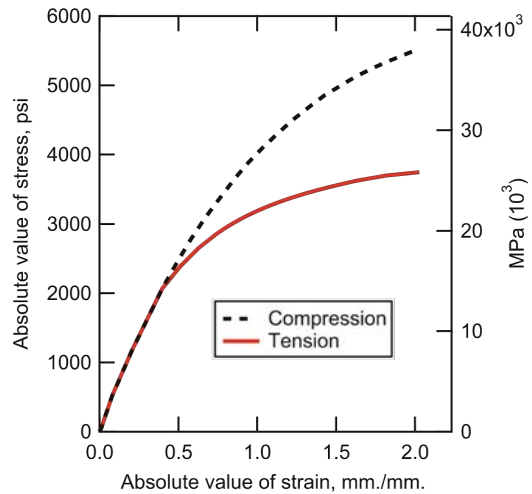


Fig. 3.9 Stress-strain behavior of polypropylene (Data from Rybicky and Kanninen 1973)

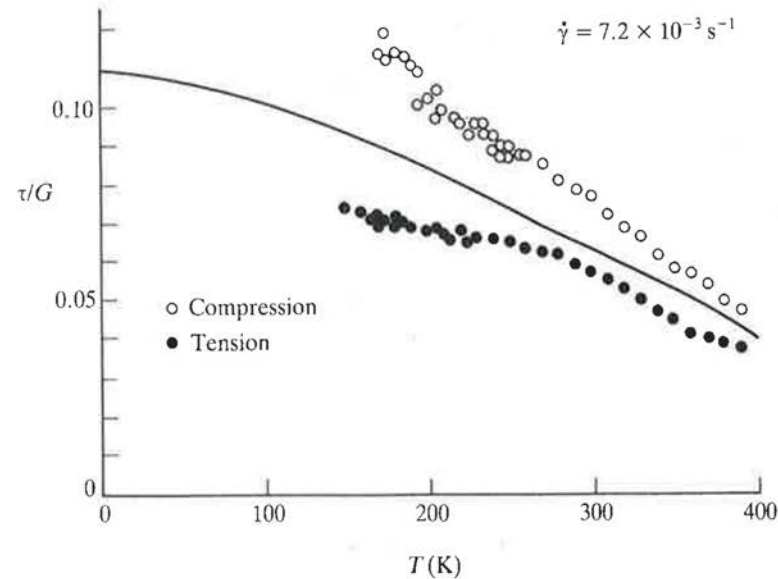


FIGURE 8.20 The plastic resistance to shear (in terms of the shear modulus) for a polycarbonate as a function of temperature for shear (solid line), compression, and tension testing. That the shear resistance depends on stress state indicates that yielding is a function of pressure as well as resolved shear stress. The high value of τ relative to G is an indication of the intrinsically high strengths of many polymeric materials. (From A. S. Argon. *Phil. Mag.*, **28**, 839, 1973.)

EPFL Des valeurs typiques pour les propriétés en traction sont ci-dessous; notez que les déformations à rupture sont toujours de quelques % au moins car le module est faible.

Table 3.6 Comparison of mechanical properties of selected polymers (Except as noted, data are average values taken from Billmeyer (1984, pp. 470–480))

Polymer ^a	Tensile modulus	Tensile strength	Elongation	Impact strength
	GPa (ksi)	MPa (ksi)	%	J/m (ft-lb/in) (notched)
Cellulose acetate	1.59 (230)	37.6 (5.45)	38	150 (2.8)
Nylon 66	2.07 (300)	72.4 (10.5)	180	80 (1.5)
Polycarbonate	2.41 (350)	60.7 (8.8)	115	790 (14.8)
Polyethylene (LD)	0.39 (57)	20.1 (3.0)	570	260 (5.0)
Poly(ethylene terephthalate)	3.55 (500)	65.5 (9.5)	175	24 (0.45)
Poly (methylmethacrylate)	3.10 (450)	62.1 (9.0)	6.0	320 (0.4)
Polypropylene	1.38 (200)	33.8 (4.9)	450	70 (1.3)
Polysulfone	2.48 (360)	70.3 (10.2)	75	64 (1.2 ^b)
Polyimide	3.10 (450)	72.4 (10.5)	6.0	59 (1.1)
Poly(vinylchloride) (rigid)	3.31 (480)	48.2 (7.0)	21	545 (10.2)
Polyurethane (rigid)	3.55 (500 ^c)	72.4 (10.5)	4.5	320 (0.4)
Epoxy (cast)	2.41 (350)	58.6 (8.5)	4.5	32 (0.6)

Un point important: contrairement aux métaux et céramiques, un polymère donné n'est pas le même selon le fabricant: en concevant une pièce il faut donc toujours se référer aux données mécaniques fournies par le fabricant du polymère utilisé.

^aNote: Property values such as those listed in this table vary widely and should not be used for design purposes without validating by testing the exact polymer to be used. ASTM testing procedures offer reliable experimental protocols for such experiments. Mechanical properties of polymers can also be found in reference handbooks such as The Polymer Handbook (2006) and other textbooks such as Rodriguez, 1996 (pp. 696–710) as well as various online databases such as plasticsusa.com or PolyInfo run by NIMS in Japan (polymer.nims.go.jp/en/). The ongoing advent of large database efforts for materials science in the US should increase the ready availability of polymer property data. Variability of polymer properties can be seen for example in Fig. 3.7, where the true stress and strain at rupture for polycarbonate differ from the values tabulated here

^bFrom Rodriguez (1996, p. 701)

^cFrom plasticssusa.com

Table 5.1 Short-term mechanical (293 K) and thermal properties of polymers

Class	Polymer	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$E/\text{GN m}^{-2}$	$\sigma_{\text{TS}}/\text{MN m}^{-2}$	Breaking strain/%	Izod impact strength/ J m^{-2}	$G_c/\text{kJ m}^{-2}$	T_g/K	T_m/K
<i>Thermoplastic polyolefins</i>	high-density polyethylene (HDPE)	960	1.0	30	600	10	5	183	404
	low-density polyethylene (LDPE)	920	0.2	10	800	> 50	6.5	173	388
	polypropylene (PP)	910	1.5	33	400	6	8	263	449
<i>Thermoplastic vinyl polymers</i>	unplasticized poly(vinyl chloride) (UPVC)	1450	3.0	50	30	3.2	5	353	–
	polystyrene (PS)	1060	3.4	50	2.5	1.7	2	370	–
	acrylonitrile-butadiene styrene (ABS)	1050	2.5	42	80	15.0	5	373	–
	poly(methyl methacrylate) (PMMA)	1180	3.2	65	2.0	2.0	0.5	378	–
<i>Thermoplastic polyesters</i>	polycarbonate (PC)	1210	2.5	60	125	60.0	0.7	415	540
	poly(ethylene terephthalate) (PET)	1390	3.0	54	275	3.5	–	338	549
<i>Thermoplastic polyamide</i>	nylon (PA6,6)	1140	2.0	80	200	10.0	3	~ 273	540
<i>Elastomer</i>	natural rubber (NR)	930	~ 0.003	50	~ 700	–	–	200	298
<i>Rigid thermoset</i>	fabric-filled phenol formaldehyde (PF)	1400	8.0	50	0.7	7.5	–	–	–

EPFL Passé le seuil de plasticité, un polymère ductile va continuer, dans un essai de traction, à s'allonger. La contrainte d'écoulement n'augmentant pas fortement, voire diminuant, la déformation va avoir tendance à devenir inhomogène (pensez au critère de Considère). De ce fait, les polymères ductiles peuvent voir l'apparition d'une zone de déformation forte (neck region), qui traverse ensuite la section réduite de l'éprouvette.

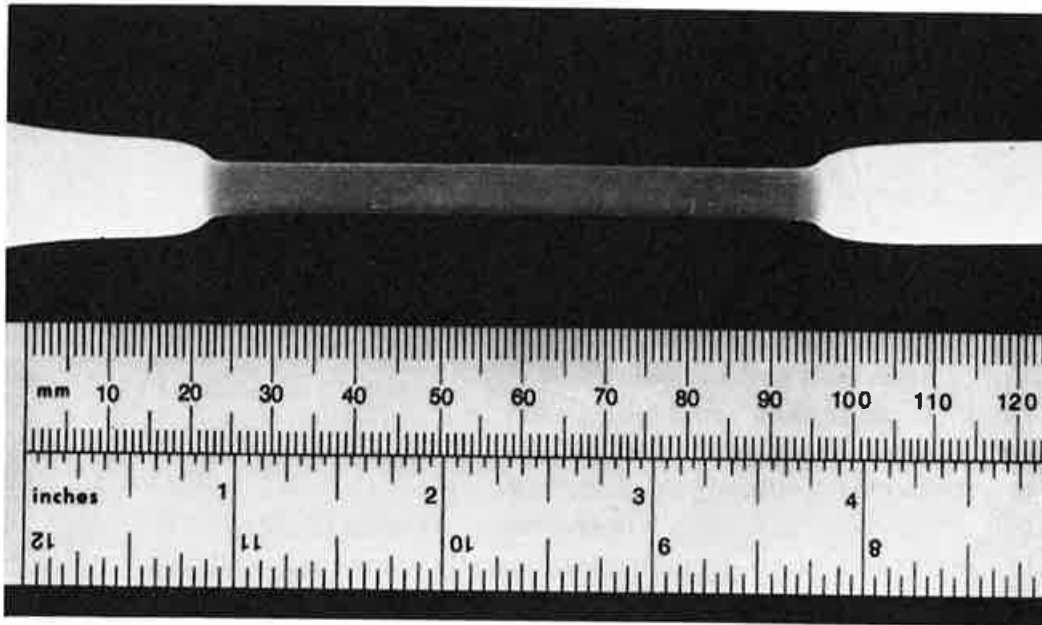


FIGURE 1.18 Cold drawing in polypropylene, which produces greater optical transparency in gage section as a result of enhanced molecular alignment.

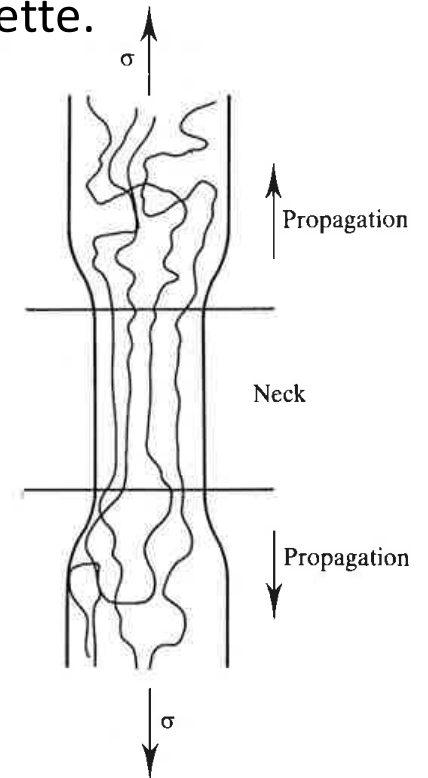


FIGURE 8.17

Schematic of molecular alignment during neck propagation of a homogeneously deforming glassy polymer. Extensive alignment takes place in the neck and this intrinsically strong region propagates up and down the gage length and converts the less deformed and aligned material into the neck morphology.

EPFL Alternativement, la déformation peut se concentrer dans des bandes de cisaillement (shear bands) micrométriques ou millimétriques, orientées à environ 45° de l'axe de traction, qui grandissent en nombre puis finissent par définir une bande traversante (orientée à $\tan^{-1}(\sqrt{2}) = 54.7^\circ$ de l'axe de traction de l'éprouvette), laquelle se propage à travers la section réduite de l'éprouvette de traction.

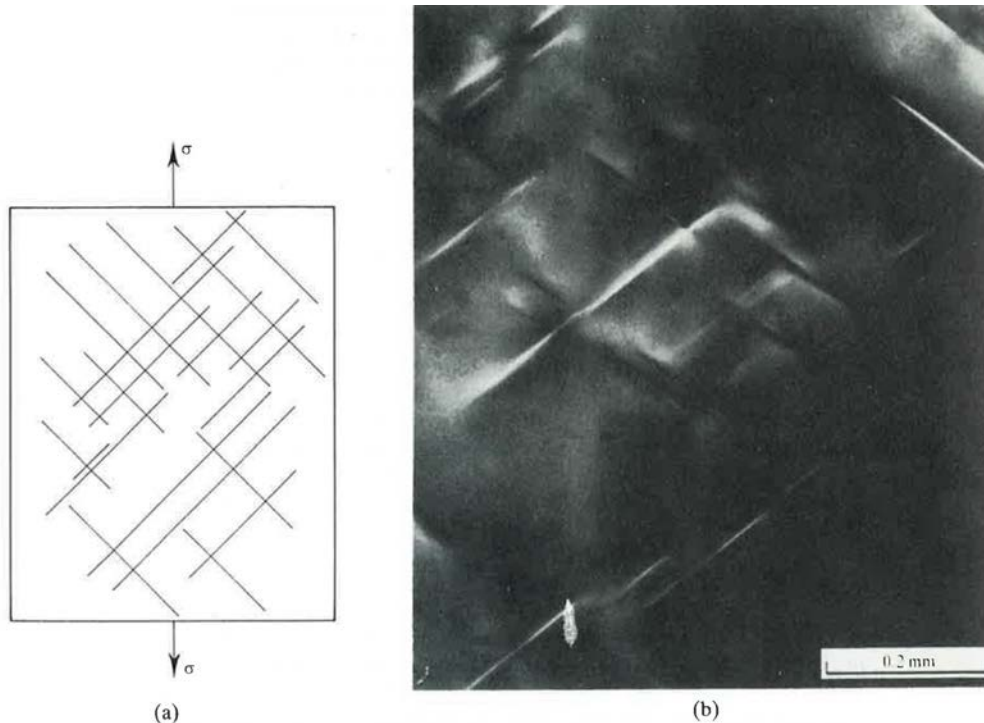


FIGURE 8.18 (a) Schematic of shear bands in an amorphous polymer. The bands are regions of localized, heterogeneous deformation. In a tension test they form on planes that are very close to those on which the maximum shear stress operates. (b) Shear bands in plastically extended poly(ethylene terephthalate). (From A. S. Argon, *Polymeric Materials*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1975, p. 411.)

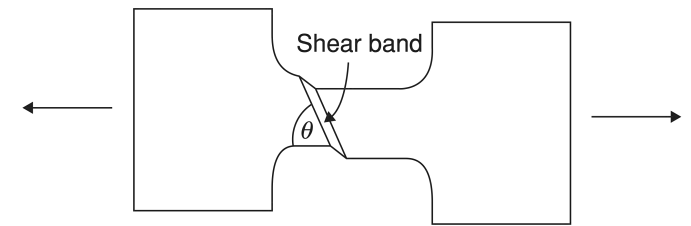


Figure 12.38 Schematic diagram of shear band in tensile specimen.

Sources: I.M. Ward & J. Sweeney, *Mechanical Properties of Polymers*, 3rd Ed., Wiley, 2013, T.H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*, Mc Graw-Hill, 1990

EPFL Une troisième possibilité est la formation de craquelures («crazes»)

Fig. 8.43 A series of crazes produced in a tensile specimen of polycarbonate. (Used with permission from R. P. Kambour, *Polymer*, 4 (1963) 143.)

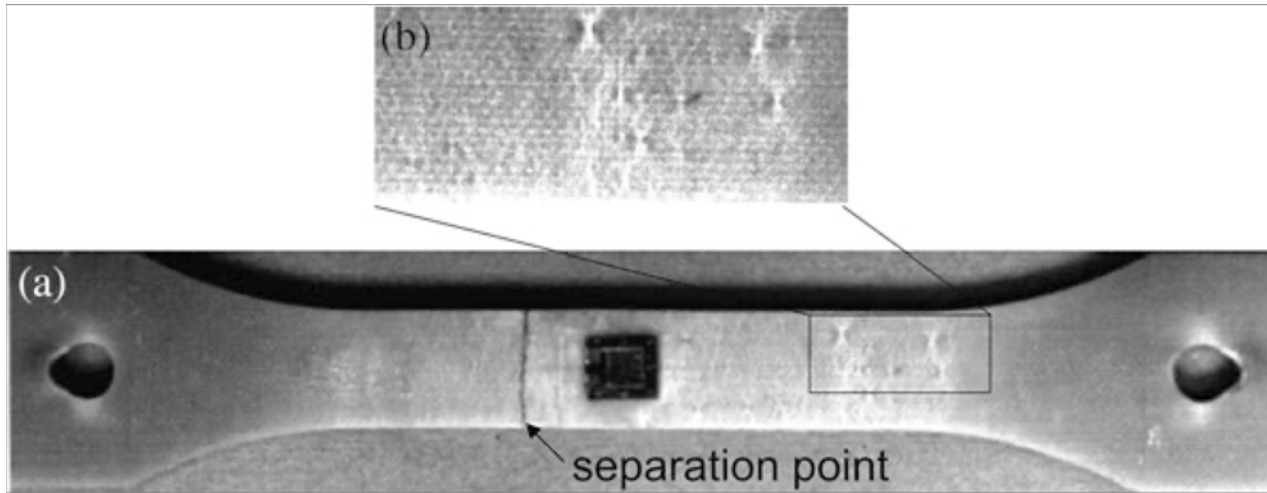
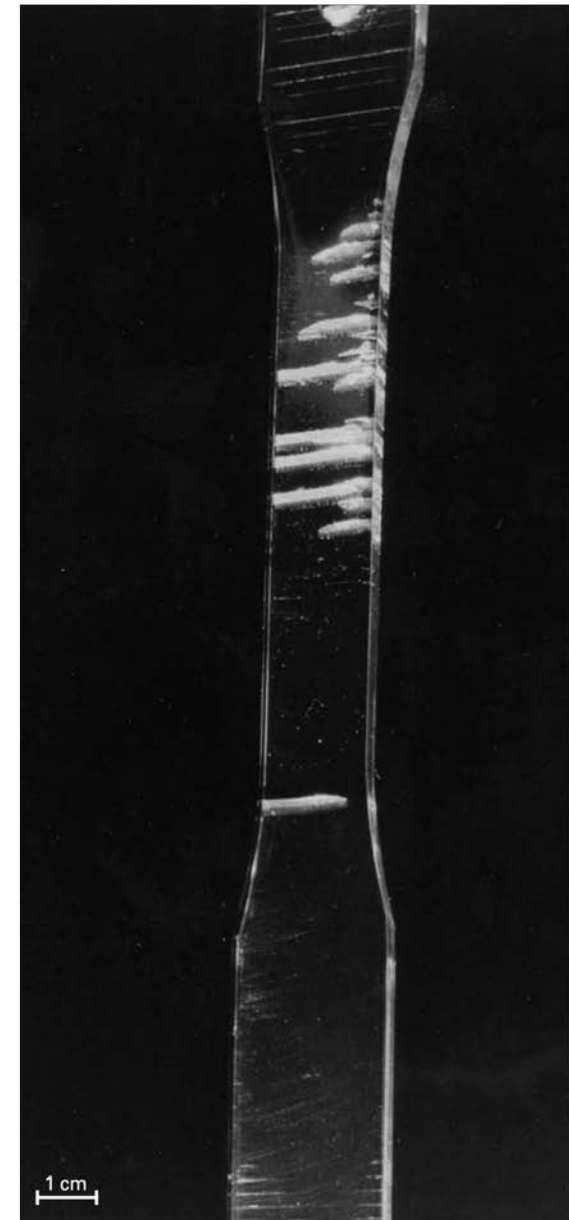


Fig. 11.5 Crazes (whitened regions) in a modified epoxy Metalbond 1113-2 (Renieri et al. 1976). (a) Failed tensile specimen. (b) Enlargement of a central crazed area

Sources: H.F. Brinson & L.C. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction*, 2nd Ed., Springer, 2015; M.A. Meyers and K.K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials* 2nd Ed., Cambridge University Press, 2009



EPFL Ces craquelures («crazes») ne sont pas vraiment des fissures mais plutôt des zones comprenant

- (i) des *vacuoles*, pores allongés (proches d'une microfissure) d'épaisseur micrométrique et représentant environ la moitié par volume de la craquelure;
- (ii) des microfibrilles («microfibrils»), bandes de macromolécules orientées et allongées traversant les bandes et leur conférant donc une résistance à la traction.

Elles sont orientées perpendiculairement à la contrainte de traction maximale au sein du polymère.



Figure 5.32 A transmission-electron micrograph of a thin section through a craze in polystyrene showing bridging fibres

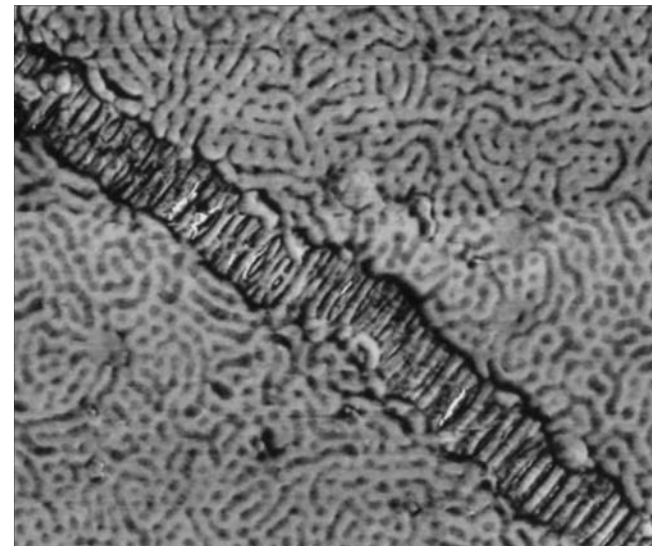
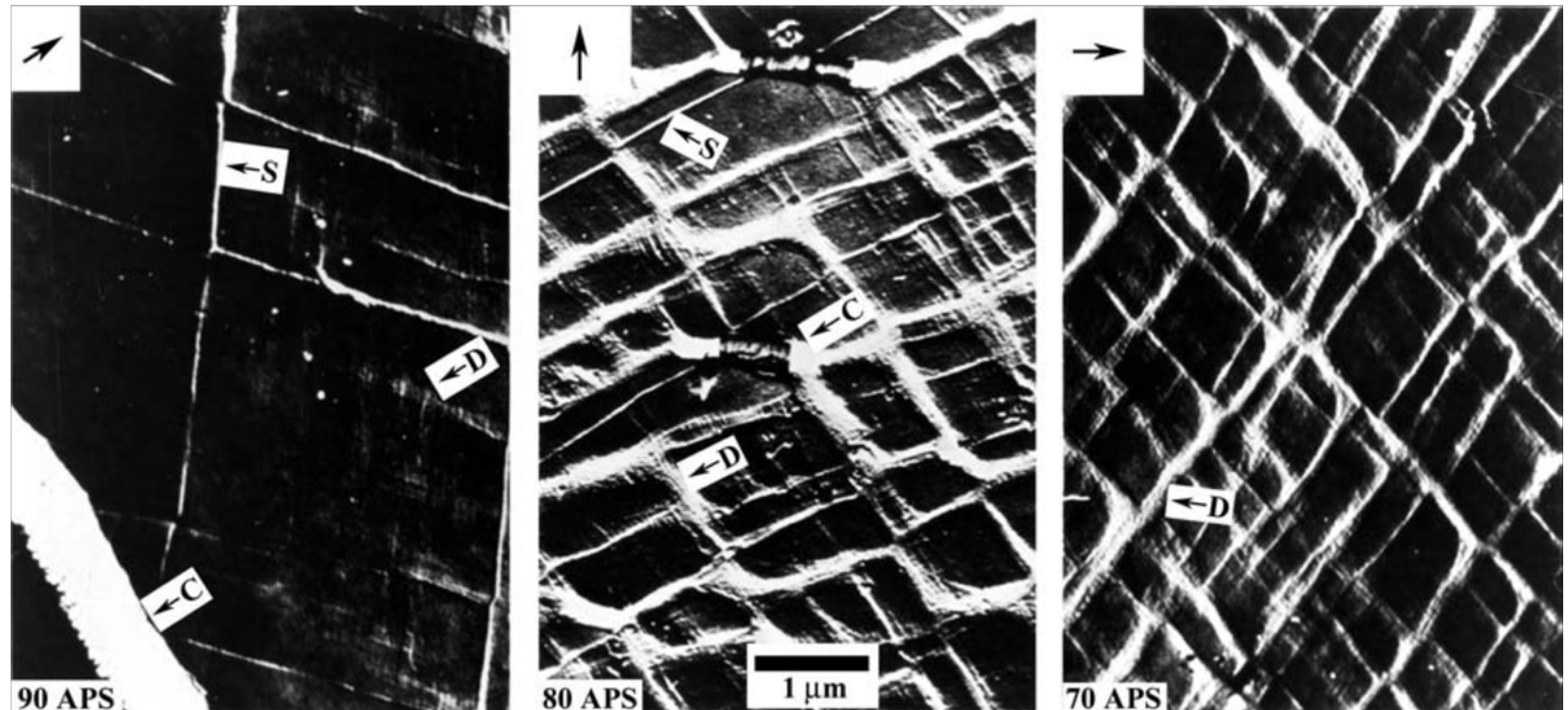


Fig. 8.45 An incipient craze in polymer; note extended polymer chains in craze; Atomic force microscope (AFM) picture. (Courtesy of J. E. Kramer.)

EPFL Dans un même polymère, les deux mécanismes, de déformation par cisaillement localisé ou par formation de craquelures, peuvent apparaître simultanément (leur formation est parallèle). Celui qui domine est le premier à apparaître.

Fig. 8.46 A transition between shear yielding and crazing in film blends of polypropylene oxide (PPO) and atactic polystyrene (APS) deformed 10% at room temperature (Used with permission from E. Baer, A. Hiltner, and H. D. Keith, *Science*, 235 (1987) 1015.). The APS weight percentages are shown in the lower left-hand corners. *C*, *D*, and *S* indicate crazing, diffuse shear, and sharp shear banding, respectively. The arrows indicate the direction of deformation.



EPFL Les mêmes craquelures traversées par de fibrilles se forment en tête de fissure, et servent à augmenter la ténacité des polymères car l'étirement des microfibrilles augmente nettement l'énergie requise pour séparer les deux flancs de la fissure.

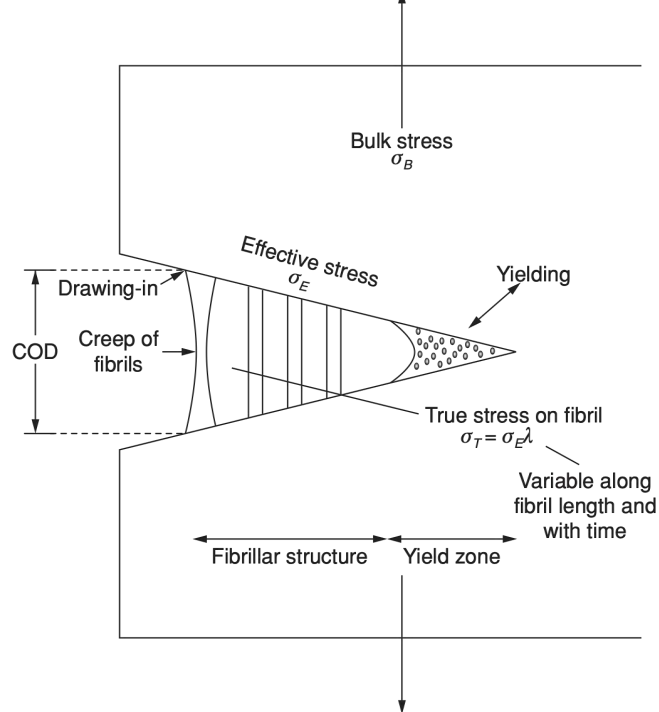


Figure 13.27 Schematic diagram showing model for craze growth and processes involved. (Reproduced from O'Connell, P.A., Bonner, M.J., Duckett, R.A. et al. (1995) The relationship between slow crack-propagation and tensile creep – behavior in polyethylene. *Polymer*, **36**, 2355. Copyright (1995) Elsevier Ltd.)



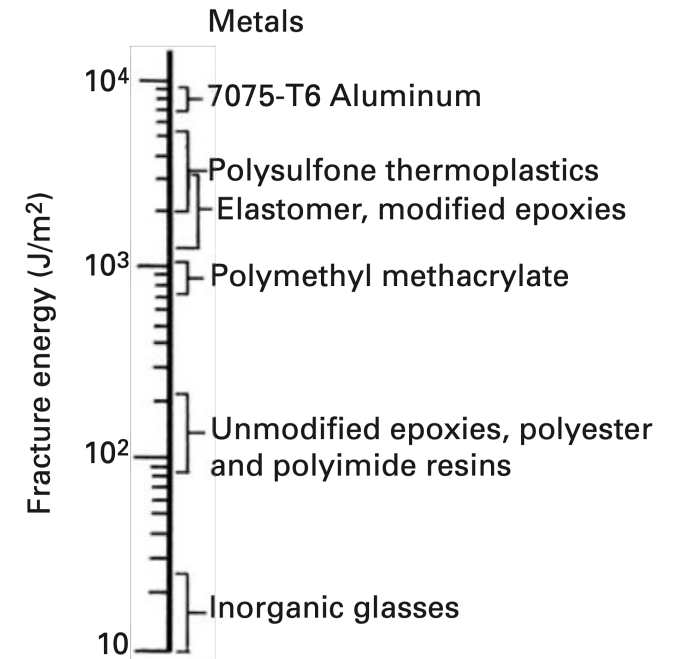
Fig. 11.6 Craze region at tip of plastic yield zone ahead of an edge crack in thin sheet of polycarbonate. (The white region along the crack and the long plastic zone is reflected light due to the oblique angle of exposure (out of the plane of the page))

EPFL Ceci fait que les polymères thermoplastiques peuvent avoir des énergies à rupture G (J/m^2) et, de là, des ténacités raisonnables - bien qu'inférieures à celles des métaux...

Table 8.6 | Plane-Strain Fracture Toughness (K_{Ic}) of Some Polymers in Air at 20 °C

Polymer	K_{Ic} ($\text{MPa m}^{1/2}$)
Epoxy, unsaturated polyester	0.6
Polycarbonate	2.2
Polystyrene	1.0
Polymethylmethacrylate (PMMA)	1.7
Polyethylene	
High-density	2.1
Medium-density	5.0
Nylon	2.8
Polyvinyl chloride (PVC)	2.5

Fig. 8.48 Fracture energy (G_{Ic}) of some common materials. (After R. Y. Ting, in *The Role of Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties of Composites* (New York: Plenum Press, 1983), p. 171.)



Source: M.A. Meyers and K.K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials* 2nd Ed., Cambridge University Press, 2009

EPFL ... et aussi pas nettement meilleures que celles des céramiques en terme de K_{Ic} , du fait de la bien plus faible valeur du module d'Young des polymères (pour rappel $K \propto (E \cdot G)^{1/2}$)

TABLE 8.2 FRACTURE TOUGHNESS OF SOME POLYMERS AND CERAMICS AT ROOM TEMPERATURE

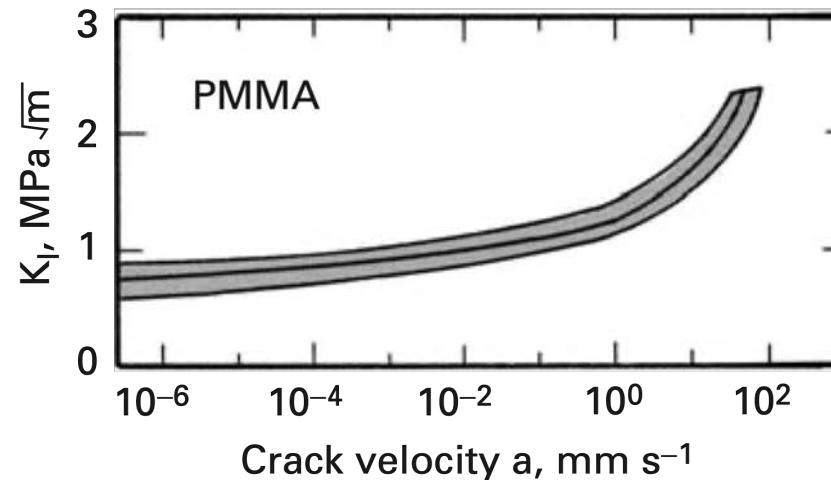
Material Polymers ¹	K_{Ic}		Material Ceramics ²	K_{Ic}	
	MPa \sqrt{m} (ksi \sqrt{in})			MPa \sqrt{m} (ksi \sqrt{in})	
ABS	3.0	(2.7)	Soda-lime glass	0.76	(0.69)
Acrylic	1.8	(1.6)	Magnesia, MgO	2.9	(2.6)
Epoxy	0.6	(0.55)	Alumina, Al ₂ O ₃	4.0	(3.6)
PC	2.2	(2.0)	Al ₂ O ₃ , 15% ZrO ₂	10	(9.1)
PET	5.0	(4.6)	Silicon carbide	3.7	(3.4)
Polyester	0.6	(0.55)	SiC		
PS	1.15	(1.05)	Silicon nitride	5.6	(5.1)
PVC	2.4	(2.2)	Si ₃ N ₄		
PVC	3.35	(3.05)	Dolomitic limestone	1.30	(1.18)
rubber mod.			Westerly granite	0.89	(0.81)
			Concrete	1.19	(1.08)

Notes: ^{1,2} See Tables 4.3 and 3.10, respectively, for additional properties of similar materials.

Sources: Data in [ASM 88] p. 739, [Karfakis 90], [Kelly 86] p. 376, [Shah 95] p. 176, and [Williams 87] p. 243.

EPFL Il faut aussi noter que le caractère dépendant du temps (**viscoélastique**) du comportement mécanique des polymères (thermoplastiques en particulier) fait qu'on peut avoir une variation **sensible** de la ténacité avec la vitesse de propagation de la fissure

Fig. 8.52 Variation of stress intensity factor with crack velocity in PMMA. (After W. Döll, *Advances in Polymer Science* (Berlin: Springer-Verlag, 1983), p. 119.)



EPFL Un facteur important est le degré de cristallinité: en général la formation de cristaux durcit et raidit les polymères pouvant cristalliser

TABLE 8.4
Tensile strength of polyethylene as affected by percentage crystallinity

Percentage crystallinity	Density (10^3 kg/m^3)	T.S. (MN/m^2)
65	0.920	13.8
75	0.935	17.2
85	0.950	27.6
87	0.960	31.0
95	0.965	37.9

Source: From H. V. Boening, *Polyolefins: Structure and Properties*, Elsevier Press, Lausanne, 1966, p. 57.

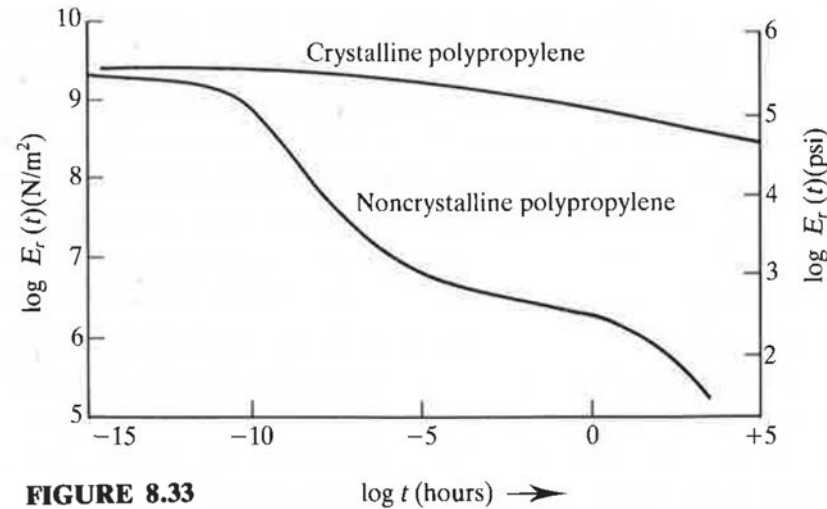


FIGURE 8.33

Relaxation modulus as a function of time at 25°C for crystalline and noncrystalline forms of polypropylene ($T_g = -18^\circ\text{C}$; $T_m = 176^\circ\text{C}$). Relaxation modulus is particularly sensitive to time for amorphous polymers at temperatures between T_g and T_m . The above data show, for example, that noncrystalline polypropylene will have a glasslike response to a rapidly applied load and a rubbery response to a slowly applied one. (From J. A. Faucher, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 81, 1959.)

EPFL Un autre facteur est la déformation préalable: puisqu'elle tend à aligner les macromolécules – et donc les liaisons covalentes au sein du matériau – la déformation peut mener à des améliorations notables de leurs propriétés - dans certaines directions

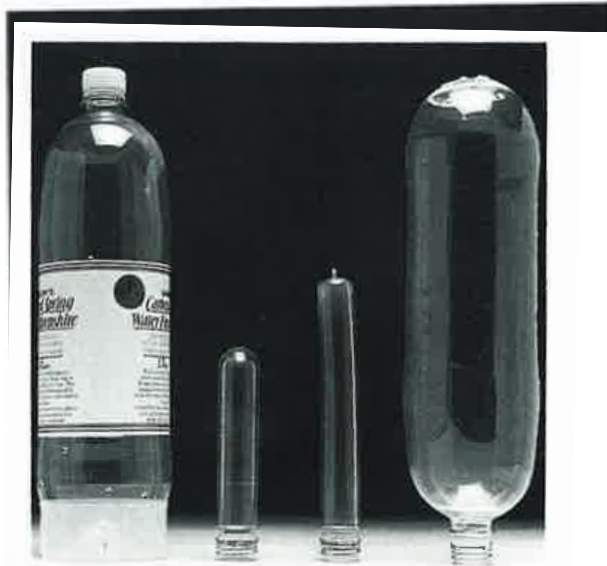


Figure 5.46 A complete 1.5-litre poly(ethylene terephthalate) bottle, with polyolefin base and cap; injection moulded preform; stretched preform; and blown bottle

preform; stretched preform; and blown bottle

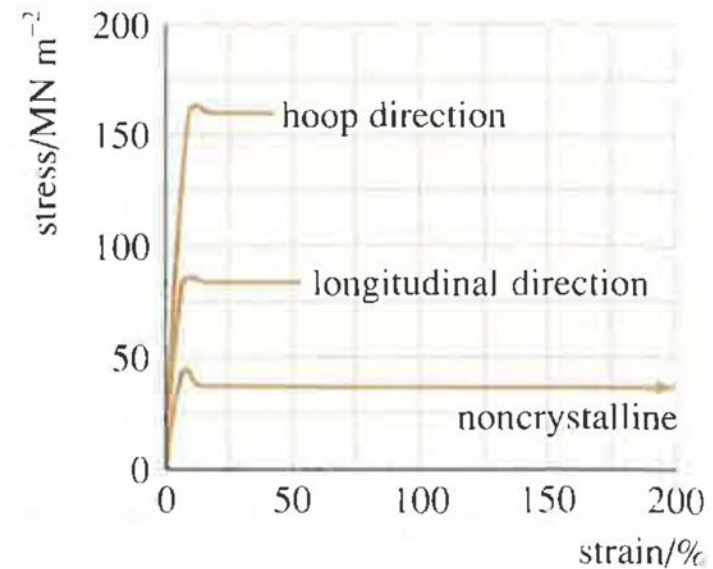


Figure 5.47 Stress–strain curves at 293 K for samples cut from the two principal directions in the poly(ethylene terephthalate) wall of the bottle compared with the stress–strain curve for the glassy preform

.. y compris pour les structures cristallines, car les cristaux aussi s'alignent selon le sens de la déformation, créant une anisotropie des propriétés puisque leur orientation n'est plus aléatoire

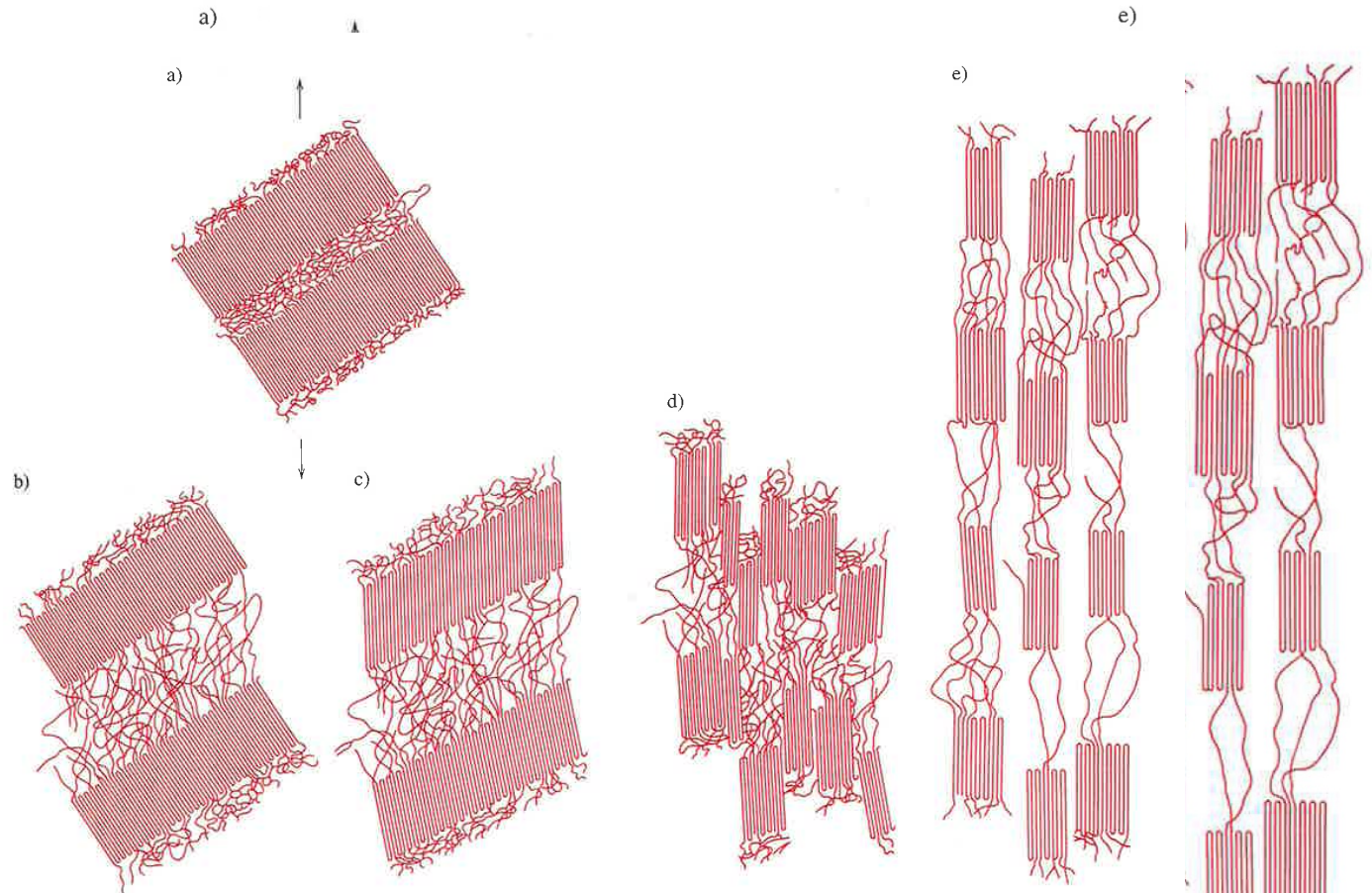


FIGURE 16.4 Étapes de la déformation d'un polymère semi-cristallin. a) Deux lamelles adjacentes à chaînes pliées et le matériau amorphe interlamellaire, avant la déformation. b) Allongement des chaînes de liaison amorphes au cours de la première étape de la déformation. c) Torsion des plis des chaînes lamellaires au cours de la deuxième étape. d) Séparation de segments cristallins en blocs au cours de la troisième étape. e) Alignement des segments en bloc et des chaînes de liaison sur l'axe de traction durant la dernière étape de la déformation.

Tiré de Jerold M. SCHULTZ, *Polymer Materials Science*, © 1974, p. 500-501. Reproduction autorisée par Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs (N.J.).

Tiré de Jerold M. SCHULTZ, *Polymer Materials Science*, © 1974, p. 500-501. Reproduction autorisée par Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs (N.J.).

Sources: W.D. Callister Jr., *Science et genie des matériaux*, 5e edition, Dunod, 2000; , H.F. Brinson & L.C. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An Introduction*, 2nd Ed., Springer, 2015.

EPFL Pour de très fortes déformations, les cristaux peuvent se réaligner voire se désagréger, pour former des structures très résistantes selon certaines directions – mais anisotropes

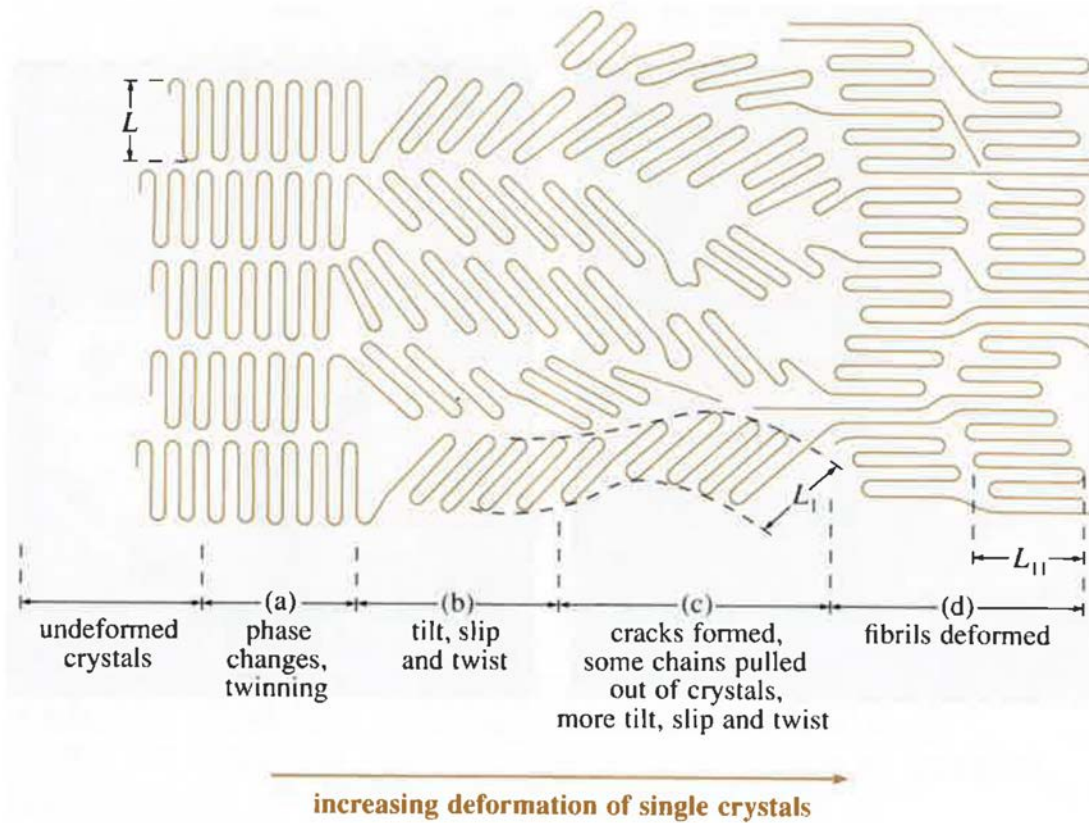


Figure 5.39 Deformation processes during cold drawing

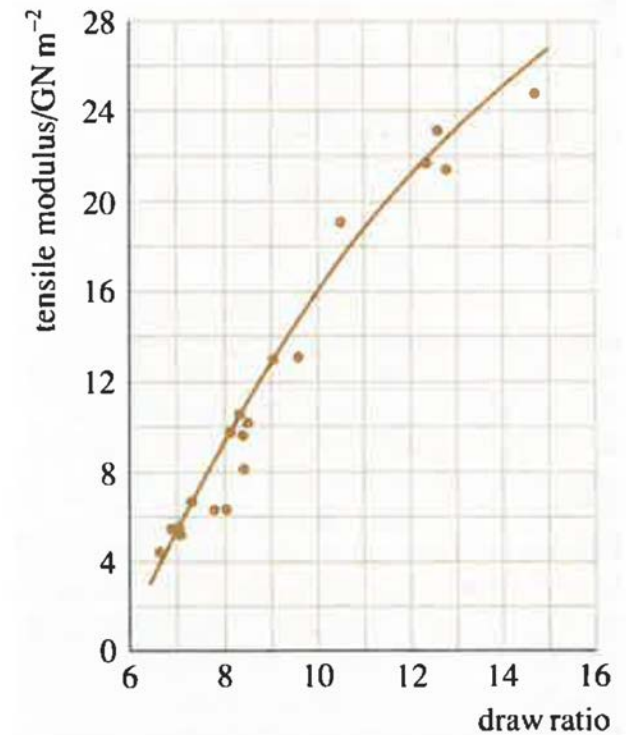


Figure 5.41 The tensile modulus of drawn monofilaments of high-density polyethylene plotted against draw ratio

L'alignement de macromolécules est en particulier utilisé pour produire des fibres polymères, allant des nombreuses fibres textiles aux fibres polymère à haute performance. Exemple: les fibres polyéthylène à masse moléculaire ultra haute (UHMWPE), cristallisés à presque 100%, produits par alignement des molécules pendant qu'elles sont à l'état de gel, et ayant des propriétés remarquables – mais (*seulement*) en traction selon la direction d'alignement des molécules.

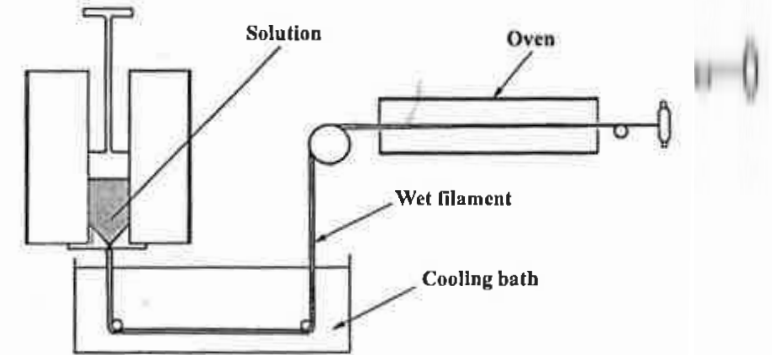


Fig. 2.27. Gel spinning process used to make high-modulus polyethylene fiber.

Table 2.5. Properties of polyethylene fibers*

Property	Spectra 900	Spectra 1000
Density (g cm ⁻³)	0.97	0.97
Diameter (μm)	38	27
Tensile Strength (GPa)	2.7	3.0
Tensile modulus (GPa)	119	175
Tensile strain to fracture (%)	3.5	2.7

* Manufacturer's data; indicative values.