

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR SAIDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Polycopié

Introduction aux matériaux polymères et composites

Présenté par :

Dr. Brahim GUEZZEN
Maitre de conférences B

Mars 2020

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR SAIDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Polycopié

Introduction aux matériaux polymères et composites

Présenté par :

Dr. Brahim GUEZZEN

Maitre de conférences B

Mars 2020

Avant-propos

Ce polycopié, est destiné en particulier aux étudiants de master génie des procédés des matériaux ainsi qu'aux étudiants qui désirent acquérir des notions de bases sur les matériaux polymériques. Il constitue une introduction à un traité général sur les matériaux polymères et composites aidant l'étudiant à comprendre et assimiler les notions déjà acquises dans le cours.

L'objectif principal est de présenter les principaux types de matériaux polymères, de maîtriser les processus d'élaboration de certains polymères à l'échelle industrielle en étudiant leurs propriétés. Ainsi, l'accent sera mis sur les composites à matrices, polymères, métalliques ou céramiques, avec des renforts fibreux ou particuliers.

Pour faciliter la lecture et illustrer les principes de base, chaque chapitre est illustré par des exemples avec des exercices d'applications repris à la fin de chaque chapitre.

Ce cours est présenté sous quatre principaux chapitres. Le chapitre I introduit les matériaux polymères d'une manière générale. Les méthodes de synthèse et les procédés d'élaboration des polymères sont étudiés dans le chapitre II. Le chapitre III regroupe leurs propriétés avec un accent particulier du comportement des matériaux sous contraintes mécaniques.

On termine par une généralité sur les matériaux composites, leurs principales classifications, et par l'étude du comportement élastique des composites.

Dr. Brahim GUEZZEN

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES POLYMERES

I.1 INTRODUCTION	2
I.2 MACROMOLECULES	2
I.2.1 Définitions	2
I.2.2 Dimensionnalité des macromolécules	3
I.3 POLYMERES; COPOLYMERES	3
I.3.1 Définitions	3
I.3.2 Désignation des polymères	4
a) Nomenclature officielle	4
b) Désignation selon le type de polymérisation	5
c) Désignation par sigles	5
I.4 MASSES MOLAIRES ET DEGRES DE POLYMERISATION MOYENS	6
I.4.1 Définitions	6
I.4.2 Degré de polymérisation moyen en nombre	6
I.4.3 Masse molaire moyenne en nombre	7
I.4.4 Indice de polymolécularité (I_p) ou polydispersité	7
I.5 STRUCTURE CONFIGURATIONNELLES	8
I.5.1 Tacticité	8
I.6 CLASSIFICATION DES POLYMERES	9
I.6.1 Polymères thermoplastiques ou les thermoplastes	9
I.6.2 Polymères thermodurcissables ou les thermodurcis	9
I.6.3 Les élastomères	9
I.7 EXERCICES D'APPLICATIONS	10

CHAPITRE II: ELABORATION DES POLYMERES

II.1 SYNTHÈSE DES POLYMERES	16
II.1.1 Réaction de polycondensation	16
II.1.2 Réaction de polyaddition	17
a) Polyaddition radicalaire	18
b) Polyaddition ionique	19
II.2 CONSIDERATION GENERALE SUR LES MONOMERES ET LES SOLVANTS	19
II.3 APPROCHE CINETIQUE (POLYMERISATION ANIONIQUE)	20
II.4 TECHNIQUES GENERAUX ET PROCÉDES DE FABRICATION	21
II.4.1 Matières premières et exigences relatives	21
II.4.2 Energie	21
II.4.3 Réaction chimique	22
II.4.4 Procédés de fabrication	23
a) Procédés en masse	23
b) Procédés en solution	23
c) Procédés en suspension	24

d) <i>Procédés en émulsion</i>	24
II.5 EXERCICES D'APPLICATIONS	25

CHAPITRE III: PROPRIETES DES POLYMERES

III.1 PROPRIETES THERMOMECHANIQUES DES POLYMERES	33
III.1.1 Notion de transition vitreuse	33
III.1.2 Facteurs influençant T_g	34
a) <i>Flexibilité de la chaîne principale</i>	34
b) <i>Influence de substituant</i>	34
c) <i>Influence de la polarité des groupes latéraux</i>	35
d) <i>Existence de liaisons hydrogène intermoléculaire</i>	35
e) <i>Influence de la tacticité</i>	36
f) <i>Influence de la masse molaire</i>	36
g) <i>Effet de la copolymérisation</i>	36
h) <i>Réticulation</i>	37
III.2 PROPRIETES MECANIQUES GENERALES DES POLYMERES	37
III.2.1 Résistance des matériaux	37
III.2.1.1 Essai de traction (Module d'Young)	37
III.2.2 Facteurs influençant la résistance mécanique des polymères	41
a) <i>Cohésion dans les polymères</i>	41
b) <i>Influence de la température</i>	42
c) <i>Modification des propriétés mécaniques des polymères</i>	43
III. 3 EXERCICES D'APPLICATIONS	43

CHAPITRE IV: GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES

IV.1 INTRODUCTION	48
IV.2 CONSTITUANTS DES MATERIAUX COMPOSITES	49
IV.2.1 Renforts	50
IV.2.2 Matrice	50
IV.2.3 Charges & additifs	50
IV.3 CLASSIFICATION DES MATERIAUX COMPOSITES	50
IV.3.1 Classification suivant la forme des constituants	50
a) <i>Composite à fibre</i>	50
b) <i>Composites à particules</i>	52
IV.3.2 Classification suivant la nature des constituants	52
IV.4 ARCHITECTURE DES MATERIAUX COMPOSITES	53
IV.4.1 Stratifiés	53
IV.4.2 Sandwichs	53
IV.5 FRACTIONS VOLUMIQUES ET MASSIQUES	54
IV.5.1 Fractions volumiques	54
IV.5.2 Fractions massiques	55
IV.5.3 Relation entre fractions massiques et volumiques	55
IV.6 COMPORTEMENT ELASTIQUE	56
IV.7 EXERCICES D'APPLICATIONS	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	64

LISTE DES ABREVIATIONS

- M_0 : masse molaire de monomère
- M_i : masse molaire des macromolécules de l'espèce i
- $\bar{M}_n$: masse molaire moyenne en nombre
- $\bar{M}_w$: masse molaire moyenne en masse
- N_i : nombre de moles de macromolécules de l'espèce i
- $\overline{DP}_n$: degré de polymérisation moyen en nombre
- $\overline{DP}_w$: degré de polymérisation moyen en masse
- x : fraction molaire
- w : fraction massique
- I_p : indice de polymolécularité (dispersité)
- P : conversion
- t : temps
- T : température
- k_p : constante de vitesse de propagation
- X_c : taux de cristallinité
- T_g : température de transition vitreuse
- T_f : température de fusion
- σ : contrainte nominale
- ε : déformation nominale
- E : module d'Young
- R_e : limite d'élasticité
- $R_{e0,2}$: La limite conventionnelle d'élasticité
- R_m : résistance à la rupture
- A_s : coefficient de striction
- V_f : fraction volumique de fibres
- V_m : fraction volumique de matrice
- W_f : fractions massiques de fibres
- W_m : fractions massiques de matrice

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux ont de tout temps défini le niveau de développement de notre civilisation. Les premiers pas de l'humanité ont ainsi été marqués par l'Age de la Pierre, du Bronze et du Fer. Actuellement, ils jouent un rôle déterminant dans toutes les mutations technologiques.

Les matériaux polymérisés, ou macromolécules, sont présents dans notre quotidien. On peut même dire qu'ils créent celui-ci: notre vie serait très différente en leur absence; emballages divers (bouteilles, sacs, feuilles plastiques...), tissus, informatique, isolation électrique, peintures, transports, etc...

Les polymères sont synthétisés à base de monomères qui sont des molécules réactives de faible masse molaire qui, par polymérisation ou par polycondensation, forment des structures macromoléculaires. Les chaînes obtenues par la répétition de ces monomères vont avoir des tailles et des masses molaires très importantes, typiquement supérieures à 10000 g.mol^{-1} , masse à partir de laquelle les polymères vont donner un matériau au sens mécanique du terme. Comme nous venons de le voir aux chapitres I et II, celles-ci sont linéaires, ramifiées ou pontées, et elles donnent naissance à divers types de matériaux de synthèse: thermoplastiques amorphes ou semi-cristallins, élastomères, etc., qui sont les supports matériels indispensables à un grand nombre de technologies modernes.

Dans le chapitre III, nous étudierons le comportement mécanique en traction des matériaux. Dans ce contexte, les matériaux sont sollicités par des charges ou des forces provoquant des déformations. Il est important de connaître le comportement à la déformation des matériaux. Les propriétés mécaniques les plus importantes sont la rigidité (module d'élasticité), la limite d'élasticité et la ductilité mesurées par l'essai de traction.

La technologie moderne a besoin de matériaux qui allient à la fois rigidité, résistance mécanique et une grande légèreté. Un matériau simple ne permet pas de combiner ces caractéristiques physiques, et pour atteindre cet objectif il faut nécessairement utiliser un matériau composite. Dans ce domaine, les matériaux composites à base de fibres jouent un rôle de plus en plus important dans les techniques avancées. Le dernier chapitre sera limité exclusivement à une étude élémentaire de ce type de composite en mettant l'accent sur l'étude de leur comportement élastique.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES POLYMERES

I.1 INTRODUCTION

Les matériaux organiques, polymères, constituent l'une des trois grandes classes des matériaux avec les matériaux métalliques et les céramiques et verres. Ils sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent. Les matériaux polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de notre vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances d'origine naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels.

L'industrie des plastiques conçoit, fabrique (plasturgie) et commercialise des matériaux polymères utilisés pour de nombreux usages (ex : emballage, construction, électronique, industrie aérospatiale, transport, agriculture, jouets, gadgets, sans oublier les microplastiques dans certains dentifrices et cosmétiques. La production mondiale de matières plastiques a atteint un niveau record de 359 millions de tonnes en 2018, soit l'équivalent de 11,38 tonnes par seconde ! La Chine est le plus grand producteur de plastique dans le monde, et concentre plus d'un tiers de la production mondiale (avec 108 millions de tonnes annuelles), suivie par les États-Unis. L'Europe les suit de près, avec 20%. Par contre, dans la totalité de l'Afrique et le Moyen Orient, on ne produit "que" 7%, et 5% en Amérique Latine.

Ce chapitre a pour objet une présentation des principes généraux sur les polymères.

I.2 MACROMOLECULES

I.2.1 Définitions

Une macromolécule est une molécule de masse molaire élevée. Elle est constituée par la répétition en grand nombre d'un ou plusieurs groupes d'atomes, appelés *unité de répétition* (ou *motifs*). Ces unités de répétition dérivent de molécules de faible masse molaire, appelées *monomères*, qui s'enchaînent pour constituer la macromolécule. On distingue :

- les macromolécules naturelles (exemples : cellulose, protéines, caoutchouc naturel...),

- les macromolécules artificielles ayant subi une ou plusieurs modifications chimiques,
- les macromolécules synthétiques qui n'existent pas dans la nature et sont fabriquées par l'homme.

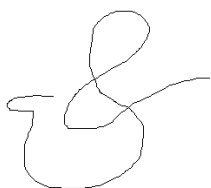
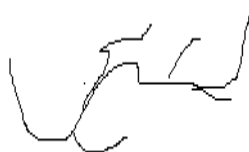
Tableau I.1 Exemples des macromolécules et leurs unités de répétition

Monomère	Macromolécule	Unité de répétition (motif)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}_2]_n\text{---}$	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$
$\text{CH}_2=\text{CH---CH}_3$	$\text{---}[\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}]_n\text{---}$	$\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---}$
$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	$\text{---}[\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{benzene ring}}{\text{CH}}]_n\text{---}$	$\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{benzene ring}}{\text{CH}}\text{---}$

I.2.2 Dimensionnalité des macromolécules

Les motifs des macromolécules peuvent être arrangés suivant des enchainements différents :

- *Monodimensionnels*:
 - *Linéaire* : le trajet de chaîne dans l'espace est une courbe.
 - *Ramifiée* : il existe des ramifications ou des chaînes latérales, de faible longueur par rapport à celle de la chaîne principale.

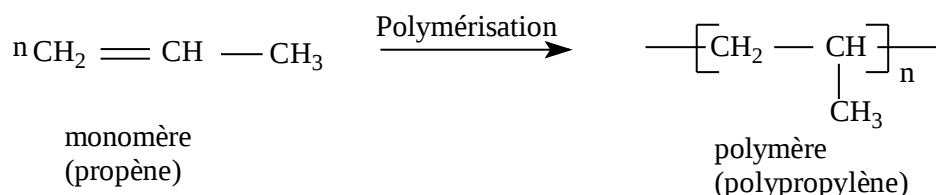
*linéaire**ramifiée*

- *Tridimensionnels* : les chaînes macromolécules sont reliées entre elles pour former une structure en réseau.

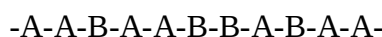
I.3 POLYMERES ; COPOLYMERES

I.3.1 Définitions

- Un polymère est un ensemble de macromolécules issues de l'assemblage covalent des motifs unitaires. Toute réaction qui conduit à un polymère par enchaînement de motifs est appelée réaction de *polymérisation*.



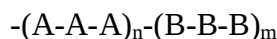
- Un *oligomère* est une molécule constituée d'un petit nombre d'unité de répétition (moins de 30).
- Un *homopolymère* est un polymère composé de macromolécules préparé à partir d'un seul motif monomère.
- Un *copolymère* est un polymère composé de macromolécules obtenu par réaction entre deux monomères différents au moins. Cela donne une très grande variété de structures:
 - le *copolymère statistique* : les séquences A et B sont au hasard (aléatoire).



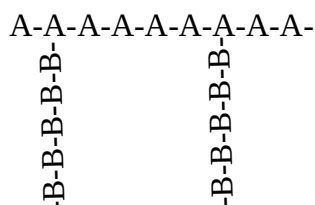
-le *copolymère alterné* : alternance entre les séquences A et B.



-le *copolymère à blocs* : comporte des séquences plus ou moins longues de A et B.



-le *copolymère greffé* : fixation latérale de blocs B sur une chaîne principale formée de chaînons A ou l'inverse.



- L'*unité monomère* correspond au groupe d'atomes qui se lie à la chaîne en croissance. Une macromolécule possède une unité monomère unique :
 - Dans le cas d'un homopolymère, l'unité monomère est l'unité de répétition ;
 - Dans le cas d'un copolymère, l'unité monomère est un groupe d'atomes correspondant à une moyenne tenant compte deux ou plusieurs monomères et de leur fraction molaire dans le polymère.

Exemple : la masse molaire de l'unité monomère (M_0) d'un copolymère éthylène acétate de vinyle (composé de 60% d'éthylène et 40% d'acétate de vinyle), contenant donc les deux

unités de répétition $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (de masse molaire 28 g.mol^{-1}) et $-\text{CH}_2-\text{CHOAc}-$ (de masse molaire 86 g.mol^{-1}) est : $M_0 = 0,6 \cdot 28 + 0,4 \cdot 86 = 51,2 \text{ g.mol}^{-1}$.

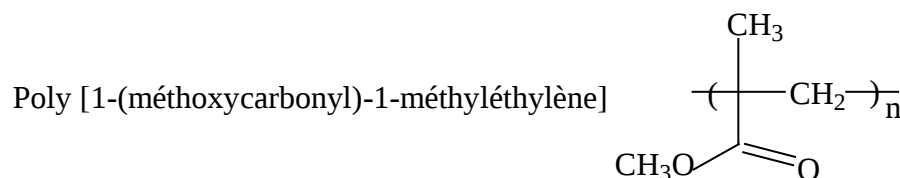
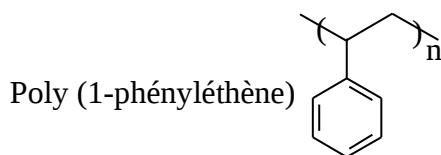
I.3.2 Désignation des polymères

Il existe trois façons de procéder, qui sont couramment utilisées.

a) Nomenclature officielle

Elle consiste à désigner l'unité monomère selon les règles en vigueur pour la chimie organique, et après mise en parenthèses, à faire précéder ce nom du préfixe « poly ».

Par exemple :

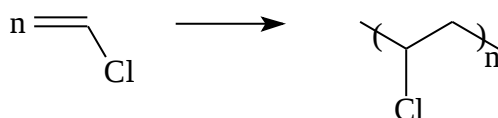


b) Désignation selon le type de polymérisation

Elle est plus utilisée et se réfère à la méthode mise en œuvre pour obtenir le polymère.

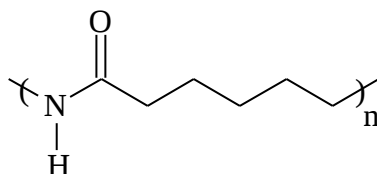
Par exemple :

Le poly (chlorure de vinyle) résulte de la polymérisation du chlorure de vinyle.



Remarque

Un même polymère peut avoir plusieurs noms s'il existe plusieurs méthodes pour le synthétiser. Par exemple le polymère ci-dessous, peut s'appeler soit polycaprolactame obtenu par polymérisation en chaîne du caprolactam ou poly (ϵ -capramide) obtenu par polycondensation sur lui-même de l'acide- ϵ -aminocaproïque.



c) Désignation par sigles

Cette méthode est fréquemment utilisée par exemple :

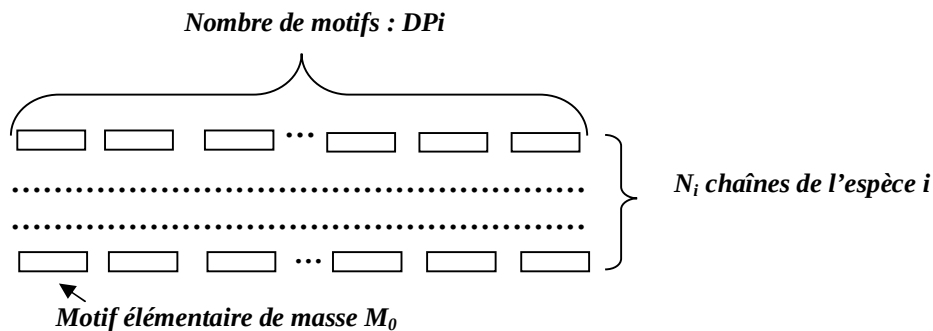
PVC	pour le poly (chlorure de vinyle),
PS	pour le polystyrène

I.4 MASSES MOLAIRES ET DEGRES DE POLYMERISATION MOYENS

I.4.1 Définitions

Les macromolécules d'un polymère ne possédant pas toutes le même nombre d'unité monomère. Il faut donc considérer non pas une masse molaire unique, mais une distribution de masse molaire. L'échantillon polymère généralement sera caractérisé par des grandeurs moyennes. Soit un échantillon de polymère constitué de i espèces de macromolécules; chacune est caractérisée par :

- le degré de polymérisation DP_i , c'est-à-dire le nombre de motifs dans la macromolécule,
- la masse moléculaire $M_i = M_0 DP_i$ (I.1)
(M_0 : masse du motif élémentaire),
- le nombre N_i de macromolécules i .



On définit aussi les paramètres suivants:

- nombre de macromolécules dans l'échantillon : $N = \sum_i^\infty N_i$ (I.2)

- fraction en nombre des macromolécules de masse M_i : $x_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$ (I.3)

- masse des macromolécules de masse molaire M_i : $m_i = N_i M_i$ (I.4)

- masse totale des macromolécules de l'échantillon : $m = \sum m_i = \sum N_i M_i$ (I.5)

- fraction en masse des macromolécules de masse m_i : $w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{m_i}{m}$ (I.6)

I.4.2 Degré de polymérisation moyen en nombre

C'est le nombre moyen d'unités monomère par macromolécule.

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre d'unités monomère}}{\text{nombre de macromolécules}}$$

Soit :

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum N_i DP_i}{\sum N_i} \quad (I.7)$$

I.4.3 Masse molaire moyenne en nombre

C'est la masse totale de l'échantillon rapporté au nombre de moles de macromolécules.

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masse totale}}{\text{nombre de macromolécules}} = \frac{m}{N} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (I.8)$$

Soit encore :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i DP_i M_0}{\sum N_i} = M_0 \frac{\sum N_i DP_i}{\sum N_i} = M_0 \overline{DP}_n \quad (I.9)$$

Le degré de polymérisation moyen en nombre et la masse molaire moyenne en nombre peuvent s'exprimer aussi en fonction des fractions molaires :

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum N_i DP_i}{\sum N_i} = \sum x_i DP_i \quad (I.10)$$

$$\overline{M}_n = M_0 \overline{DP}_n = \sum M_0 x_i DP_i = \sum x_i M_i \quad (I.11)$$

De même, le degré de polymérisation moyen en masse et la masse molaire moyenne en masse peuvent aussi s'exprimer en fonction des fractions massiques :

$$\overline{DP}_w = \sum w_i DP_i \quad \text{et} \quad \overline{M}_w = \sum w_i M_i \quad (I.12)$$

I.4.4 Indice de polymolécularité (I_p) ou polydispersité

Il traduit l'hétérogénéité de la longueur des chaînes polymères. Il indique aussi la largeur de la distribution des masses. La distribution des masses molaires autour de la masse molaire moyenne constitue la polymolécularité ou polydispersité de l'échantillon polymère. Par définition :

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (I.13)$$

$I_p = 1$: polymère isomoléculaire (masse unique)

$I_p > 1$: polymère polymoléculaire (distribution des masses)

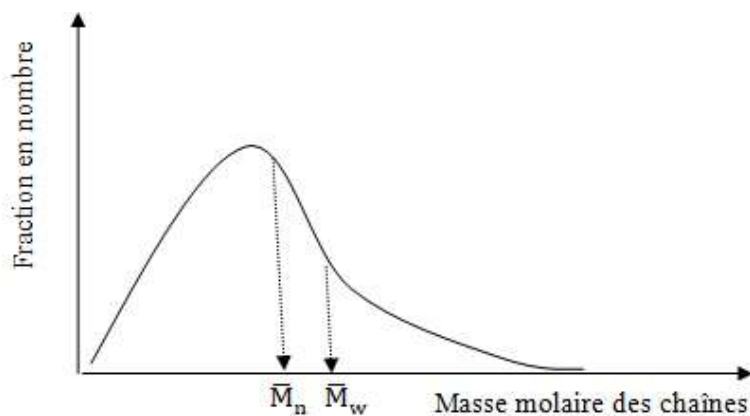
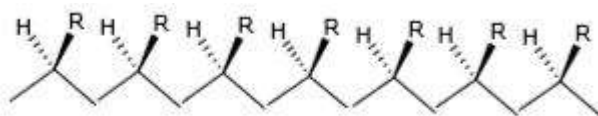


Figure I.1 Exemple de courbes de distribution

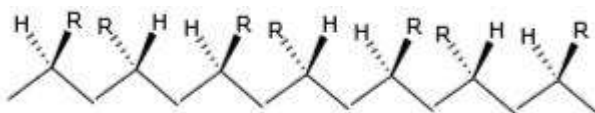
I.5 STRUCTURE CONFIGURATIONNELLES

I.5.1 Tacticité

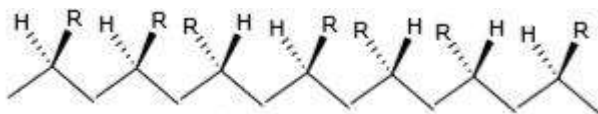
C'est l'existence d'une régularité configurationnelle relative des unités monomères successives dans une chaîne macromoléculaire. De point de vue stéréoisomérique, le motif $-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ va avoir plusieurs formes :



Polymère isotactique (1)



Polymère syndiotactique (2)



Polymère atactique (3)

Le cas 1 est un isomère *isotactique* et le cas 2 est le cas *syndiotactique*. Dans la plupart des réactions de polymérisation il n'y a pas de contrôle stérique (distribution au hasard), le polymère formé est dit *atactique* (aucun ordre dans le polymère). La stéréorégularité de la chaîne augmente les possibilités de cristallisation du polymère et améliore son comportement thermique.

L'existence de zones cristallines dans un polymère est non seulement liée à l'organisation de la chaîne, mais elle dépend aussi de la présence d'interactions moléculaires

fortes assurant une bonne cohésion entre les chaînes. La proportion de phase cristalline est donnée/ par le taux de cristallinité (X_c).

$$X_c = \frac{\text{masse de phase cristalline}}{\text{masse totale de polymère}}$$

I.6 CLASSIFICATION DES POLYMERES

On peut distinguer trois grandes classes de polymères : *thermoplastiques*, *thermodurcissables* et *élastomères*. Cette classification se base sur la structure moléculaire et sur leur comportement vis-à-vis de la chaleur lors de leur utilisation (voir Figure I.2).

I.6.1 Polymères thermoplastiques ou les thermoplastes

Ils se ramollissent sous l'effet de la chaleur, puis durcissent à nouveau une fois refroidis. Les polymères de ce type de polymère ont de longues chaînes, qui sont reliées par des liaisons faibles. Ces polymères gardent toujours et d'une façon réversible leur thermoplasticité initiale.

Exemples : Le polyéthylène (PE), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polychlorure de vinyle (PVC)...

I.6.2 Polymères thermodurcissables ou les thermodurcis

On les appelle thermodurcissables, car une fois leur forme acquise, elle ne peut pas être modifiée. Ils ne ramollissent jamais une fois moulés. Les molécules de ces polymères consistent en de longues chaînes reliées par un grand nombre de liaisons fortes.

Exemples : Résine phénolformaldéhyde (Bakélite), polyester, Epoxyde...

I.6.3 Les élastomères

Obtenus à partir de polymères linéaires ayant des liaisons secondaires extrêmement faibles, on peut les considérer comme des liquides très visqueux.

Exemple : Les caoutchoucs

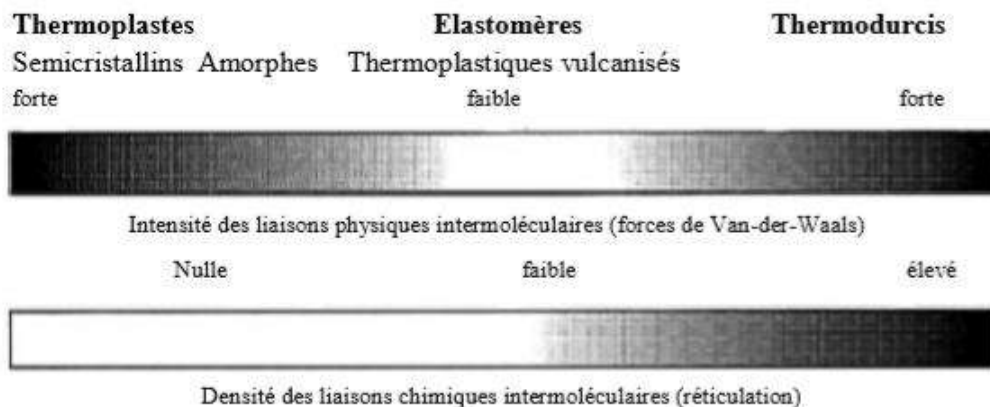


Figure 1.2 Classification du comportement mécanique des polymères selon leur structure.

I.7 EXERCICES D'APPLICATIONS

Exercice N°1

On considère un échantillon polymère (théorique) constitué de cinq familles de macromolécules de degré de polymérisation DP_i dont le tableau ci-dessous donne la répartition.

1. Tracer l'histogramme de la distribution en considérant le pourcentage en nombre de chaque famille.
2. Calculer la valeur de $\overline{DP}_n$ et $\overline{DP}_w$ de cet échantillon, sachant que la masse molaire de l'unité monomère est 50 g. mol^{-1} .

Tableau 1.2 : Répartition des macromolécules

Famille	1	2	3	4	5
DP_i	100	150	200	250	300
N_i moles	1	2,5	4,5	1,5	0,5

Exercice N°2

On considère un échantillon de 100 g d'un monomère que l'on polymérise totalement sans élimination d'aucune molécule. On suppose que la masse molaire moyenne en nombre du polymère obtenu est égale à $80000 \text{ g. mol}^{-1}$. La masse molaire de l'unité monomère est 53 g. mol^{-1} .

1. Calculer le nombre de moles de macromolécules.
2. Calculer le degré de polymérisation moyen en nombre.
3. La dispersité est égale à 1,5. Calculer le degré de polymérisation moyen et la masse molaire moyenne en masse.

Exercice N°3

On dispose de deux polymères supposés monodisperses de masses molaires respectives 10000 g.mol^{-1} et 50000 g.mol^{-1} .

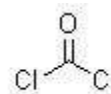
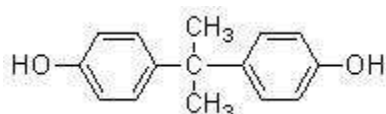
On veut formuler 1Kg d'un mélange de masse molaire moyenne en masse 20000 g.mol^{-1} .
Calculer la composition de ce mélange et déterminer la dispersité.

Exercice N°4

Le casque est un élément de sécurité indispensable lorsqu'on se déplace en motocycle. Il est constitué de divers matériaux plastiques qu'on se propose d'étudier ici. La structure du casque est donnée ci-dessous:



1. La calotte externe ou la coque du casque est réalisée par injection d'un polymère obtenu par réaction entre le phosgène et le bisphénol A. Les formules semi-développées sont données ci-dessous:



- Ecrire la formule générale du polymère obtenu, en faisant apparaître l'unité de répétition.
- A quelle grande famille appartient ce polymère ?
- Quel est le type de réaction mis en jeu ?
- Calculer la masse molaire M

2. On soumet un échantillon de ce polymère à une précipitation fractionnée. Cette technique consiste à séparer le polymère en différentes fractions de masses molaires différentes en utilisant leur différence de solubilité dans un mélange de solvants. Les fractions supposées isomoléculaires obtenues sont au nombre de cinq. On donne la fraction massique et la masse molaire de chaque fraction dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.3 : fraction massique et la masse molaire de chaque fraction

N° de la fraction	1	2	3	4	5
Fraction en masse	0,11	0,22	0,31	0,24	0,12
Masse molaire (g.mol^{-1})	53000	29000	18000	7500	3000

- Calculer la masse molaire moyenne en masse $\bar{M}_w$ de ce polymère.

-Il est indiqué que la masse molaire moyenne en nombre de ce polymère est $\bar{M}_n = 10130$. Etes-vous d'accord avec cette valeur ?

3. En dessous de la coque se trouve le calotin. Il est constitué de polystyrène expansé (PSE) qui est un matériau léger qui amortit bien les chocs. On compare deux échantillons A et B de polystyrène, de masse de 10 g chacun. L'échantillon A occupe un volume de $9,5 \text{ cm}^3$ et l'échantillon B un volume de 250 cm^3 . Quel échantillon est de polystyrène expansé ? Justifier.

Corrigé de l'exercice N°1

1. Le nombre total de moles de macromolécules est 10. On en déduit le pourcentage en nombre (fraction molaire x_i) de chaque famille, ce qui permet de tracer l'histogramme de la distribution (% en nombre = $f(\text{DP}_i \text{ ou } M_i)$).

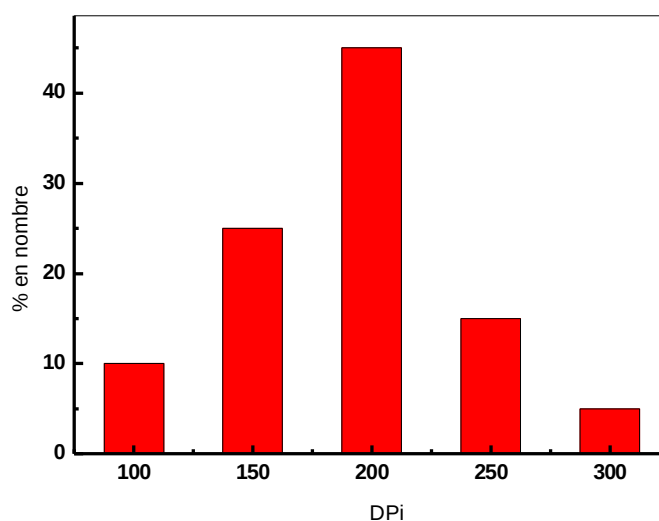


Figure I.3 Histogramme de la distribution

$$2. \overline{DP}_n = \frac{\sum N_i DP_i}{\sum N_i} = \frac{1 \times 100 + 2,5 \times 150 + 4,5 \times 200 + 1,5 \times 250 + 0,5 \times 300}{10} = 190$$

$$\overline{DP}_w = \sum w_i DP_i, \text{ avec } w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

Sachant que la masse molaire de l'unité monomère est 50 g.mol^{-1} , la masse molaire de chaque famille : $M_i = M_0 DP_i = 50 DP_i$.

On en déduit la masse m_i de chaque famille : $m_i = N_i M_i$, la masse totale m de l'échantillon, puis les fractions massiques w_i .

Tableau I.4 Résultats des différents paramètres des macromolécules

Famille	1	2	3	4	5
DP_i	100	150	200	250	300
N_i (mol)	1	2,5	4,5	1,5	0,5
x_i	0,1	0,25	0,45	0,15	0,05
M_i (g.mol^{-1})	5000	7500	10000	12500	15000
m_i (g)	5000	18750	45000	18750	7500
w_i	0,053	0,197	0,474	0,197	0,079

$$\overline{DP}_w = \sum w_i DP_i = 0,053 \times 100 + 0,197 \times 150 + 0,474 \times 200 + 0,197 \times 250 + 0,079 \times 300 = 202,6$$

Corrigé de l'exercice N°2

- On polymérise totalement le monomère sans élimination d'aucunes molécules, on récupère 100 g de polymère de masse moyenne en nombre $\overline{M}_n = 80000 \text{ g.mol}^{-1}$. Le nombre de moles de macromolécules est égal à $100/80000 = 1,25 \cdot 10^{-3}$.

$$2. \bar{M}_n = M_0 \overline{DP}_n \Rightarrow \overline{DP}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0} = \frac{80000}{53} = 1509,43 \approx 1510$$

$$3. \text{ On a } I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n}$$

$$\bar{M}_w = \bar{M}_n I_p = 80000 \times 1,5 = 120000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et}$$

$$\overline{DP}_w = \overline{DP}_n I_p = 1510 \times 1,5 = 2265$$

Corrigé de l'exercice N°3

Connaissant la masse molaire moyenne en masse à obtenir, on peut calculer les deux fractions massiques :

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= w_1 \cdot M_1 + w_2 \cdot M_2 = w_1 \cdot M_1 + (1 - w_1) \cdot M_2 \\ &= w_1 \cdot (M_1 - M_2) + M_2 = 20000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$w_1 = \frac{50000 - 20000}{50000 - 10000} = 0,75, \text{ soit } w_2 = 0,25$$

Pour obtenir un kilogramme, il faudra donc mélanger 750g du premier polymère et 250g du second.

En calculant la masse molaire moyenne en nombre, connaissant les fractions molaires. Le nombre de moles sera respectivement $n_1 = 750/10^4 = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mole et $n_2 = 250/5 \cdot 10^4 = 5 \cdot 10^{-3}$ mole, d'où les fractions molaires $x_1 = 0,9375$ et $x_2 = 0,0635$.

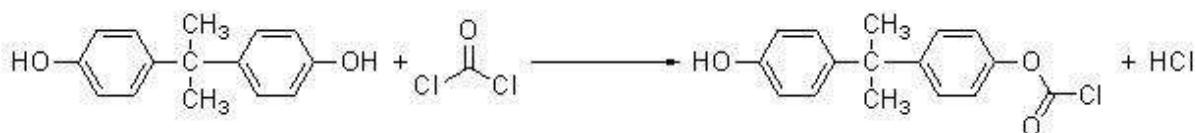
$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = 0,9375 \times 10^4 + 0,0635 \times 5 \cdot 10^4 = 12550 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$I_p = \frac{20000}{12555} = 1,59$$

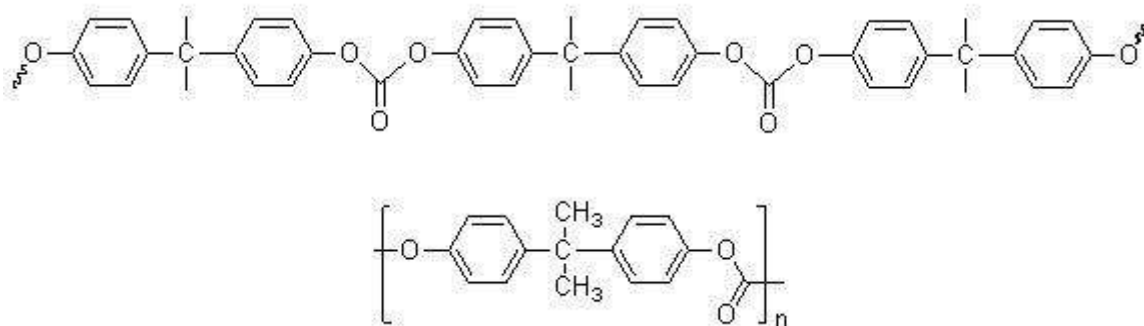
Corrigé de l'exercice N°4

1.

Il s'agit d'une réaction de polycondensation conduisant à un polycarbonate avec dégagement de HCl.



La structure générale de la chaîne, ainsi que celle de l'unité de répétition sont représentées ci-dessous. La masse molaire M_{UR} de l'unité de répétition est $254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



2.

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 0,11.53 + 0,22.29 + 0,31.18 + 0,24.7,5 + 0,12.3).10^3 = 19950 \text{ g.mol}^{-1}$$

On calcule le nombre de moles Ni dans chaque population pour 1 g d'échantillon :

$N_i = w_i/M_i$. On en déduit une masse molaire moyenne en nombre, $\bar{M}_n = 10113 \text{ g.mol}^{-1}$.

3.

La masse volumique de l'échantillon A est égale à $10/9,5 = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$, alors que celle de l'échantillon B vaut $10/250 = 0,04 \text{ g.cm}^{-3}$. L'échantillon B est du PSE.

CHPITRE II : ELABORATION DES POLYMERES

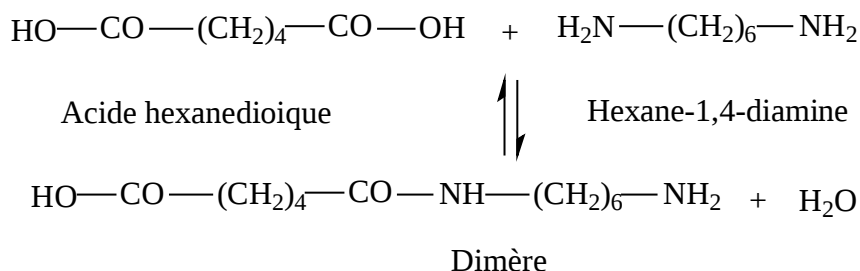
II.1 SYNTHÈSE DES POLYMERES

Il ya deux types principaux de réactions permettant de synthétiser des polymères : la *polycondensation (mécanisme par étapes)* et la *polyaddition (mécanisme en chaîne)*.

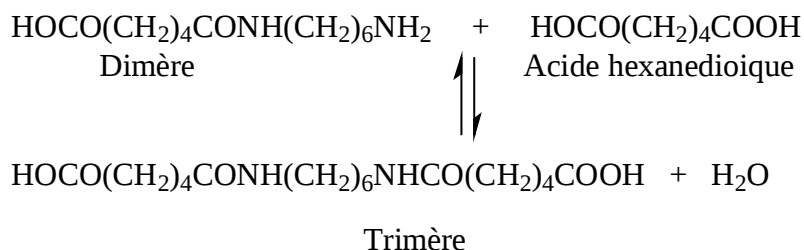
II.1.1 Réaction de polycondensation

Les réactions de polycondensation consistent en l'union de molécules polyfonctionnelles (qui portent plusieurs fonctions chimiques: acide, alcool, amine, etc.) par les réactions chimiques habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydrification, etc. Ces réactions peuvent se faire avec ou sans élimination de petites molécules.

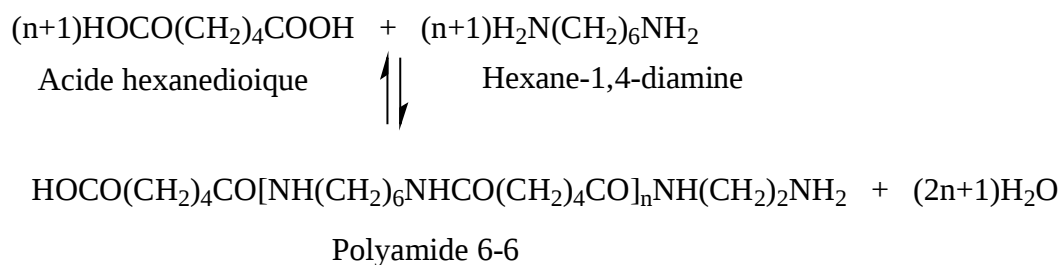
Exemple : Préparation de polyamide à partir de diamines et de diacides avec élimination de molécules d'eau selon le schéma réactionnel suivant:



Le dimère réagit avec une molécule de diacide pour former une molécule de trimère:



En fin de réaction, il se forme un polycondensat de masse molaire élevée qui comporte de 50 à 100 unités structurales. L'équation globale de la réaction de polycondensation s'écrit:

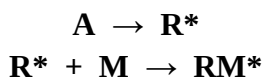


II.1.2 Réaction de polyaddition

Les réactions de polyaddition nécessitent la création de centres actifs ne préexistant pas dans le monomère. Ceux-ci peuvent être créés soit in situ sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements α , β , γ , neutrons), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorçante R^* possédant un centre actif. Ainsi, la réaction de polymérisation se déroule en trois phases (étapes):

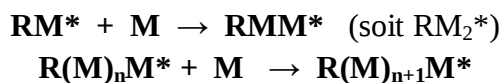
➤ La phase d'amorçage (initiation)

Un centre actif R^* , généré par un amorceur A ou bien par apport d'énergie au système, active une molécule monomère M en transférant le centre actif sur l'unité monomère ainsi formée (cette étape est assez lente) :



➤ La phase de propagation (croissance)

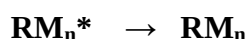
Par additions successives de monomères à la molécule activée, la macromolécule se forme :



Il en résulte une difficulté à contrôler la réaction (peut conduire à un régime cinétique explosif).

➤ La phase de terminaison (interruption)

L'interruption de la croissance de la chaîne peut se produire par destruction du centre actif par une réaction de combinaison :



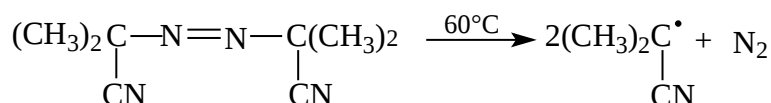
Le centre actif peut aussi être enlevé de la chaîne par transfert à une autre molécule.

Selon la nature d'activation, l'étape d'initiation peut se faire suivant un *mécanisme radicalaire* (le plus important sur le plan industriel) ou *mécanisme ionique* (soit cationique ou anionique).

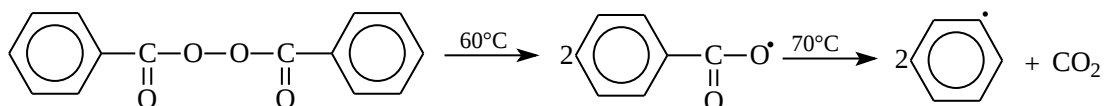
a) Polyaddition radicalaire

On met en œuvre $R^\bullet$ qui est un radical libre réactive obtenu par scission homolytique d'une liaison covalente. Les composés instables (les peroxydes, les azoïques...) peuvent sous l'action de la température ou de rayonnement générer des radicaux libres.

Exemple :



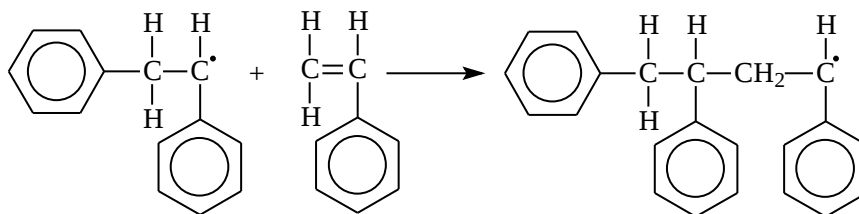
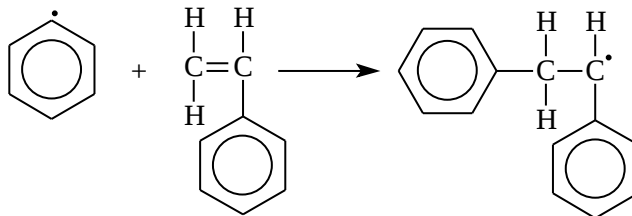
(L'azobisisobutyronitrile (AIBN))



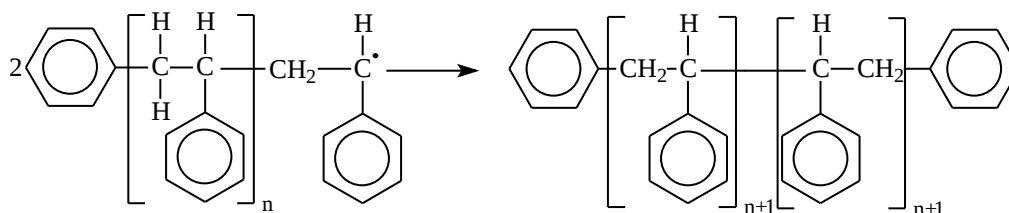
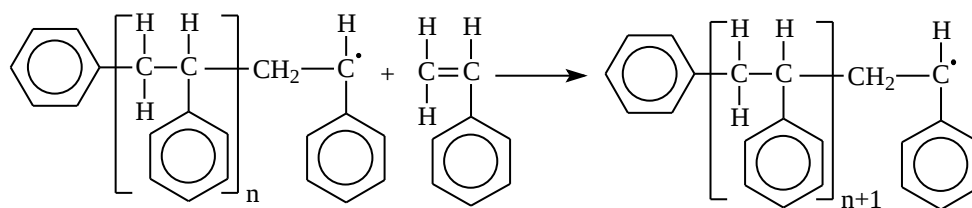
(Peroxyde de benzoyle)



Le polystyrène est produit par une réaction de polymérisation radicalaire :



/



Macro radical

Polymère inactif

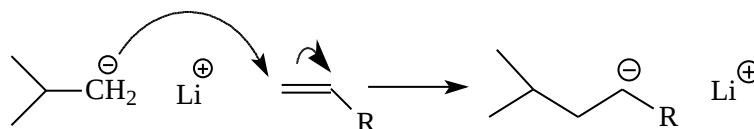


b) Polyaddition ionique

La croissance de la macromolécule se fait à partir d'espèces réactives telles que des carbocations ou des carbanions.

Comme amorceurs on peut citer BF_3 , TiCl_4 , HClO_4 pour la polyaddition cationique et les amidures (NH_2^-), les bases, les organométalliques pour la polyaddition anionique. Les amorceurs organométalliques réagissent directement sur le monomère.

Le s-butyllitium (s-BuLi) en est l'exemple le plus connu :



La réactivité de l'amorceur dépend fortement de ses substituants et de l'aptitude du solvant à dissocier les paires d'ions en ions libres.

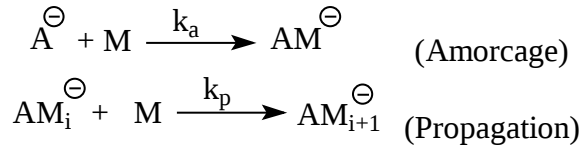
Pour un même solvant, plus l'anion sera stable, moins grande sera sa réactivité.

II.2 CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES MONOMERES ET LES SOLVANTS

- Les substituants des oléfines doivent être de préférence électro-attracteurs afin de diminuer la densité électronique sur la double liaison et de stabiliser l'anion qui sera formé après attaque du centre actif sur le monomère.

- Pour éviter la neutralisation des centres actifs, les monomères ne doivent pas présenter un hydrogène mobile.
- Les solvants doivent être aprotiques pour ne conduire à aucune désactivation, ni transfert.

II.3 APPROCHE CINETIQUE (POLYMERISATION ANIONIQUE)



L'amorçage doit être complet en temps et en quantité. Dans ce cas l'amorceur se transforme en anion monomère : $[\text{A}] = [\text{M}]$.

Deux centres actifs ne peuvent réagir l'un sur l'autre. Si le centre actif n'est pas détruit par désactivation ou transfert, il y aura autant de chaînes en croissance que de centres actifs introduits.

On a :

$$\overline{\text{DP}}_n = \frac{\text{nombre d'unités monomère}}{\text{nombre de macromolécules}}$$

Puisque un centre actif va créer une macromolécule, on peut écrire :

$$\overline{\text{DP}}_n = \frac{\text{nombre de molécule de monomère polymérisées}}{\text{nombre de centres actifs introduits}}$$

$$\overline{\text{DP}}_n = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]_t}{[\text{centres actifs}]} = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]_t}{[\text{A}]_0} = \frac{[\text{M}]_0}{[\text{A}]_0} \cdot P_M \quad (\text{II.1})$$

Avec P_M la conversion en monomère :

$$P_M = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]_t}{[\text{M}]_0} \quad (\text{II.2})$$

$[\text{M}]_0$: la concentration initiale en monomère,

$[\text{M}]_t$: la concentration résiduelle en monomère au temps t .

Toutes les chaînes en croissance peuvent réagir chacune avec une molécule de monomère, donc la vitesse de polymérisation sera la somme de toutes les réactions de propagation individuelles :

$$\frac{-d[M]_t}{dt} = \sum_i k_p [M]_t [M_i^-]_t \quad (II.3)$$

$$\frac{-d[M]_t}{dt} = k_p [M]_t \sum_i [M_i^-]_t \quad (II.4)$$

On considère que *l'amorçage est instantané* (en début de la réaction, tous les centres actifs amorcent chacun une chaîne polymère en même temps).

$$\sum_i [M_i^-]_t = [M_i^-] = [A] \quad (II.5)$$

$$\frac{-d[M]_t}{dt} = k_p [M]_t [A] = K[M]_t \quad \text{avec: } K = k_p [A] \quad (II.6)$$

Où, K : constante globale de vitesse de polymérisation,

k_p : constante de propagation de vitesse de polymérisation,

La vitesse de réaction est alors du 1^{er} ordre par rapport au monomère :

$$[M]_t = [M]_0 \exp(-Kt) \quad (II.7)$$

- **Notion de polymérisation vivante**

Si la durée de vie d'un centre actif est infinie, la polymérisation est de type *vivant*. Dans ce cas le centre actif n'est pas détruit par désactivation ou transfert et l'addition d'une nouvelle quantité de monomère dans le milieu réactionnel pourra relancer les réactions de propagation.

II.4 TECHNIQUES GENERALES ET PROCEDES DE FABRICATION

La fabrication de polymères respecte le procédé indiqué à la Figure II.1.

II.4.1 Matières premières et exigences relatives

Le procédé actuel de fabrication de polymères nécessite des matières premières extrêmement pures et cela en raison de la nature même de ce procédé. Il est nécessaire d'éliminer toutes traces d'impureté des containers de stockage, l'oxygène, les produits de décomposition ou les stabilisants ajoutés pour le transport (une pureté de 99,9999 %, comme cela est le cas pour le polytétrafluoroéthylène). Des substances inertes, telles que l'azote ou les gaz non-réactifs, sont de temps en temps autorisées jusqu'à un certain niveau de ppm.

Les unités de purification, telles que les unités de distillation, d'extraction ou de cristallisation fractionnée, font en général partie intégrante du processus d'approvisionnement en monomère.

II.4.2 Energie

L'énergie est indispensable à la fabrication de polymères même dans le cas de systèmes de polymérisation avec un procédé exothermique. Il est nécessaire aussi de prendre en considération le transfert d'énergie entre les différents sites industriels.

II.4.3 Réaction chimique

La fabrication industrielle des polymères nécessite de suivre trois étapes : la préparation, la réaction et la séparation des produits.

- c) **La préparation** : l'étape de préparation peut avoir recours à l'homogénéisation, à l'émulsionnement ou au mélange des gaz et des liquides. Ces opérations peuvent avoir lieu avant que les substances ne soient introduites dans le réacteur.
- d) **L'étape de réaction réelle** : peut consister en une étape de polymérisation, de polycondensation ou de polyaddition, qui sont fondamentalement de différentes natures.
- e) **Séparation** : cette étape consiste à obtenir un polymère d'une certaine pureté et d'un certain état. Habituellement, le procédé fait appel à des opérations unitaires thermiques et mécaniques. Les monomères séparés, peuvent être directement recyclés dans le procédé, renvoyés dans l'unité de monomère pour être traités avant la purification.

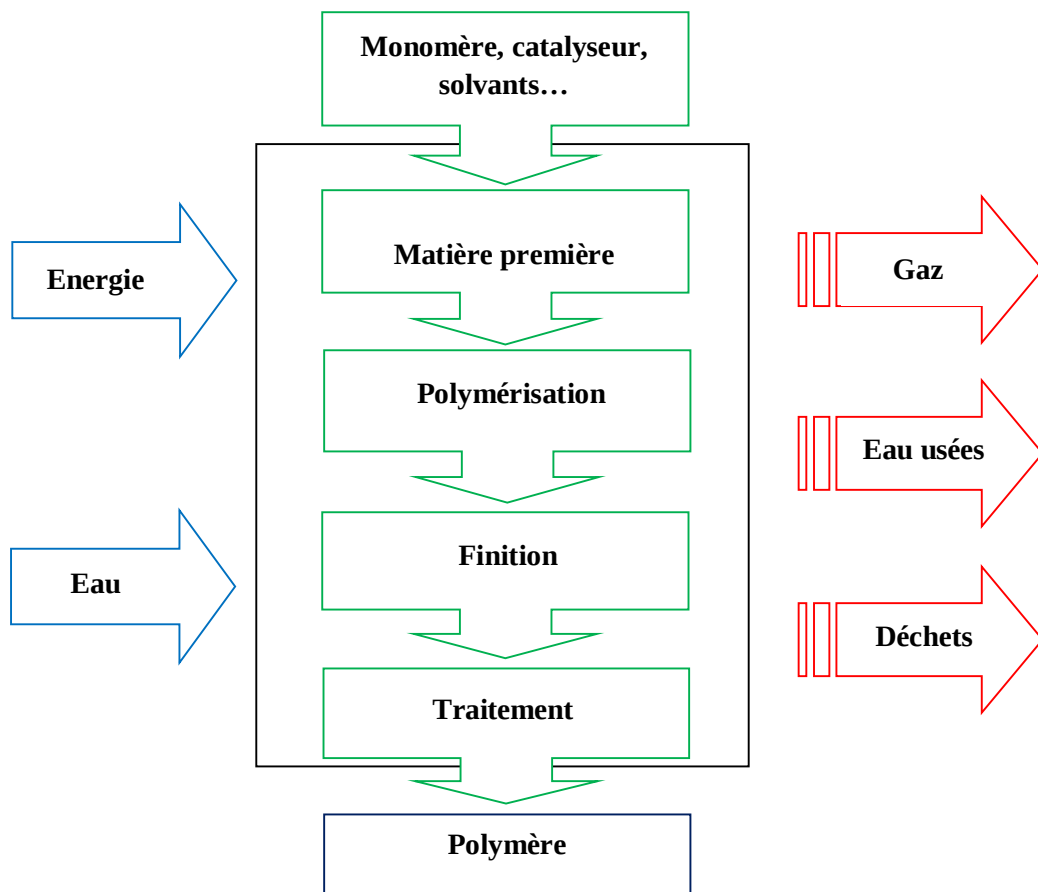


Figure II.1 Procédé général de fabrication

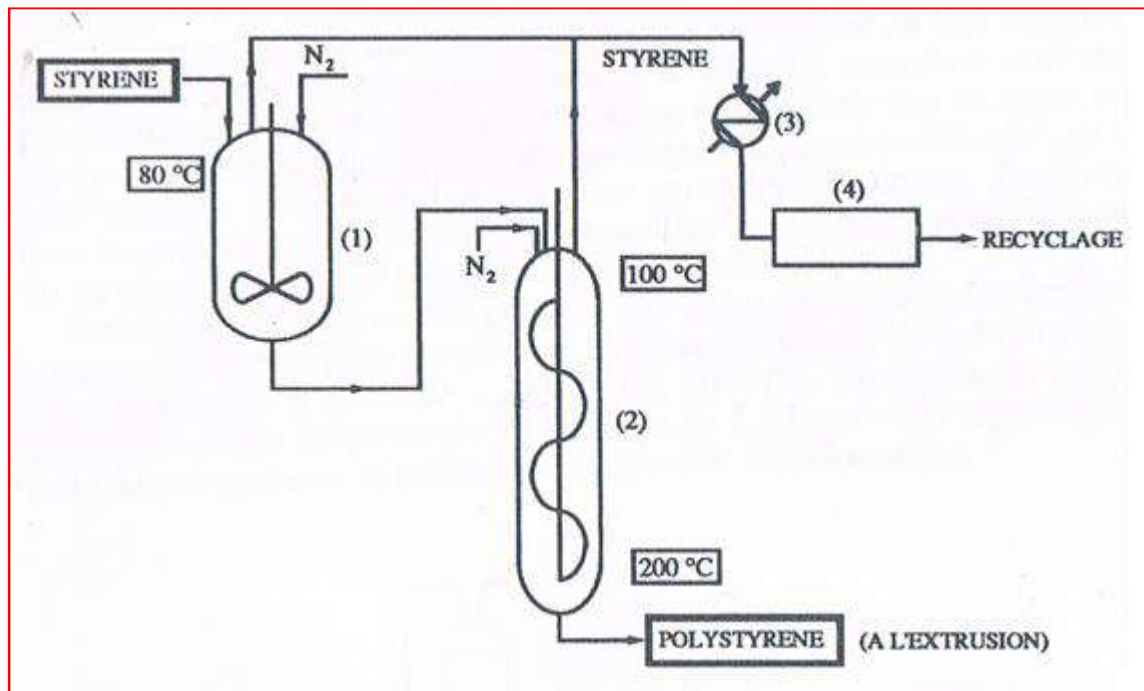
II.4.4 Procédés de fabrication

La synthèse industrielle des polymères est effectuée selon quatre méthodes principales: polymérisation en masse, en solution, en suspension et en émulsion.

a) Procédés en masse

La réaction à lieu en milieu homogène à une température suffisante pour que monomères et polymères soient fondus. Ils sont caractérisés par un degré de pureté du produit très élevé, par des performances du réacteur élevées, par des faibles coûts de séparation ainsi que par un taux élevé de viscosité dans les réacteurs. L'élévation de la température permet également une meilleure élimination des sous produits et accélère la réaction.

Exemple : production du Nylon 6,6 de $\bar{M}_w > 20000$.



(1) : réacteur de polymérisation en aluminium, (2) : tour de polymérisation, (3) : condenseur-réfrigérant, (4) : stockage.

Figure II.2 : Procédé de polymérisation radicalaire en masse du styrène de Badische Anilin et Soda Fabrik

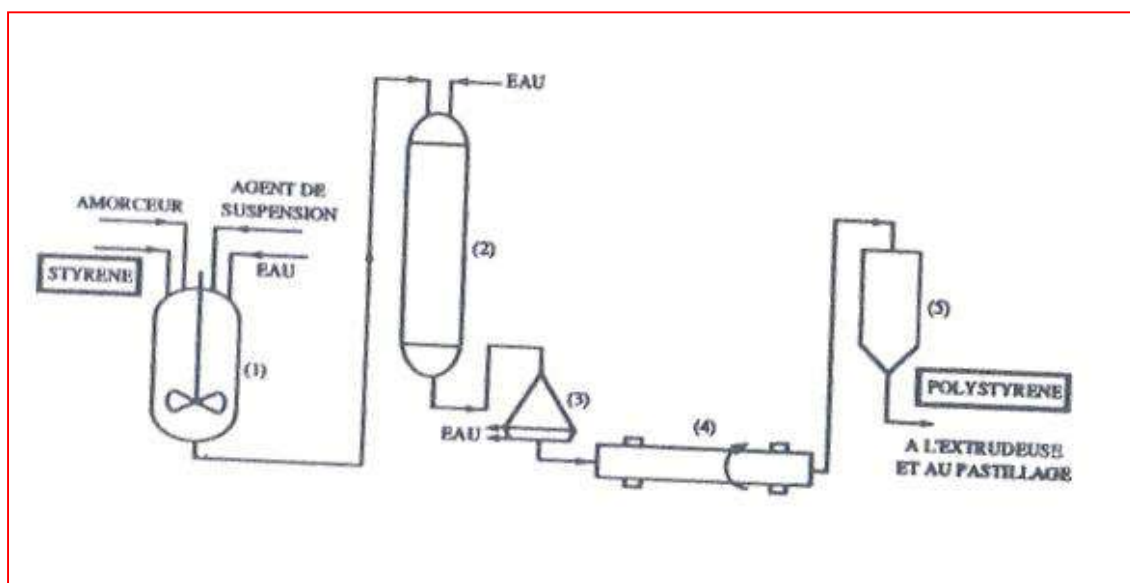
b) Procédés en solution

L'emploi d'un solvant dans ce type de procédé permet une meilleure dissipation de la chaleur de réaction. La polymérisation en solution inclut le monomère, l'initiateur et le solvant. Elle est la méthode préférée à adopter pour la polymérisation de croissance en chaîne.

Le solvant permet de disperser la chaleur et de réduire l'intensification rapide de la viscosité dans le mélange réactif.

c) Procédés en suspension

Ils sont essentiellement utilisés dans le cas des polyadditions radicalaires. Le monomère est dispersé dans un liquide, l'eau en général (n'est pas un solvant du monomère et du polymère). La réaction chimique est réalisée dans des gouttes (de diamètre variant entre 10 et 100 μm) en suspension dans le solvant. Dans le mélange réactionnel, on ajoute l'initiateur qui n'est pas soluble que dans le monomère. La polymérisation en suspension est caractérisée, d'une part, par un transfert satisfaisant de la chaleur de réaction, par des faibles coûts de séparation et, d'autre part, par une quantité relativement élevée d'eaux usées, et par des résidus d'agents de suspension dans le produit fini et dans les flux de déchets. Les types de produits générés par les procédés en suspension sont : le chlorure de polyvinyle, le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène et le polytétrafluoréthylène. La figure suivante représente le procédé de polymérisation radicalaire du styrène en suspension.



(1) : réacteur de polymérisation ; (2) : tour de lavage à l'eau ; (3) : centrifugeuse continue ; (4) : séchoir rotatif ; (5) : réservoir fermé de stockage.

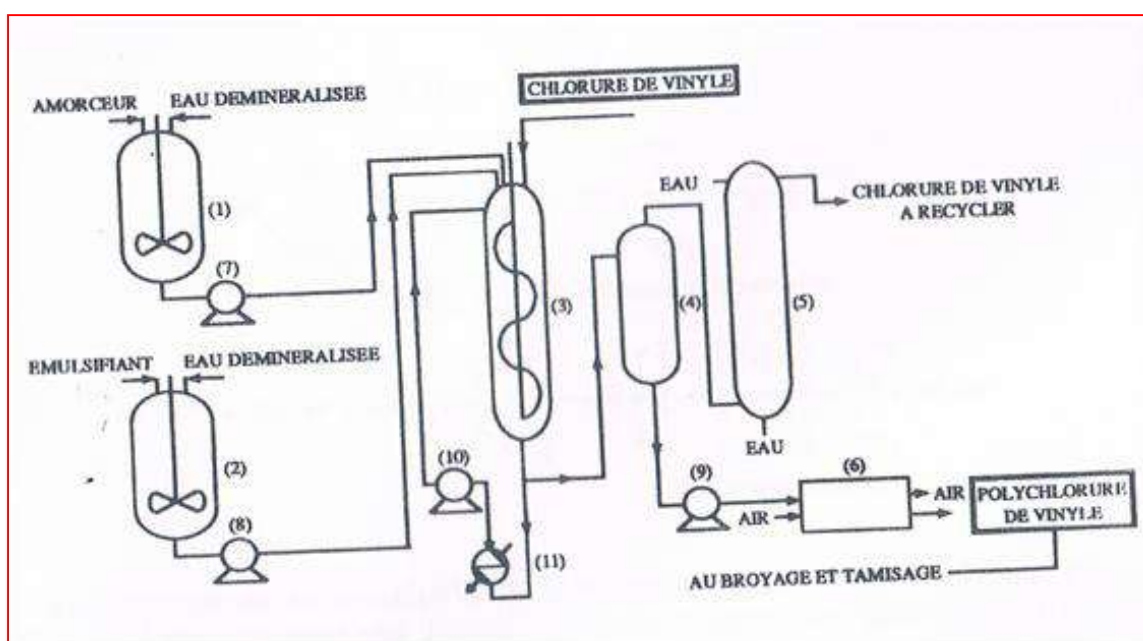
Figure II.3 : Procédé de polymérisation radicalaire du styrène en suspension.

d) Procédés en émulsion

Le monomère est maintenu sous forme d'émulsion micellaire grâce à un agent tensio-actif et à une agitation énergique. Les procédés en émulsion présentent généralement une

faible viscosité de dispersion, un transfert de chaleur satisfaisant, des vitesses de conversion élevées et ils conviennent à la fabrication de polymères ayant une masse molaire élevée. Ils sont aussi caractérisés par des coûts de séparation élevés, et par des résidus d'émulsifiants dans le produit et dans les flux de déchets. La polymérisation en émulsion produit des particules de latex d'une taille de 0,03 à 0,1 μm . Le procédé inclut le monomère, l'initiateur, le solvant (en général l'eau) et l'agent de surface (comme le sodium dodécyle sulfate). La copolymérisation en émulsion est bien adaptée dans le cas des monomères suivants :

styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylates-méthacrylates. La Figure II.4 donne le schéma du procédé de polymérisation en émulsion du chlorure de vinyle.



(1) : dispositif de mise en solution ; (2) : dispositif d'homogénéisation ; (3) : réacteur de polymérisation ; (4) : séparateur gaz-liquide ; (5) : dispositif de lavage ; (6) : dispositif de séchage ; (7),(8),(9),(10) : pompes.

Figure II.4 : Procédé de polymérisation en émulsion du chlorure de vinyle.

II.5 EXERCICES D'APPLICATIONS

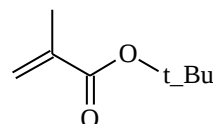
Exercice N°1

On polymérise une solution de méthacrylate de tert-butyle à $0,26 \text{ mol.L}^{-1}$ par voie anionique à $-47,7^\circ\text{C}$ en utilisant le benzyl- α -méthylstyril sodium comme amorceur à une concentration de $0,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La cinétique de polymérisation est rapportée dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Cinétique de polymérisation

Temps (s)	0	4	6	10	16	25	50
$[M]_t \text{ mol.L}^{-1}$	0,260	0,240	0,233	0,219	0,198	0,166	0,102
$\overline{DP}_n$	-	29	57	79	115	165	284

- Montrer que l'on a bien une polymérisation que l'on peut qualifier de « vivante » avec un amorçage instantané.
- Montrer que la cinétique est d'ordre 1 par rapport au monomère et calculer la constante de vitesse globale.
- Calculer la constante de vitesse de propagation.

**Exercice N°2**

Une polymérisation de styrène par voie anionique est menée de la façon suivante : dans un ballon placé sous atmosphère d'azote, on introduit 50 mL de toluène et 0,2 mL de THF, puis 1,4 mL d'une solution 1M de n-BuLi dans l'heptane. On introduit alors lentement 5 mL de styrène ($M_0 = 104 \text{ g/mol}$, $d = 0,91$). Après 2 heures de réaction, on ajoute 1mL de méthanol dans le milieu réactionnel. Le polymère est récupéré par précipitation et séché.

- Rappeler les étapes de la polymérisation.
- Quel degré de polymérisation moyen en nombre doit-on avoir si la réaction est totale ?
- On récupère en fait 4 g de polymère. Quel doit être le degré de polymérisation moyen en nombre obtenu ?

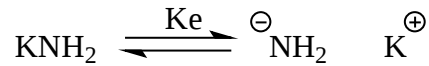
Exercice N°3

Sous atmosphère d'argon, on fait réagir 1 g de sodium ($\text{Na} = 23$) avec 5,6 g de naphthalène dans 180 mL de THF. On utilise cette solution de couleur verte pour préparer 5 échantillons de polystyrène en ajoutant 3 mL de cette solution à 50, 100, 200, 280 et 350g d'une solution à 10% en masse de styrène dans le THF. La solution vire au rouge.

Calculer les masses molaires moyennes en nombre des 5 polymères ainsi obtenus en fin de polymérisation.

Exercice N°4

La polymérisation du styrène est amorcée par l'anion amidure, obtenu par dissociation de l'amidure de potassium KNH_2 dans l'ammoniac liquide:



Dans ce cas, la réaction d'amorçage n'est pas instantanée et on suppose l'établissement d'un état quasi stationnaire pour chaque espèce en croissance. En outre, il existe une réaction de transfert avec l'ammoniac.

- Ecrire les différentes étapes de la polymérisation
- Déduire la vitesse de polymérisation. Montrer que la cinétique est d'ordre 2 par rapport au monomère.

Corrigé de l'exercice N°1

a) Pour dire que la réaction de polymérisation est vivante avec un amorçage instantané, il faut montrer que le degré de polymérisation est proportionnel à la conversion.

Le tracé de $\overline{DP}_n = f(p)$ présente effectivement une variation linéaire, ce qui implique que le nombre de centres actifs reste constant pendant la durée de la réaction (polymérisation vivante, sans réaction de terminaison).

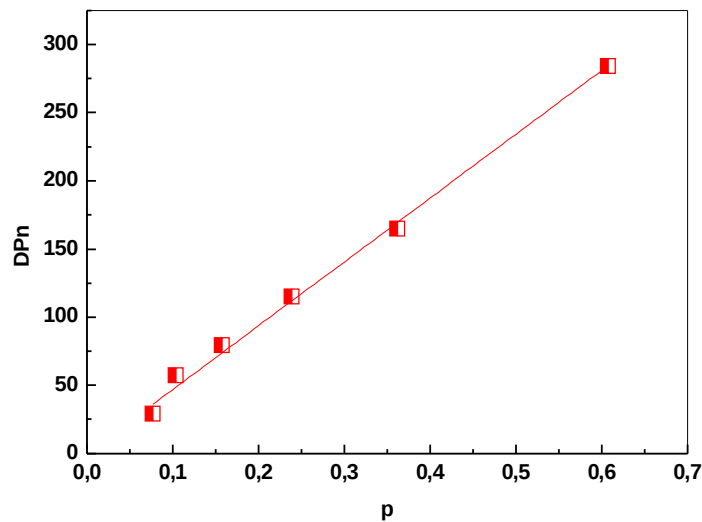


Figure II.5 Evaluation du degré de polymérisation moyen en nombre avec la conversion

b) Pour que la cinétique de réaction soit d'ordre 1 par rapport au monomère, elle doit obéir à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{-d[M]_t}{dt} = k_p [M]_t [A] = K [M]_t \quad \text{avec: } K = k_p [A]$$

Après intégration

$$[M]_t = [M]_0 \exp(-Kt) \quad \text{ou} \quad \ln \frac{[M]_t}{[M]_0} = -Kt$$

En porte

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = f(t) \quad \text{avec} \quad (\text{pente} = K)$$

Les valeurs correspondantes sont rapportées ci-dessous :

Tableau II.2 : Résultats de la cinétique de polymérisation

Temps (s)	0	4	6	10	16	25	50
$[M]_t \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,260	0,240	0,233	0,219	0,198	0,166	0,102
$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t}$	0	0,080	0,110	0,172	0,272	0,449	0,936

La figure II.2 montre une bonne linéarité donc la cinétique de la réaction de propagation est bien d'ordre 1. Graphiquement la pente = $K = 0,0186 \text{ s}^{-1}$.

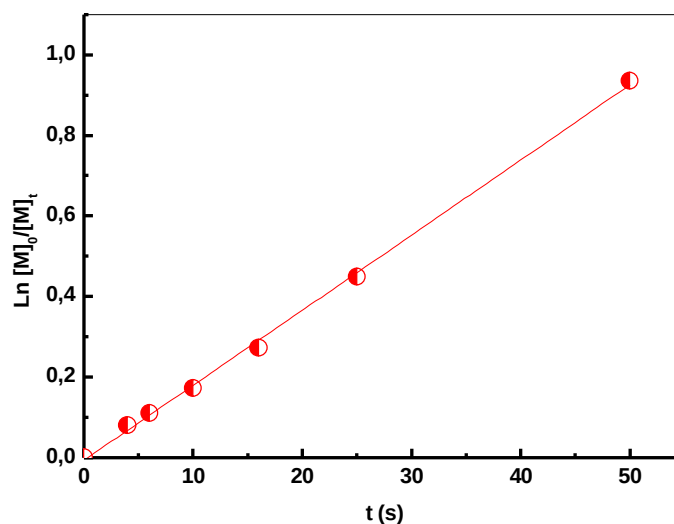


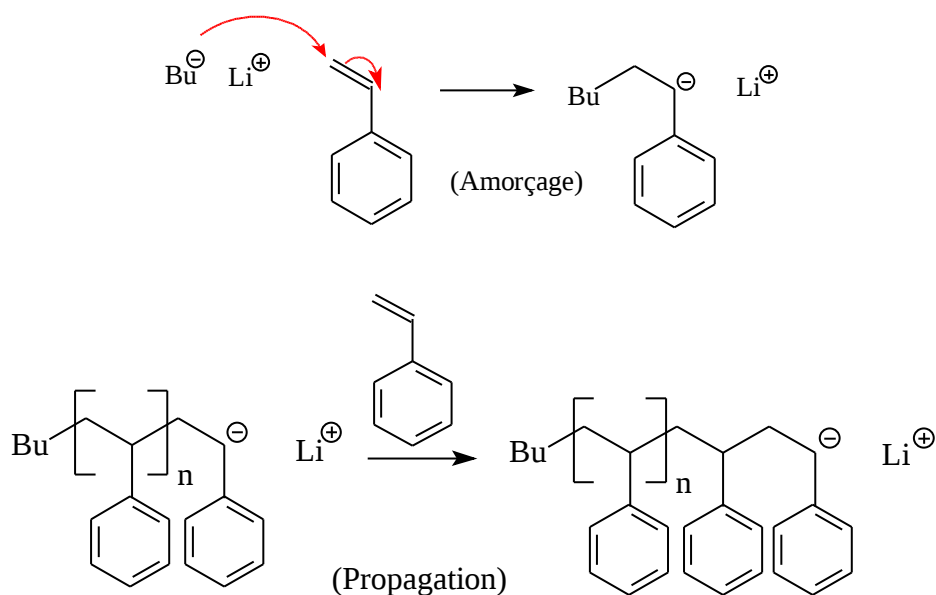
Figure II.6 Cinétique de polymérisation (vérification de l'ordre 1)

c) Calcul de la constante de propagation k_p

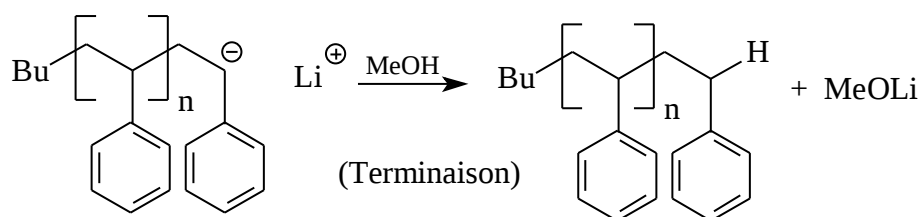
$$K = k_p[A] \Rightarrow k_p = \frac{K}{[A]} = \frac{0,0186}{0,59 \cdot 10^{-3}} = 31,52 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Corrigé de l'exercice N°2

a) La polymérisation est amorcée par le n-BuLi. L'anion butyle réagit sur le styrène pour donner l'anion styryle.



Le centre actif est désactivé par addition de méthanol.



b) $\overline{\text{DP}}_n = ?$ (si la réaction est totale)

On utilise 5 mL de styrène (4,55 g, $43,75 \cdot 10^{-3}$ mole). L'amorçage se fait avec 1,4 mL ($M_0 = 104 \text{ g/mol}$) d'une solution 1 M de $n\text{-BuLi}$, soit $1,4 \cdot 10^{-3}$ mole.

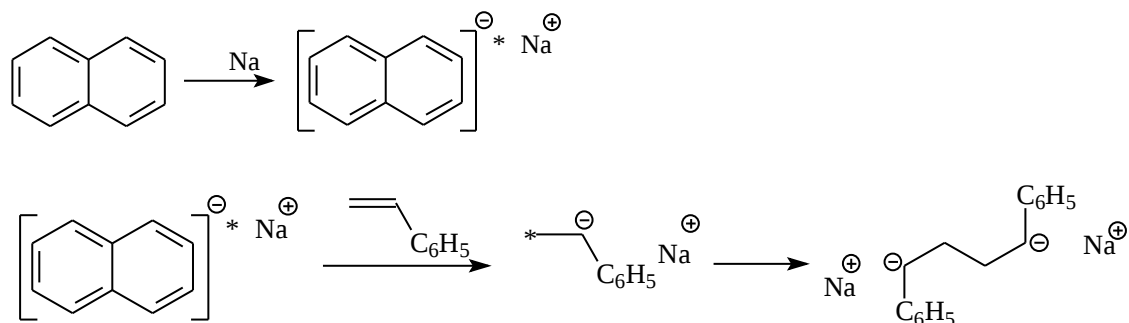
$$\overline{\text{DP}}_n = \frac{[\text{M}]_0}{[\text{A}]_0} \cdot P, \quad (\text{avec } P = 100\%)$$

$$\overline{\text{DP}}_n = \frac{43,75 \cdot 10^{-3}}{1,4 \cdot 10^{-3}} = 31,25$$

c) Dans les conditions où la conversion est totale, on devrait récupérer 4,55g de polymère. Puisque l'on ne récupère que 4 g, la conversion (rendement) est de 87,9 %. Donc le degré de polymérisation moyen en nombre sera : $\overline{\text{DP}}_n = 31,25 \cdot 0,879 \approx 27,5$

Corrigé de l'exercice N°3

La polymérisation du styrène est amorcée par le naphthalène sodium, formé par réaction du sodium sur le naphthalène :



Le styrène peut réagir aux deux extrémités du dianion. Pour faire une macromolécule, il faut donc initialement deux molécules d'amorceur naphthalène sodium. Le nombre de macromolécules obtenues sera la moitié du nombre de molécules de naphthalène sodium. A conversion totale on aura :

$$\overline{DP}_n = \frac{[M]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{2[M]_0}{[A]_0}$$

On fait réagir 1g de sodium (0.0435mole) avec 5,6g de naphthalène (0,0437mole) dans 180 mL de THF. La concentration en naphthalène-sodium sera donc $0,0435/180 = 2,416 \cdot 10^{-4} \text{ mol.mL}^{-1}$. On utilise à chaque fois 3mL de cette solution, soit $7,248 \cdot 10^{-4}$ mole d'amorceur. La solution de styrène est à 10% en masse dans le THF. Il y aura 5 g de styrène (0,0481mole) dans 50 g de solution.

$$\overline{DP}_n = \frac{2[M]_0}{[A]_0} = \frac{2 \times 0,0481}{7,248 \times 10^{-4}} = 132,72 \approx 133$$

Soit : $\overline{M}_n = 13800 \text{ g.mol}^{-1}$

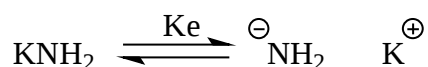
Puisque la polymérisation est de type vivant, les masses molaires moyennes des autres échantillons seront égales au rapport des masses de solution de styrène :

Tableau II.3 : masses molaires moyennes en nombre des échantillons de polystyrène

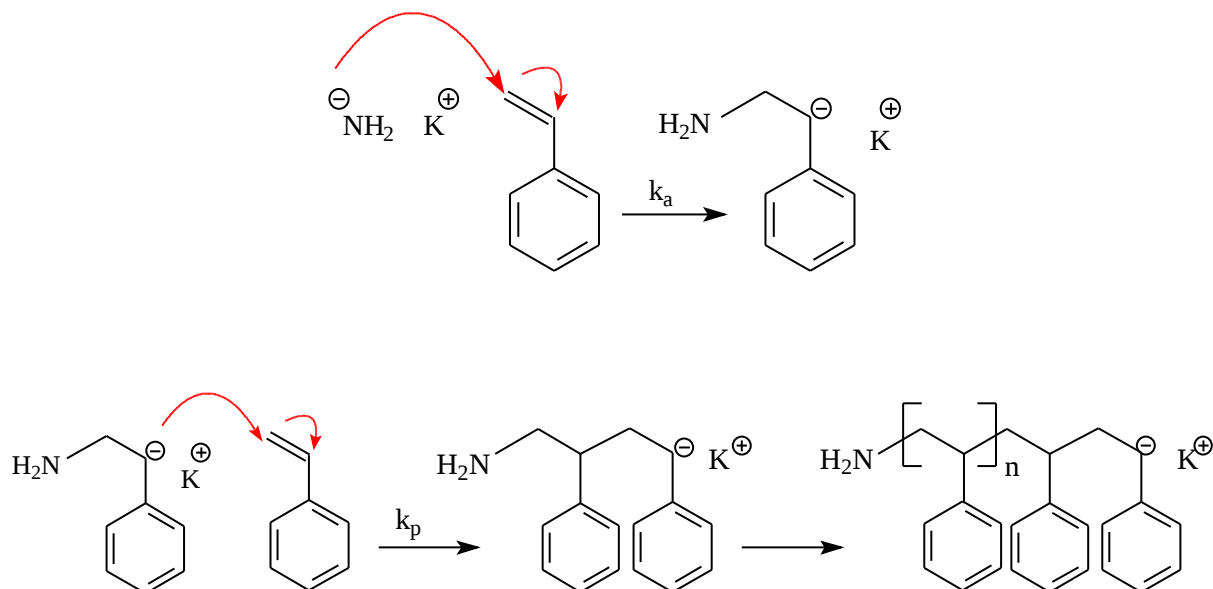
Masse de la solution (g)	50	100	200	280	350
$\overline{DP}_n$	133	266	531	743	929
$\overline{M}_n \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	13800	27600	55200	77300	96600

Corrigé de l'exercice N°4

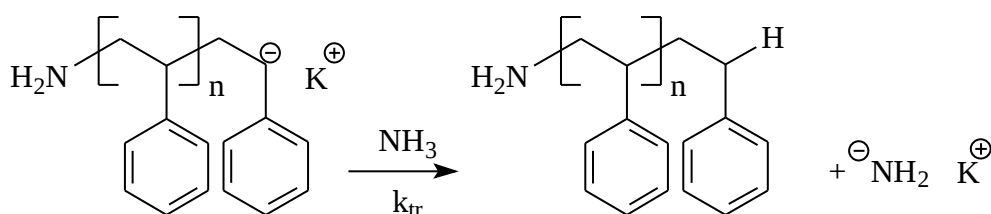
- a) La réaction d'équilibre de dissociation de l'amidure de potassium, caractérisé par la constante d'équilibre K_e :



La polymérisation est amorcée par l'anion amidure, suivie par des réactions de propagation :



Les chaînes en croissance peuvent réagir avec le solvant pour donner la réaction de terminaison (les chaînes ne peuvent subir de réaction de terminaison entre deux anions).



La croissance de la chaîne est arrêtée au cours de la réaction de transfert où le centre actif est transféré sur le solvant.

- b) La vitesse de consommation du monomère styrène s'écrit :

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_p \cdot [\text{S}^-] \cdot [\text{S}]$$

Où $[\text{S}]$ et $[\text{S}^-]$ sont respectivement les concentrations du styrène résiduel et des chaînes en croissance (anion polystyryle), à chaque instant t .

Si on applique l'état quasi stationnaire, la concentration des anions polystyryle reste constante.

- La vitesse d'apparition des anions styryle est:

$$\frac{d[S^-]}{dt} = k_a \cdot [NH_2^-] \cdot [S]$$

Où k_a est la constante de vitesse de la réaction d'amorçage.

- Les anions polystyryle disparaissent lors des réactions de transfert avec l'ammoniac:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{tr} \cdot [NH_3] \cdot [S^-]$$

Où k_{tr} est la constante de vitesse de la réaction de transfert.

L'établissement d'un état quasi stationnaire nous donne:

$$k_a \cdot [NH_2^-] \cdot [S] = k_{tr} \cdot [NH_3] \cdot [S^-]$$

Soit :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_p \cdot [S] \cdot \frac{k_a \cdot [NH_2^-] \cdot [S]}{k_{tr} \cdot [NH_3]}$$

Selon la réaction d'équilibre on peut écrire:

$$K_e = \frac{[K^+] \cdot [NH_2^-]}{[KNH_2]} = \frac{[NH_2^-]^2}{[KNH_2]}$$

D'où :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_p \cdot [S]^2 \cdot \frac{k_a \cdot K_e^{1/2} \cdot [KNH_2]^{1/2}}{k_{tr} \cdot [NH_3]}$$

Soit finalement :

$$-\frac{d[S]}{dt} = K' \cdot [KNH_2]^{1/2} \cdot [S]^2$$

$$K' = \frac{K_e^{1/2} \cdot k_p \cdot k_a}{k_{tr} \cdot [NH_3]}$$

CHAPITRE III: PROPRIETES DES POLYMERES

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

III.1 PROPRIETES THERMOMECHANIQUES DES POLYMERES

On désigne ainsi les propriétés thermiques qui ont une incidence directe sur les caractéristiques mécaniques des matériaux polymères.

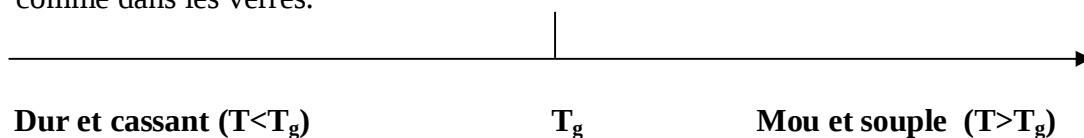
III.1.1 Notion de transition vitreuse

A l'état solide, les matériaux polymères sont soit amorphes, soit semi-cristallins, soit très exceptionnellement cristallins (jamais à 100%).

- **Polymères cristallins:** pour cristalliser, il faut une très grande régularité des macromolécules et des forces intermoléculaires importantes permettant une grande cohésion.

Quand on apporte de la chaleur à un solide cristallin, il y a fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) à une température fixe T_f .

- **Polymères amorphes:** les polymères dont les liaisons intermoléculaires (dites parfois « liaisons pontales ») sont faibles, contiennent des molécules susceptibles de glisser les unes par rapport aux autres. Leurs chaînes macromoléculaires sont désordonnées, comme dans les verres.



La température de transition entre un état figé et un état plus désordonné s'appelle *la température de transition vitreuse* : T_g . C'est une caractéristique importante du polymère.

Quand on apporte de la chaleur à un solide semi-cristallin, on observe d'abord une transition vitreuse à T_g (qui concerne uniquement les zones amorphes), puis une fusion à une température T_f (qui concerne uniquement les zones cristallines).

Le polymère est qualifié de *thermoplastique* si T_g est supérieure à la température ambiante; il est dit *élastomère* si T_g est inférieure à l'ambiante: c'est un thermoplastique ayant un comportement caoutchoutique. Le polymère devient liquide lorsqu'il atteint son point de fusion, T_f . Naturellement, $T_g < T_f$.

- **Polymères semi-cristallins:** ce type de polymère contient des zones amorphes et de zones cristallines en proportion variables.

III.1.2 Facteurs influençant T_g

- Le facteur qui limite le mouvement segmentaire à longue distance contribue à augmenter T_g .
- Tout facteur qui crée du volume libre contribue à baisser T_g .
- Plus les chaînes sont flexibles, moins il est nécessaire de fournir d'énergie pour qu'elles commencent à remuer et sortent de l'état vitreux rigide pour entrer dans l'état caoutchoutique souple, donc plus T_g est basse.

a) Flexibilité de la chaîne principale

La présence de liaisons doubles, d'atomes électronégatifs, de cycles aromatiques entraîne une augmentation de la rigidité de la chaîne donc une augmentation de T_g .

Exemple :

Polymère	T_g (°C)
$\text{—}[\text{CH}_2\text{—CH}_2]\text{—}_n$	-100
$\text{—}[\text{O—CH}_2]\text{—}_n$	-50
$\text{—}[\text{O—}\text{C}_6\text{H}_4]\text{—}_n$	+85

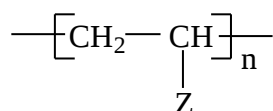
b) Influence de substituant

- **Cas des substituants rigides:** plus leurs tailles augmentent, plus les mouvements segmentaires des chaînes principales sont gênés, donc T_g augmente.

Exemple :

Polymère	T _g (°C)
$\text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}_2]_n\text{---}$	-100
$\text{---}[\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}]_n\text{---}$	-10
$\text{---}[\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}]_n\text{---}$	+100

- **Cas des substituants flexibles :** plus leurs tailles augmentent, plus il y a augmentation du volume libre entre chaînes, donc plus T_g est basse.



Exemple :

Groupe latéral -Z	T _g (°C)
-CH ₃	-10
-CH ₂ -CH ₃	-24
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-40
-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-50

- c) **Influence de la polarité des groupes latéraux :** quand la polarité augmente, T_g augmente.

Exemple :

Groupe latéral -Z	T _g (°C)
-CH ₃	-10
-Cl	+80

d) Existence de liaisons hydrogène intermoléculaire

Ces liaisons entre macromolécules augmentent l'énergie nécessaire pour mettre en mouvement les segments de chaînes, donc augmentent T_g.

Polymère	T_g (°C)
$\left(\text{O}=\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_4 \right)_n$	-50
$\left(\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_4 \right)_n$	+43

e) Influence de la tacticité

La tacticité a une influence sur la valeur de T_g , mais aucune règle simple ne permet de prévoir comment varie T_g selon la tacticité d'un polymère donné.

Exemple :

Polymère	T_g (°C)		
	isotactique	syndiotactique	atactique
PS	97	95	100
PMMA	45	150	100

f) Influence de la masse molaire

Une augmentation de la masse molaire moyenne entraîne une augmentation de T_g .

Exemple : pour le polystyrène (PS)

$$\bar{M}_n = 3000 \text{ g/mol} \quad T_g = 43^\circ\text{C}$$

$$\bar{M}_n = 300000 \text{ g/mol} \quad T_g = 101^\circ\text{C}$$

g) Effet de la copolymérisation

L'effet de la copolymérisation est largement utilisé pour contrôler la température de transition vitreuse d'un matériau. La loi de Fox donnée ci-dessous est parfois utilisée pour prévoir le comportement thermomécanique des copolymères statistiques.

$$\frac{1}{T_{g1,2}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (\text{III.1})$$

w_1 et w_2 étant respectivement les fractions en masse des unités monomères 1 et 2 contenues dans le copolymère, T_{g1} et T_{g2} sont les températures de transition vitreuse des homopolymères correspondants exprimées en degré Kelvin.

h) Réticulation

Une réticulation croissante augmente T_g car les ponts covalents entre macromolécules s'opposent aux mouvements de longs segments de chaînes.

III.2 PROPRIETES MECANIQUES GENERALES DES POLYMERES

Tout objet soumis à une *force* mécanique se déforme. Cette *déformation*, qui entraîne le déplacement des atomes de leur position d'équilibre, induit l'apparition de forces de rappel qui s'opposent à la déformation. Celles-ci tendent à rétablir le solide dans sa forme originale lorsque cesse l'application de la force.

III.2.1 Résistance des matériaux

La *résistance des matériaux* est une discipline de l'ingénieur qui utilise les propriétés spécifiques des matériaux, comme le module d'élasticité ou la limite élastique, pour calculer les contraintes et les déformations subies par les éléments structuraux lors de leur mise en service et qui a pour objectif de leur assurer un dimensionnement correct.

III.2.1.1 Essai de traction (Module d'Young)

Le comportement d'un matériau peut être étudié quand il est soumis à des efforts ou des sollicitations diverses. Des essais de traction sont réalisés: On applique une force de traction sur un barreau de dimension standardisée (éprouvette cylindrique), jusqu'à sa rupture suivant un processus de mise en charge à vitesse de déformation constante. On exprime la force F et l'allongement Δl par rapport aux dimensions initiales de l'éprouvette. On obtient ainsi la *contrainte nominale* σ :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (\text{III.2})$$

Où S_0 est l'aire de la section initiale. On définit la *déformation nominale* ε (l'allongement relatif) :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{III.3})$$

Où l_0 correspond à la longueur initiale de l'éprouvette.

Le diagramme de traction est la courbe $\sigma = f(\epsilon)$. A titre d'exemple, la Figure (III.1) représente la courbe de traction pour un métal à comportement ductile.

Une courbe de traction de ce type permet de déterminer les quatre grandeurs caractéristiques suivantes:

- Le **module d'élasticité E** (ou module de Young) donné par la pente de la partie élastique de la courbe contrainte σ – déformation ϵ .

Le module d'Young E est défini par le rapport contrainte sur allongement relatif :

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (\text{III.4})$$

E est homogène à une pression est exprimé en Pa, MPa ou GPa. Il traduit la rigidité du matériau ou la résistance à la déformation.

- La **limite d'élasticité Re** qui donne la valeur de la contrainte nominale à partir de laquelle le matériau commence à se déformer plastiquement. Comme la déformation plastique apparaît souvent progressivement, la limite d'élasticité est difficile à déterminer avec précision, et on adopte en général une **limite conventionnelle d'élasticité R_{0,2}** qui est la contrainte nominale correspondant a une déformation permanente de 0,2 %.
- La **résistance à la rupture R_m** qui est définie par la contrainte nominale maximale supportée par l'éprouvette.
- La **déformation à la rupture (ϵ_R)** qui correspond à la déformation plastique nominale à la rupture en traction de l'éprouvette.

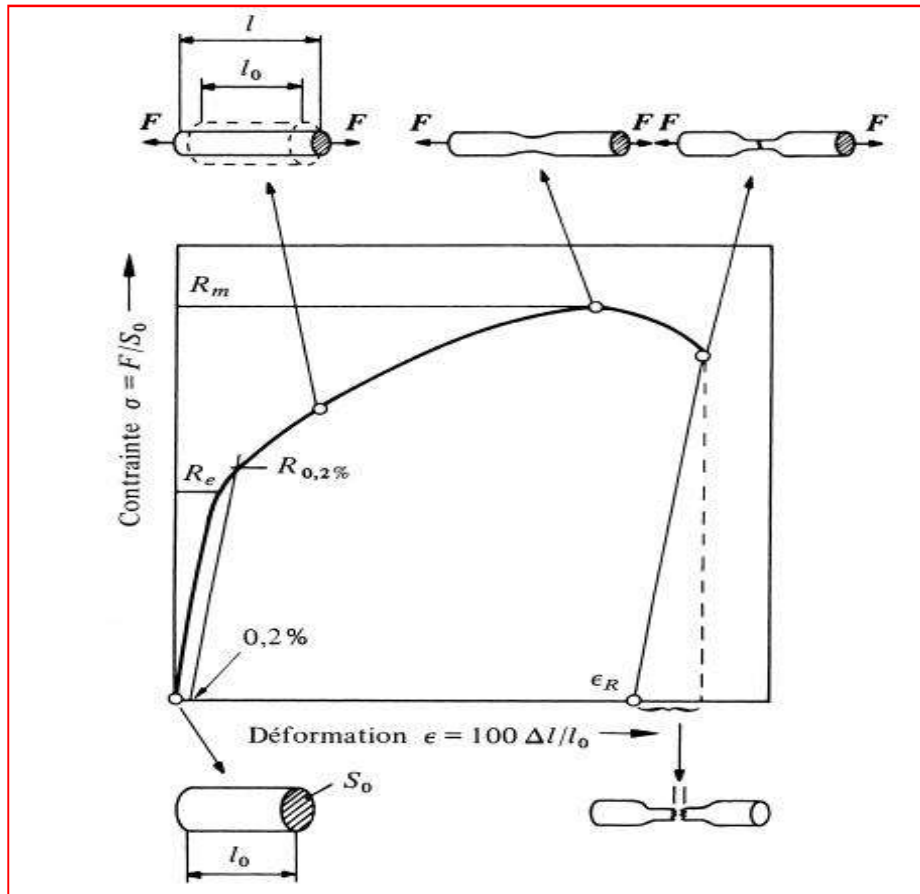


Figure III.1 Courbe contrainte σ – déformation ϵ d'une barre cylindrique soumise à une traction, pour un métal à comportement ductile.

On définit un **coefficient de striction** A_s caractérisant la diminution relative de section mesurée en pour-cent après la rupture par la relation suivante:

$$A_s = \frac{S_0 - S_r}{S_0} \quad (\text{III.5})$$

Où S_0 est l'aire de la section initiale, et S_r l'aire de la section après rupture. Le coefficient de striction constitue également une mesure de la **ductilité**: le facteur A_s varie de zéro (matériaux fragiles) jusqu'à 100 en fonction de la ductilité des matériaux.

La figure III.2 présente la courbe de déformation d'un polymère ductile. La partie initiale de la courbe de traction est quasi linéaire, mais elle ne correspond pas nécessairement à un comportement élastique idéal. Les polymères ont en général un **comportement viscoélastique**. Des courbes de ce type se rencontrent pour les thermoplastiques amorphes (PC) à $T < T_g$ et semicristallins (PE, PP, PA 6 – 6).

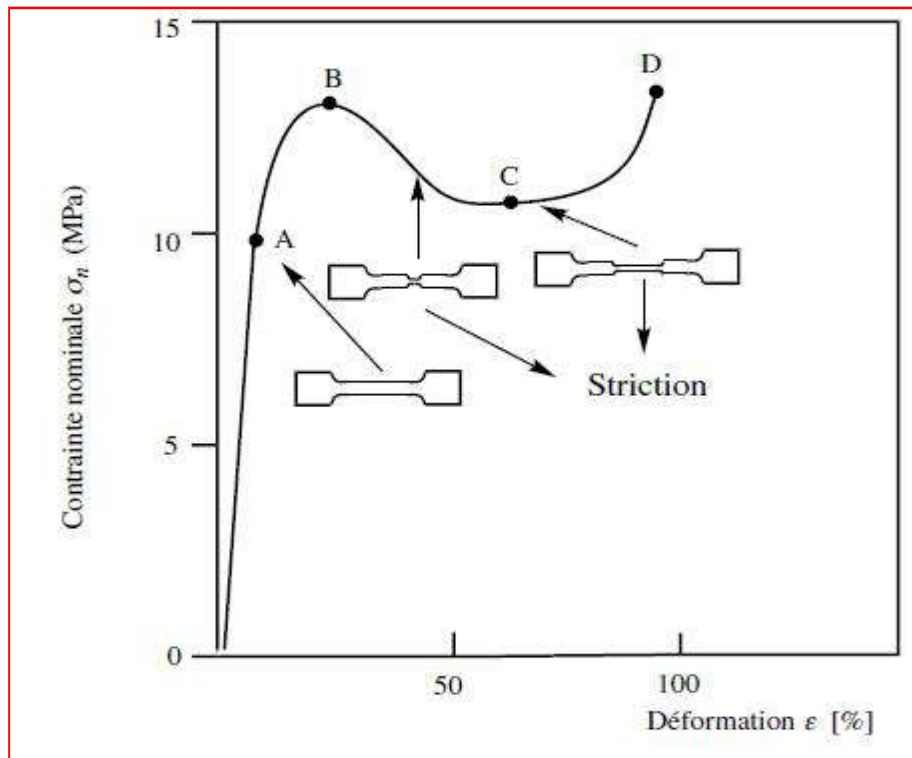
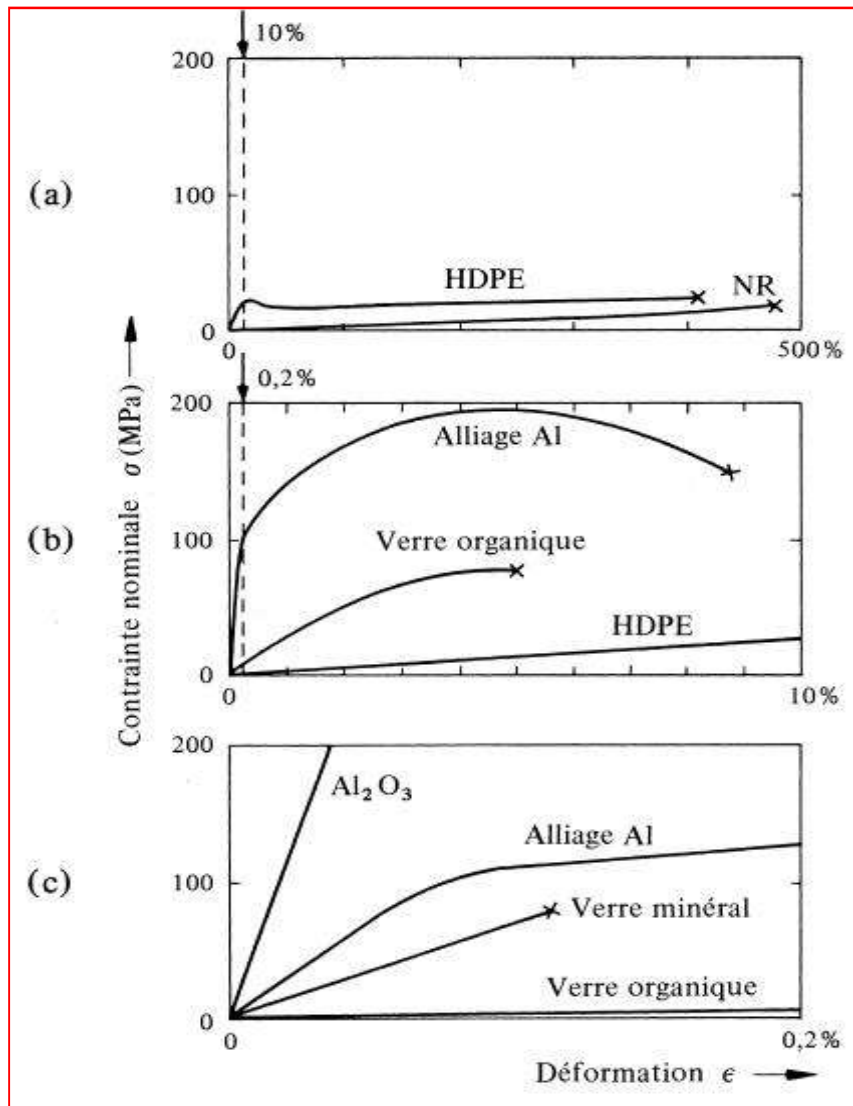


Figure III.2 : Courbe de contrainte - déformation nominales d'un polymère thermoplastique ductile. Jusque (A), on observe une déformation pseudo-élastique qui permet de déterminer un module d'élasticité apparent, (B) formation de la striction, (C) déformation plastique avec orientation des chaînes. (D) rupture.

La déformation plastique s'accompagne d'une consolidation (augmentation de la résistance) importante du matériau qui résulte de l'orientation des chaînes dans le sens de la traction. Ceci explique pourquoi la striction se propage à travers tout échantillon. La déformation plastique peut atteindre des taux très élevés jusqu'à 500% (voir Figure III.3).



NR : Caoutchouc naturel, HDPE : Polyéthylène haute densité, Alliage d'aluminium, Verre organique: Polyméthacrylate de méthyle, Al_2O_3 : oxyde d'aluminium

Figure III.3 : Courbes de traction pour divers types de matériaux: (a) matériaux fortement déformables $\epsilon_{\max} > 100\%$; (b) matériaux moyennement déformables $\epsilon_{\max} \sim 10\%$; (c) matériaux peu déformables $\epsilon_{\max} < 0,2\%$.

III.2.2 Facteurs influençant la résistance mécanique des polymères

a) Cohésion dans les polymères

La résistance mécanique des polymères varie de manière considérable avec la masse moléculaire. Lorsque celle-ci est faible, le nombre de liens de valence secondaire formés par la macromolécule est faible et la rupture se produit facilement par désolidarisation des molécules. Comme cela est schématisé à la Figure III.4 (a), la surface de rupture contourne les molécules. Les propriétés mécaniques du solide organique sont alors trop faibles pour permettre son emploi comme matériau. Lorsque la masse moléculaire dépasse une certaine

valeur critique de l'ordre de 10000 à 40000 suivant le type de polymère, il se produit une augmentation considérable de la résistance mécanique (voir Figure III.4 (b)).

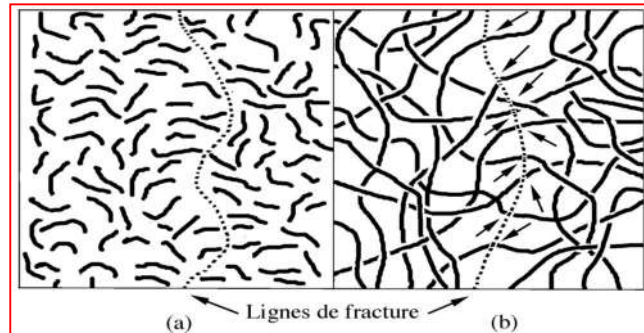


Figure III.4 : Représentation schématique de la structure d'un polymère amorphe de: (a) basse masse et de (b) haute masse moléculaire avec indication des surfaces de rupture. En pointilles, les lignes de rupture. Les flèches du dessin (b) indiquent les points de rupture des chaînes de polymères.

b) Influence de la température

Les propriétés mécaniques des matériaux polymères varient fortement avec la température. La Figure III.5 représente la variation du module d'élasticité de différents types de polymères en fonction de la température.

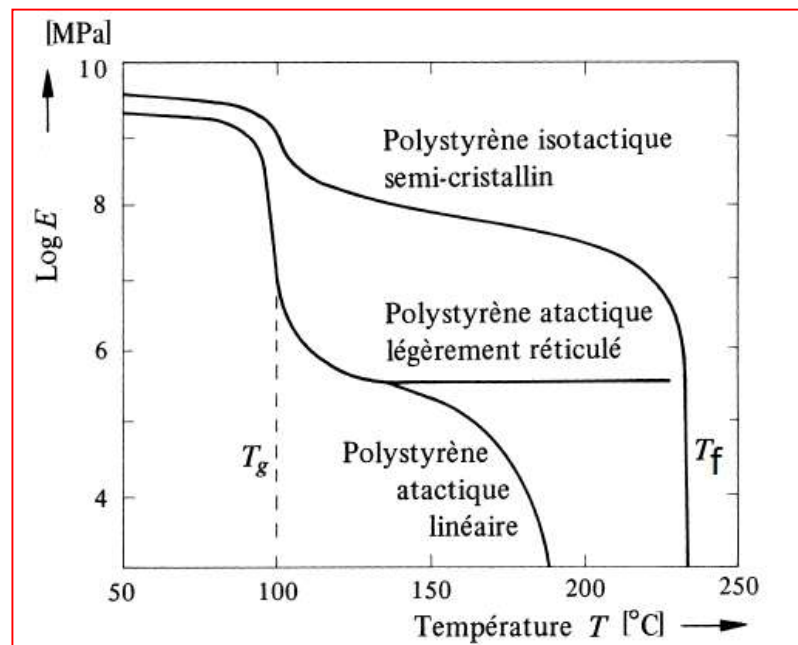


Figure III.5 : Courbe de variation de module d'élasticité, E , du polystyrène atactique linéaire et réticulé et du polystyrène isotactique semicristallin

Dans le cas d'un polymère amorphe (PS atactique), on observe une variation rapide de E au voisinage de la température de transition vitreuse ($T_g \approx 100^\circ\text{C}$). Ce qui différencie le PS atactique linéaire du PS atactique réticulé est uniquement la présence d'un nombre limite de

liaisons pontales entre les chaînes (environ une unité structurale sur 100). Ce sont des liaisons pontales qui donnent au PS réticulé des propriétés élastomères à $T > T_g$.

Dans le cas des polymères semicristallins, on observe une première décroissance du module d'élasticité avec la température due au passage de la transition vitreuse. Cette transition est liée à l'excitation de mouvements moléculaires à courte distance dans la partie amorphe du polymère. Entre T_g et T_f , le module d'élasticité diminue lentement. Au voisinage de T_f , le module diminue très rapidement et tend vers zéro, car on passe progressivement à l'état liquide.

c) *Modification des propriétés mécaniques des polymères*

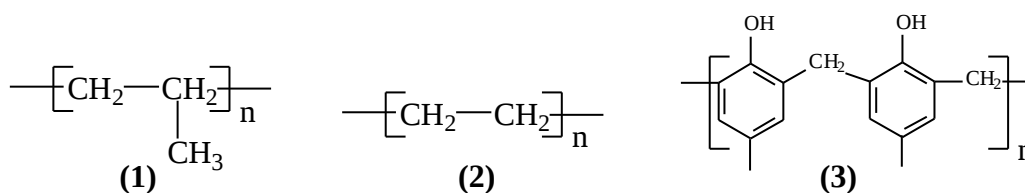
Trois effets principaux aident à augmenter la résistance mécanique des polymères: l'orientation des chaînes, la cristallisation et la réticulation.

III. 3 EXERCICES D'APPLICATIONS

Exercice 1

La figure ci-contre schématise la variation du logarithme de la propriété Y d'un polymère en fonction de la variable X.

- Quelle est la variable X portée en abscisse et la propriété Y portée en ordonnée?
- À chacun des polymères, dont le monomère 1, 2 ou 3 est représenté ci-dessous, associez l'une des courbes A, B ou C représentées ci-contre. Justifier votre réponse.
- Lequel de ces polymères a la température de transition vitreuse la plus élevée?



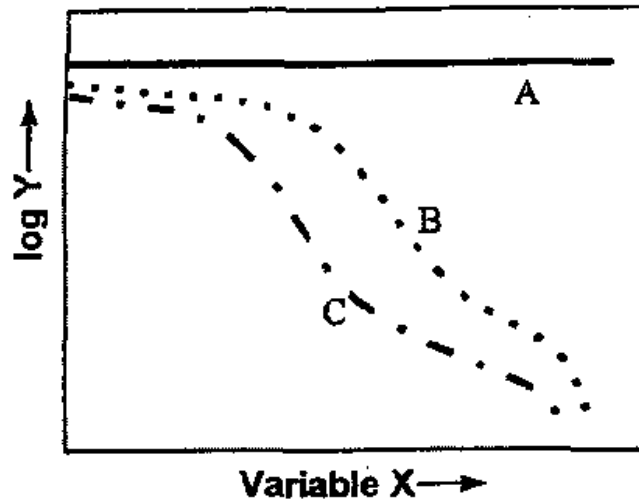


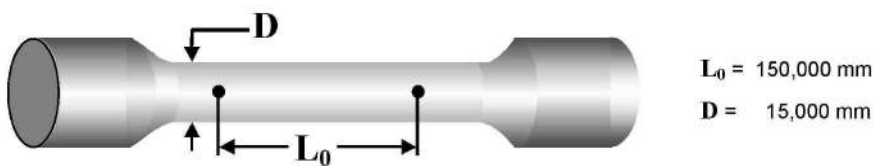
Figure III.6 Variation du logarithme de la propriété Y d'un polymère en fonction de la variable X .

Exercice 2

Un barreau rectiligne de section uniforme est soumis à une tension axiale. Sa section a une surface de 6 cm^2 et le barreau a une longueur de 4 m . Si l'allongement total est de $0,40 \text{ cm}$, sous une charge de 126 kN , trouver le module d'élasticité du matériau, ainsi que la contrainte dans ce barreau.

Exercice 3

Un essai de traction a été réalisé sur une éprouvette cylindrique d'un matériau. Le plan de cette éprouvette est donné ci-dessous et la courbe brute de traction $F = f(\Delta L)$ est donnée dans la figure III.7.



Grâce à ces données, calculez:

- Le module d'Young E (en GPa) du matériau;
- La limite proportionnelle d'élasticité R_e (en MPa);
- La limite conventionnelle d'élasticité $R_{e0,2}$ (en MPa);
- La résistance à la traction R_m (en MPa);
- La déformation totale ϵ_t (en %) juste avant la rupture;

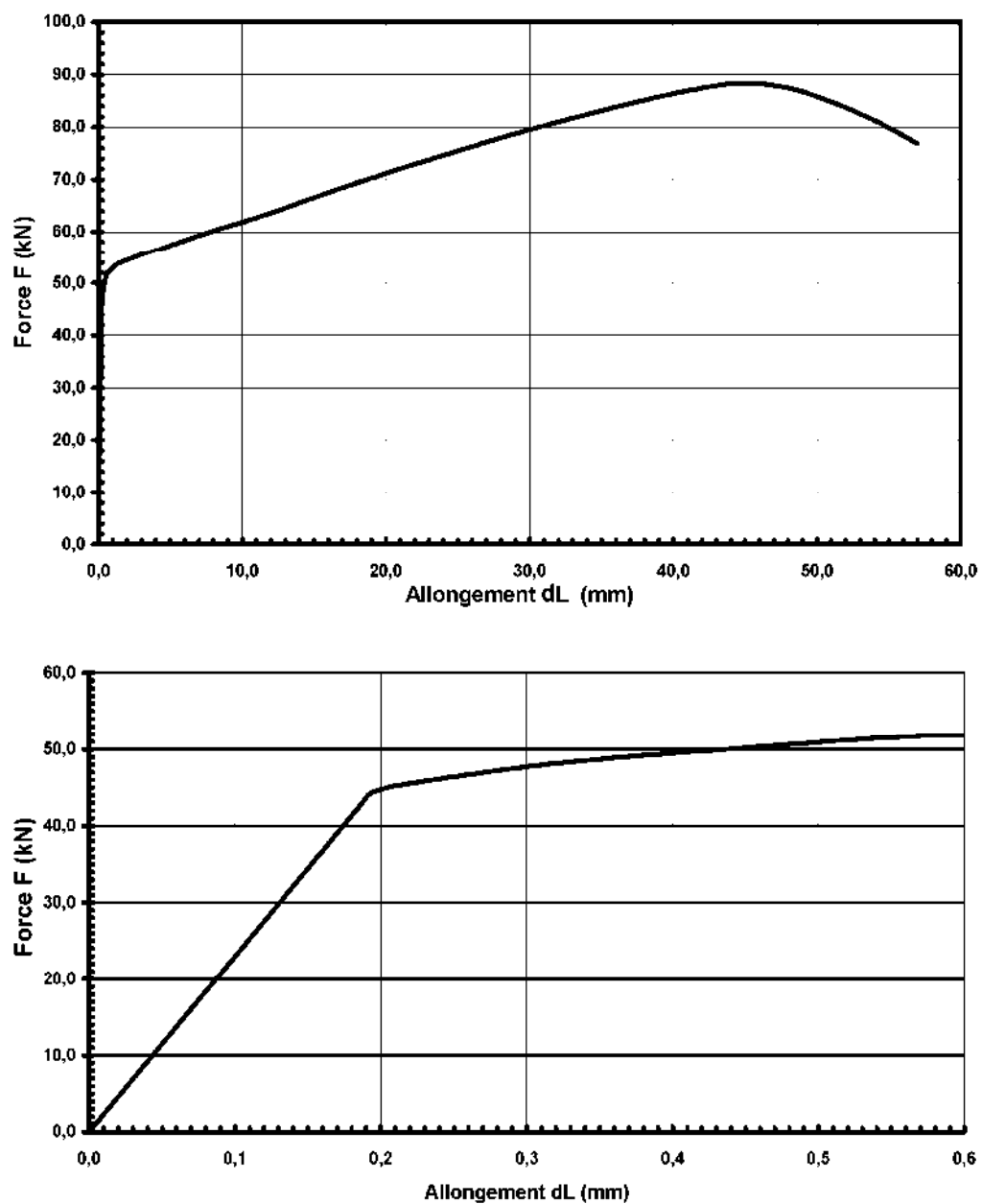


Figure III.7 Courbe brute de traction de matériau.

Corrigé de l'exercice N°1

- a) X : température, Y : Module d'Young (E)
b)

Courbe $\log Y = f(X)$	Polymère
A	3
B	1
C	2

Justification :

Polymère 1 (polyéthylène) : polymère à chaînes linéaires sans groupes latéraux volumineux (T_g faible).

Polymère 2 (polypropylène) : polymère à chaînes linéaires avec groupes latéraux CH_3 volumineux (T_g plus élevée).

Polymère 3 (phénol-formaldéhyde ou bakélite) : polymère réticulé, pas de transition vitreuse.

- c) Le polyéthylène est le polymère dont la température de transition vitreuse est la plus élevée.

Corrigé de l'exercice N°2

Le module d'élasticité E:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{S_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}} = 210 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$$

La contrainte σ :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} = \frac{126 \cdot 10^3}{6 \cdot 10^{-4}} = 21 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$$

Corrigé de l'exercice N°3

- a) Module d'Young E de matériau :

C'est la pente de la droite élastique :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{S_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}}$$

Pour $F = 40 \text{ KN}$ $\longrightarrow \Delta l = 0.175 \text{ mm}$ (voir figure III.8)

$$E = 194 \text{ GPa} \quad (\text{avec } S_0 = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 = 0,176 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2)$$

- b) Limite proportionnelle d'élasticité R_e :

Contrainte pour la quelle il ya déviation à la loi de Hooke (écart à la droite élastique (voir figure III.8) : $R_e = 250 \text{ MPa}$ (avec $F = 44 \text{ KN}$).

- c) Limite conventionnelle d'élasticité $R_{e0,2}$:

Contrainte définie par l'intersection de la courbe de traction et d'une droite parallèle à la droite élastique et passant par le point à 0,2% de déformation. Donc à partir de la figure III.8 on trouve $R_{e0,2} = 295 \text{ MPa}$.

d) Résistance à la traction R_m :

Contrainte nominale maximale atteinte au cours de l'essai de traction. Ordonnée du point le plus élevé de la courbe de traction. Selon la courbe on trouve $R_m = 500 \text{ MPa}$.

e) Déformation totale ϵ_t (%) juste avant rupture :

Abscisse du dernier point de la courbe de traction (voir figure III.8).

$\epsilon_t = 38\%$ avec $\Delta l = 57 \text{ mm}$

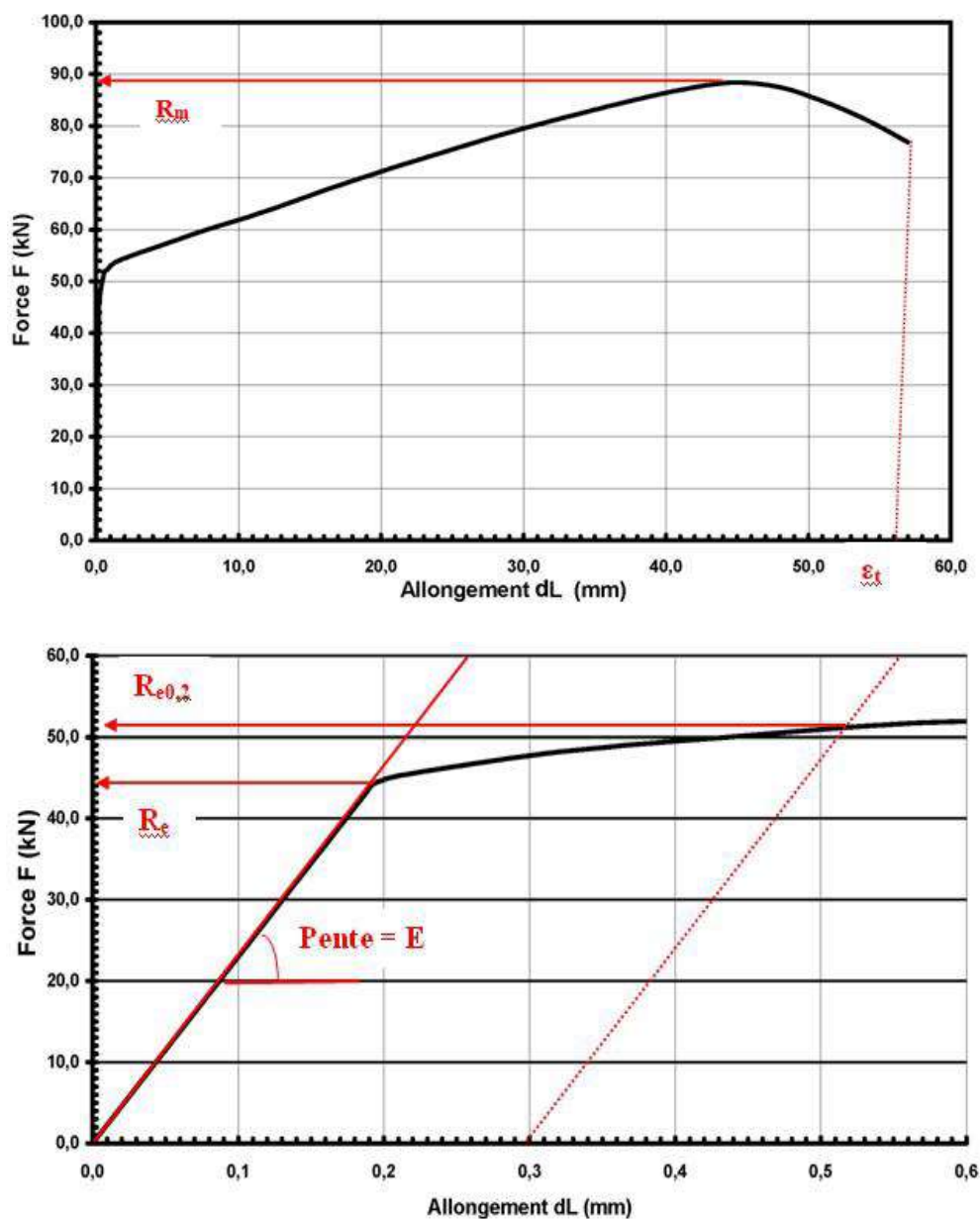


Figure III.8 Courbe traitée de traction de matériau.

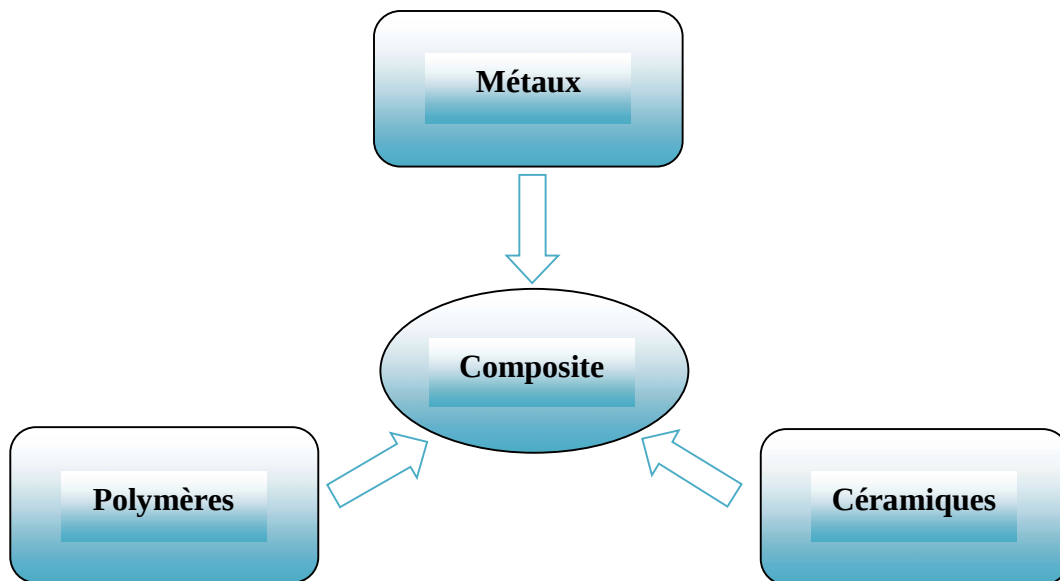
CHAPITRE IV:

GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES

IV.1 INTRODUCTION

Les matériaux composites sont des matériaux à hautes performances mécaniques, façonnables à volonté au gré du concepteur et donc doués d'un potentiel illimité. Les matériaux composites se développent aujourd'hui dans pratiquement tous les domaines et sont à l'origine de formidables challenges dans divers réalisations de haute technologie.

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de nature différents, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément.



Les matériaux composites, disposent d'atouts importants par rapport aux autres matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels :

- légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite et liberté de forme.
- Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques.

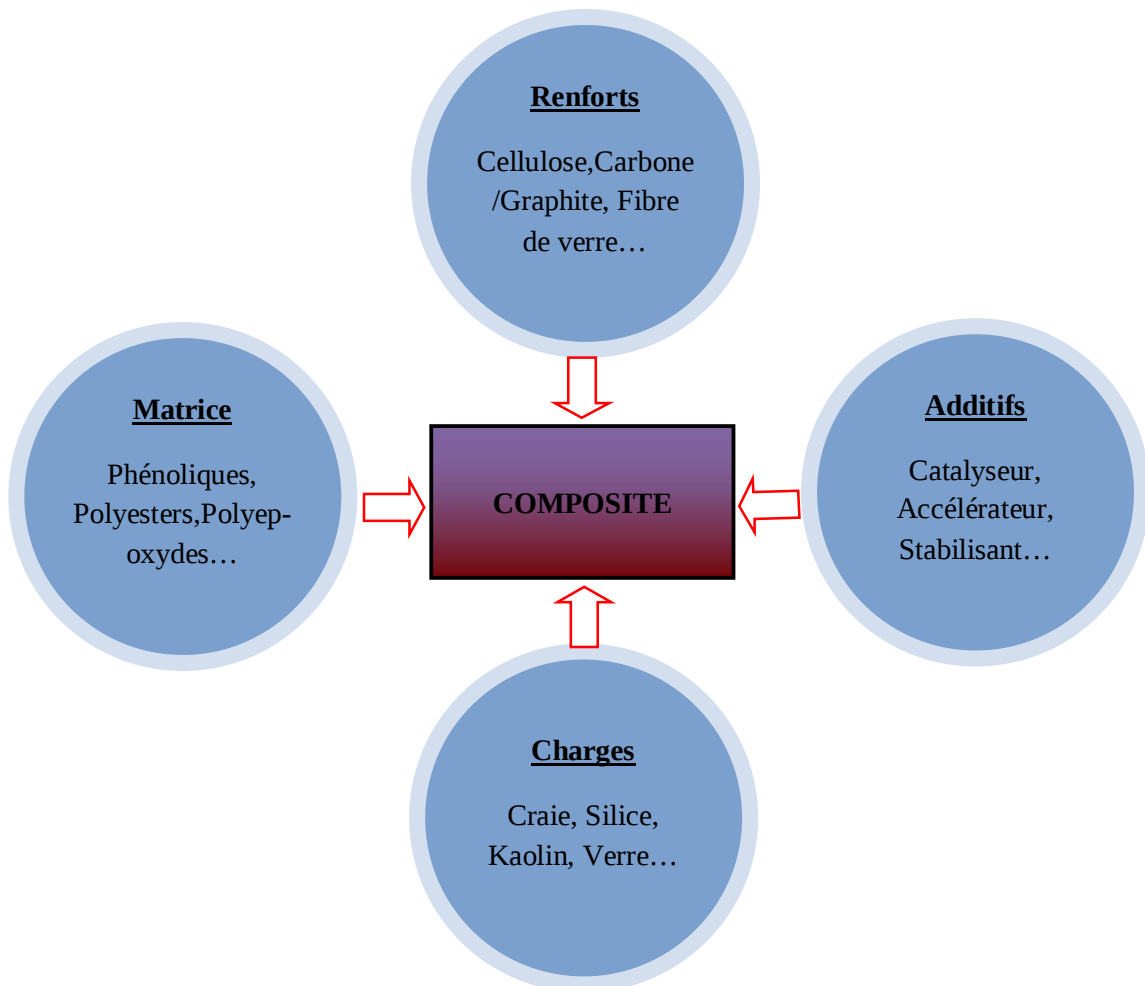
- Ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et au feu.

Exemple :

Les artisans de l’Egypte ancienne augmentaient déjà les propriétés mécaniques des briques par une adjonction de paille courte à l’argile fraîche.

IV.2 CONSTITUANTS DES MATERIAUX COMPOSITES

Un matériau composite (MC) comporte d’au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d’adhésion) : **une matrice** (phase continue) et des **renforts** (phase discontinue), additionnés de diverses **charges et/ou additifs**. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments constitutifs seuls ne possèdent pas.



IV.2.1 Renforts

Les renforts constituent l'armature ou le squelette d'un MC. Ils contribuent à améliorer la résistance mécanique et la rigidité. Ils se présentent souvent sous forme filamenteuse, allant de la particule de forme allongée à la fibre continue qui donne au matériau un effet directif.

IV.2.2 Matrice

La matrice a pour rôle principal de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle assure aussi la protection du renfort vis-à-vis des diverses conditions environnementales. Elle permet en outre de donner la forme voulue au produit réalisé.

IV.2.3 Charges & additifs

La matrice et les renforts reçoivent des additifs ou charges nécessaires pour assurer une adhérence suffisante. Ils permettent également, de réduire le coût, de modifier l'aspect ou les caractéristiques de la matière à laquelle ils sont ajoutés :

- Pigments de coloration, agents anti-UV,
- Charges ignifugeantes,
- Isolation thermique ou acoustique,
- Lubrifiants et agents de démoulage.

IV.3 CLASSIFICATION DES MATERIAUX COMPOSITES

Les composites peuvent être classés suivant la **forme** des composants ou suivant la **nature** du composant.

IV.3.1 Classification suivant la forme des constituants

Selon la forme des constituants, les composites peuvent être classés en deux grandes catégories : Les matériaux composites à **particules** et les matériaux composites à **fibres**.

a) Composite à fibre

Le renfort est sous forme de fibres qui peuvent être soit continues, soit discontinues (fibres coupées, fibres courtes, etc.).

Les propriétés de ce type de composite dépendent donc de:

- La nature des constituants,

- La proportion des constituants,
- L'orientation, la forme, la taille et la répartition des fibres.

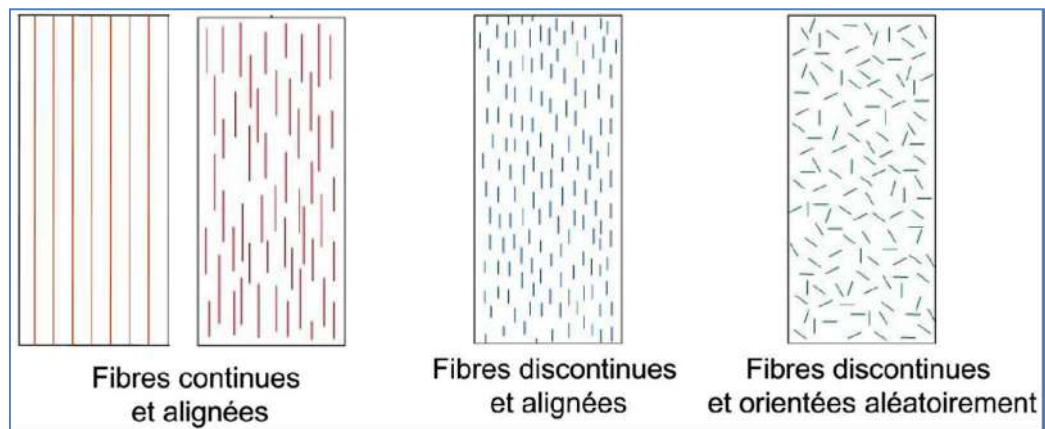
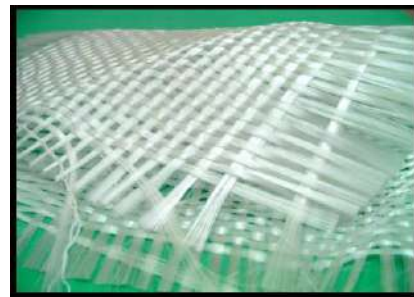


Figure IV.1 *Fibres continues et discontinues*

Les renforts fibres se présentent aussi sous diverses formes commerciales (roving, tissus et mat).



Roving de verre



Tissu de verre



Mat de verre

Figure IV.2 : *Différents types de fibres de verre*

b) Composites à particules

Dans ce cas le renfort est sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, etc. Dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer les caractéristiques. Le choix de l'association matrice-particules dépend des propriétés souhaitées. Par exemple, des inclusions de plomb dans des alliages de cuivre augmenteront leur facilité d'usinage. Les particules d'élastomère peuvent être incorporées dans des matrices polymères fragiles, de manière à améliorer leurs propriétés à la rupture et au choc, par diminution de la sensibilité à la fissuration.

IV.3.2 Classification suivant la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, les MC sont classés suivant des composites à matrice organique ou à matrice minérale.

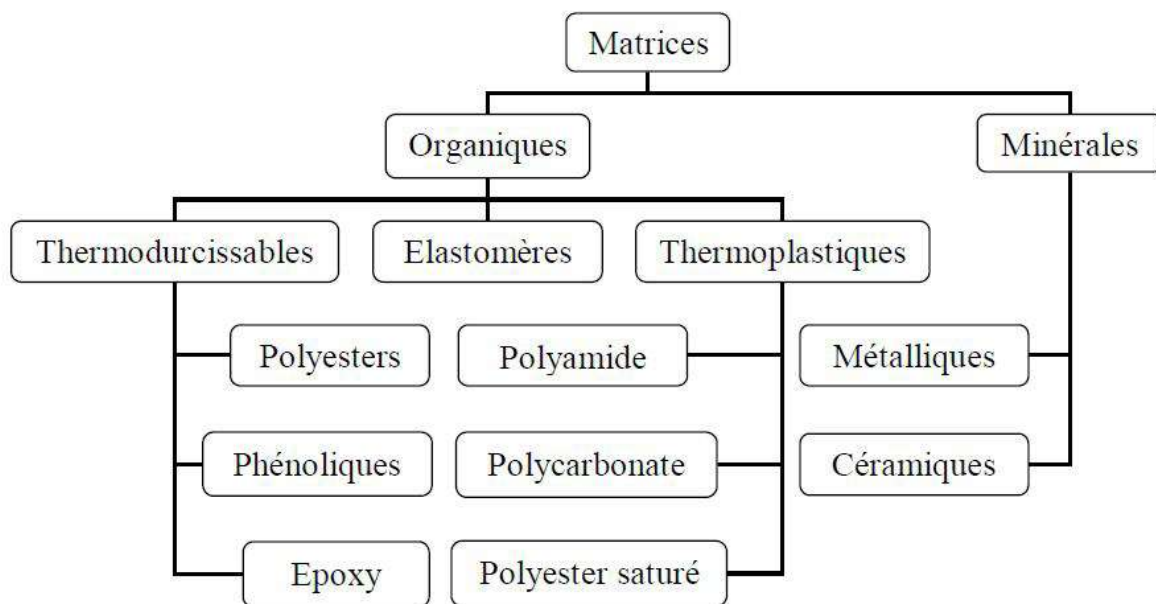


Figure IV.3 : Différentes familles de matrice

Divers renforts sont associés à ces matrices. Parmi ces composites:

- Composites à matrices organique (résine, charges), avec:
 - des fibres minérales: verre, carbone, etc.

- des fibres organiques: Kevlar, polyamides, etc.
- des fibres métalliques: bore, aluminium, etc.
- Composites à matrice métallique (alliage légers et ultra-légers d'aluminium, de magnésium, de titane), avec:
 - des fibres minérales: carbone, carbure de silicium (SiC),
 - des fibres métalliques: bore.
- Composites à matrice minérale (céramique), avec :
 - des fibres métalliques: bore,
 - des particules minérales: carbures, nitrures, etc.

IV.4 ARCHITECTURE DES MATERIAUX COMPOSITES

IV.4.1 Stratifiés

Les stratifiés sont constitués de couches successives (appelées parfois plis) de renforts (fils, stratifils, mats, tissus, etc.) imprégnés de résines.

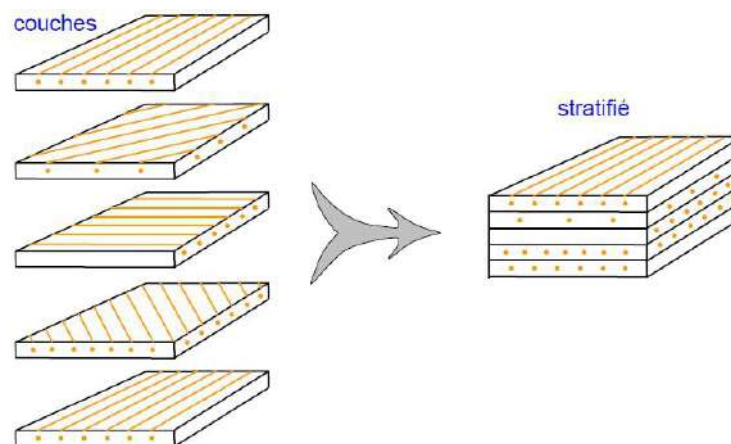


Figure IV.4 Constitution d'un stratifié

IV.4.2 Sandwichs

Un panneau sandwich est constitué de deux couches (peaux) d'un matériau très résistant entre lesquels on intercale une âme (ou cœur) constituée d'un matériau moins dense et possédant de bonnes propriétés en compression. L'objectif est d'obtenir une structure permettant de concilier légèreté et rigidité.

Les matériaux les plus couramment utilisés sont :

- pour les âmes pleines (Ex : balsa ou bois cellulaire, mousses cellulaires).

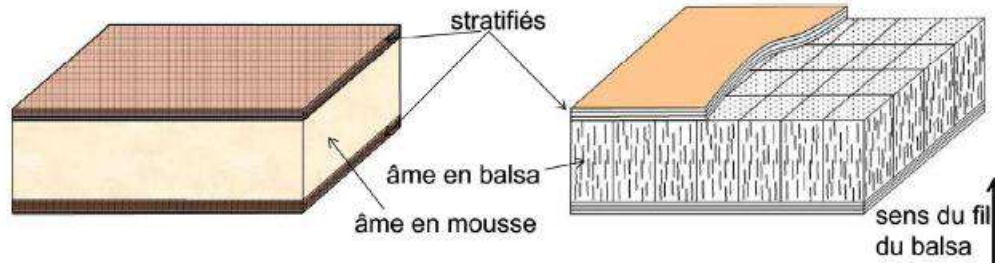


Figure IV.5 : Matériaux sandwichs à âmes pleines

- pour les âmes creuses, essentiellement nid d'abeilles et profilés (Ex : papier kraft, papier polyamide, etc.).

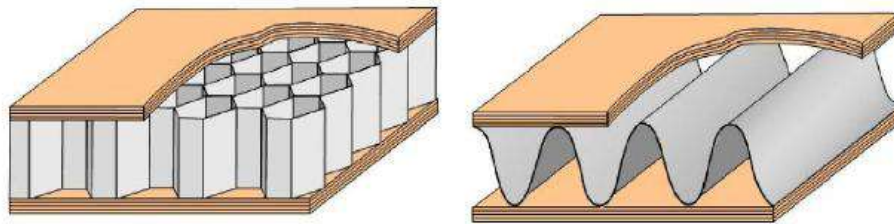


Figure IV.6 : Matériaux sandwichs à âmes creuses

IV.5 FRACTIONS VOLUMIQUES ET MASSIQUES

Un des facteurs les plus importants qui déterminent les caractéristiques mécaniques d'un matériau composite est la proportion relative de matrice et de renfort. Cette proportion peut être exprimée soit en fraction volumique, soit en fraction massique.

IV.5.1 Fractions volumiques

Considérons un volume v_c du matériau composite, composé d'un volume v_f de fibre et d'un volume v_m de matrice.

La fraction volumique de fibres est:

$$V_f = \frac{v_f}{v_c} \quad (\text{IV-1})$$

La fraction volumique de matrice est:

$$V_m = \frac{v_m}{v_c} \quad (\text{IV-2})$$

Avec

$$V_m = 1 - V_f \quad (\text{IV-3})$$

$$v_c = v_f + v_m \quad (\text{IV-4})$$

IV.5.2 Fractions massiques

Les fractions massiques sont définies de la même manière à partir des masses m_c , m_f , m_m respectives de matériau composite, de fibres, de matrice. Les fractions massiques de fibres et de matrice s'écrivent respectivement:

$$W_f = \frac{m_f}{m_c} \quad (\text{IV-5})$$

$$W_m = \frac{m_m}{m_c} \quad (\text{IV-6})$$

avec
$$W_m = 1 - W_f \quad (\text{IV-7})$$

IV.5.3 Relation entre fractions massiques et volumiques

On fait intervenir les masses volumiques respectivement du matériau composite, de fibres et de la matrice. Les masses et volumes sont liés par les relations:

$$m_c = \rho_c v_c, \quad m_f = \rho_f v_f, \quad m_m = \rho_m v_m \quad (\text{IV.7})$$

La masse totale du matériau composite est:

$$m_c = m_f + m_m \quad \text{ou} \quad \rho_c v_c = \rho_f v_f + \rho_m v_m \quad (\text{IV.8})$$

La masse volumique matériau composite s'écrit donc:

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m (1 - V_f) \quad (\text{IV.9})$$

De même, en partant du volume total du composite:

$$v_c = v_f + v_m \quad (\text{IV.10})$$

D'où l'expression de la masse volumique en fonction des fractions massiques:

$$\rho_c = \frac{1}{\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{W_m}{\rho_m}} \quad (\text{IV.11})$$

En partant des relations de définition, on peut déterminer les relations entre fractions massiques et fractions volumiques:

$$W_f = \frac{m_f}{m_c} = \frac{\rho_f v_f}{\rho_c v_c} = \frac{\rho_f}{\rho_c} V_f \quad \text{et} \quad W_m = \frac{\rho_m}{\rho_c} V_m \quad (\text{IV.12})$$

Au cas d'un nombre quelconque de constituants, les expressions générales s'écrivent pour n constituants:

$$W_i = \frac{\rho_i}{\rho_c} V_i \quad (\text{IV.13})$$

avec
$$\rho_c = \sum_{i=1}^n \rho_i V_i \quad (\text{IV.14})$$

$$\rho_c = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{\rho_i}} \quad (\text{IV.15})$$

IV.6 COMPORTEMENT ELASTIQUE

Cas simple des composites dont les fibres continues sont orientées dans une seule direction :

- **Le cas (a) :**

Lorsqu'une force de traction est appliquée sur la section S du composite, dans une direction parallèle au sens des fibres (Figure IV.7a), la déformation est identique pour les fibres et pour la matrice ($\varepsilon_c = \varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon$), et la charge F_c appliquée à l'éprouvette se répartit sur les fibres et sur la matrice.

La force F_f nécessaire à l'élongation des fibres est donnée par:

$$F_f = \varepsilon E_f S_f \quad (\text{IV.16})$$

où E_f et S_f sont respectivement le module de Young et la surface de la section occupée par les fibres.

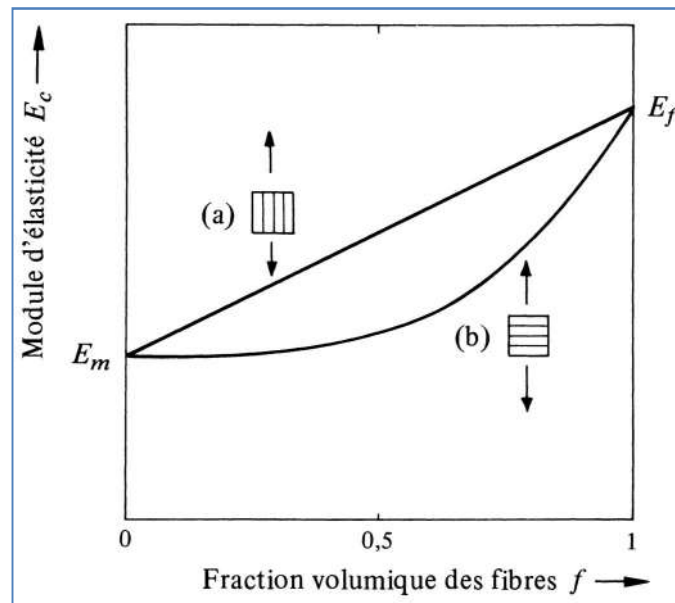


Figure IV.7 : Variation du module d'élasticité E_c d'un composite fibreux unidirectionnel en fonction de la fraction volumique en fibre.

La force F_m pour la déformation de la matrice est égale à:

$$F_m = \varepsilon E_m S_m \quad (\text{IV.17})$$

où E_m et S_m représentent respectivement le module et la surface de la section occupée par la matrice.

La force F requise pour déformer le composite dans une direction parallèle aux fibres est:

$$F_c = F_f + F_m = \varepsilon (E_f S_f + E_m S_m) \quad (\text{IV.18})$$

on déduit aussi le module d'élasticité du composite:

$$E_c = \frac{F_c}{\varepsilon S} = E_f \frac{S_f}{S} + E_m \frac{S_m}{S} \quad (\text{IV.19})$$

$$\text{d'où} \quad E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (\text{IV.20})$$

avec V_f la fraction volumique des fibres.

Donc on peut dire que dans les composites fibreux, la quasi-totalité de la force de traction est appliquée à la phase fibreuse.

Pour bien comprendre, considérons un composite de fibres de carbone ($E_f = 300$ GPa) et de résine époxyde ($E_m = 2$ GPa) contenant 50% de fibres en volume. On calcule:

$E_c = 1+150 = 151$ GPa ; Ce résultat nous montre que la contrainte est transférée intégralement au renfort fibreux.

- **Le cas (b) :**

Si la force F est appliquée dans une direction perpendiculaire au sens des fibres (Figure IV.7(b)), la contrainte appliquée aux fibres et à la matrice est identique:

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f \quad (\text{IV.21})$$

et l'allongement du composite est égal à la somme des allongements de la fibre et de la matrice:

$$\Delta l_c = \Delta l_f + \Delta l_m \quad (\text{IV.22})$$

on déduit aussi la déformation relative ε_c du composite:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_f V_f + \varepsilon_m (1 - V_f) \quad (\text{IV.23})$$

En introduisant les modules d'élasticité, on peut écrire:

$$\frac{\sigma_c}{E_c} = V_f \frac{\sigma_f}{E_f} + \frac{(1-V_f)\sigma_m}{E_m} \quad (\text{IV.24})$$

De (IV.21) et (IV.24) on obtient :

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{1-V_f}{E_m} \quad (\text{IV.25})$$

Revenons à l'exemple de la composite fibre de carbone époxyde mentionné ci-dessus, en calculant le module E_c , on obtient :

$$E_c = \frac{1}{\left[\frac{0,5}{300} + \frac{0,5}{2} \right]} \approx 4 \text{ GPa}$$

Dans ce cas, on observe que, jusqu'à une fraction volumique relativement élevée, le renfort fibreux influence très peu la rigidité du composite.

Cette étude nous montre que pour avoir des propriétés mécaniques élevées des composites à base de fibres, il est absolument indispensable de les utiliser dans des conditions où la force de traction a une direction parallèle ou quasi parallèle aux fibres.

IV. 7 EXERCICES D'APPLICATION

Exercice N° 1

Pour une application donnée, vous avez le choix de réaliser une pièce en composite ayant une matrice d'époxy pouvant être renforcée par des fibres continues alignées soit de verre, soit de carbone. Le tableau suivant résume les propriétés mécaniques de ces composants.

Composant	E (GPa)	R _e (MPa)	R _m (MPa)	A (%)
Époxy	3	60	90	4
Verre	75	-	1800	?
Carbone	200	-	3000	?

Pour la pièce considérée, vous déterminez que le composite « Carbone - Époxy » ayant une fraction volumique V_f de renfort égale à 20% peut satisfaire le critère de rigidité imposé. Toutefois, une analyse des coûts révèle que le prix de la pièce sera trop élevé. Vous décidez alors de réaliser le composite en « Verre - Époxy » en ajustant comme il se doit la fraction volumique de renfort pour obtenir la même rigidité recherchée.

- Quelle valeur E_c (en GPa) de la rigidité du composite est recherchée?
- Quelle est la fraction volumique V_f (en %) de fibres de verre que vous devez utiliser pour obtenir cette rigidité?
- Lequel de ces composites (« Verre - Époxy » ou « Carbone - Époxy ») se comportera de façon purement élastique jusqu'à sa rupture? Justifiez quantitativement votre réponse.
- Quelle est la résistance à la traction R_{mc} (en MPa) du composite déterminé à la question précédente ?

Exercice N° 2

Un composite est fait d'une matrice de polyester ($E_m = 3.4$ GPa) qui est renforcée de 40% volumique de fibre de verre continues alignées ($E_f = 70$ GPa).

- Calculer le module d'Young longitudinal E_c (en GPa) de ce composite.
- Si l'on applique une contrainte longitudinal de 60 MPa sur une section 300 mm^2 de ce composite, quelles sont les forces F_m et F_f (en kN) qui s'exercent respectivement sur la matrice et sur les fibres ?
- Quelle déformation ε (en %) subit la matrice et les fibres pour cette contrainte de 60 MPa ?

Remarque : les fibres sont parallèles à la direction de traction.

Exercice N° 3

On fabrique une tige en matériau composite « époxy – fibres de carbure de silicium ». Les fibres sont continues et orientées dans le sens longitudinal de la tige. Leurs propriétés sont les suivants : $R_{mf} = 3920$ MPa, $E_f = 406$ GPa

L'époxy a les propriétés mécaniques suivantes: $E = 3,1$ GPa $R_m = 69$ MPa

- Calculez la fraction volumique critique V_f^* (en %) de fibres requise pour que le composite est une résistance à la traction au moins égale à celle de la matrice d'époxy.
- Si le composite contient une fraction volumique de fibres égale à 35 %, quelle est la valeur (en GPa) de son module d'Young E_c et celle (en MPa) de sa résistance à traction R_{mc} dans le sens longitudinal ?
- Quelle est la valeur (en %) de l'allongement maximal à la rupture de ce composite ?

Une tige du composite obtenu à la question b) a un diamètre de 12 mm et est soumise à une force de traction de 100 kN dans le sens longitudinal.

- Quel est le pourcentage (%) de la force qui est supporté par les fibres de renfort ?

Corrigé de l'exercice N° 1

- Valeur recherchée de la rigidité du composite :**

On applique la règle des mélanges au calcul du module d'Young du composite.

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f) = (0,2 \times 200) + (0,8 \times 3) = 42,4 \text{ GPa}$$

- Fraction volumique requise de fibres de verre :**

Puisque l'on connaît la valeur de E_c , on utilise l'équation ci-dessus pour obtenir V_f .

$$V_f = (E_c - E_m) / (E_f - E_m)$$

$$= (42,4 - 3) / (75 - 3) = 0,5472 \approx 54,7\%$$

c) Composite ayant un comportement purement élastique :

-Allongement à la rupture A_{fC} des fibres de carbone :

$$A_{fC} = R_{mf} / E_f = 3 / 200 = 1,5 \%$$

-Allongement à la rupture A_{fV} des fibres de verre :

$$A_{fV} = R_{mf} / E_f = 1,8 / 75 = 2,4 \%$$

-Allongement élastique A_{em} de la matrice à sa limite d'élasticité :

$$A_{em} = R_{em} / E_m = 0,06 / 3 = 2 \%$$

On remarque que, dans le cas du composite « Verre-Epoxy », la matrice rentre en déformation plastique avant que les fibres ne soient rompues ($A_{em} < A_{fV}$), donc la courbe de traction du composite aura une partie élastique et une partie plastique. Par contre, pour le composite « Carbon-Epoxy », on observe que $A_{em} > A_{fC}$, donc le composite aura un comportement purement élastique jusqu'à sa rupture.

d) Résistance à la traction R_{mc} du composite ayant un comportement purement élastique :

A la rupture A_{fC} des fibres de carbone, la contrainte élastique σ_m dans la matrice est égale à : $\sigma_m = E_m A_{fC} = E_m R_{mf} / E_f = (3 \times 3) / 200 = 45 \text{ MPa}$

On applique la règle des mélanges aux contraintes s'exerçant dans les composants à l'instant de la rupture des fibres de carbone :

$$R_{mc} = V_f R_{mf} + (1 - V_f) \sigma_m = (0,2 \times 300) + (0,8 \times 45) = 636 \text{ MPa}$$

Corrigé de l'exercice N° 2

a) Module d'Young du composite :

En utilisant l'équation de la loi des mélanges

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f)$$

$$E_c = 0,4 \cdot 70 + 0,6 \cdot 3,4 = 30,04 \text{ GPa}$$

b) Forces sur la matrice et sur les fibres pour une contrainte de 60 MPa :

En utilisant les équations déduites de l'hypothèse d'une même déformation dans les fibres comme dans la matrice:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_f &= \varepsilon_m \quad d'où \quad \frac{\sigma_f}{E_f} = \frac{\sigma_m}{E_m} \\
 \frac{\sigma_f}{\sigma_m} &= \frac{E_f}{E_m} \\
 \frac{\frac{F_f}{S_f}}{\frac{F_m}{S_m}} &= \frac{E_f}{E_m} \Rightarrow \frac{F_f}{F_m} \frac{S_m}{S_f} = \frac{E_f}{E_m} \\
 \Rightarrow \frac{F_f}{F_m} \frac{V_m}{V_f} &= \frac{E_f}{E_m}, \quad (l_m = l_f) \\
 \Rightarrow \frac{F_f}{F_m} &= \frac{E_f}{E_m} \frac{V_f}{V_m} = \frac{70}{3,4} \frac{0,4}{0,6} = 13,73 \quad (1)
 \end{aligned}$$

Sur la section supportant les charges, la force totale du composite F_c qui s'y exerce égale à la somme de la force F_m s'exerçant sur la matrice et de celle F_f s'exerçant sur les fibres :

$$F_c = \sigma \cdot S = F_m + F_f \quad (2)$$

de (1) et (2) $\sigma \cdot S = F_m + 13,73 F_m = 14,73 F_m$

$$F_m = \frac{\sigma \cdot S}{14,73} = \frac{60 \cdot 10^6 \cdot 300 \cdot 10^{-6}}{14,73} = 1222 \text{ N} = \mathbf{1,222 \text{ kN}}$$

et donc $F_f = 1,222 \cdot 13,73 = \mathbf{16,78 \text{ kN}}$

c) Déformation de la matrice et des fibres pour une contrainte de 60 MPa :

Dans un composite à fibres continues alignées soumis à une force longitudinale, la déformation ε_f des fibres, celle ε_m de la matrice et celle ε_c du composite sont toutes égales :

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f = \frac{\sigma}{E_c} = \frac{60}{30 \cdot 10^3} = 2 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,2 \text{ \text{‰}}}$$

Corrigé de l'exercice N° 3

a) Détermination de la fraction volumique critique V_f^* :

Le composite est une résistance à la traction au moins égale à celle de la matrice d'époxy :

$$R_{mc} \geq R_{mm}$$

Pour la valeur critique de la fraction volumique, on a :

$$R_{mC} = R_{mm} = A_f E_C = \frac{R_{mf}}{E_f} [V_f^* E_f + (1 - V_f^*) E_m]$$

$$\Rightarrow V_f^* = \frac{E_f (R_{mm} / R_{mf}) - E_m}{E_f - E_m} = 1 \%$$

b) Module d'Young E_C et résistance à la traction R_{mC} du composite :

- Module d'Young E_C du composite :

$$E_C = [V_f E_f + (1 - V_f) E_m] = 0,35 \times 406 + (1 - 0,35) 3,1 = \mathbf{144,1 \text{ GPa}}$$

La matrice et le renfort ont un comportement fragile. L'allongement à la rupture de chacun de ces composants est le suivant:

$$A_f = \frac{R_{mf}}{E_f} = \frac{3,920}{406} = 9,655 \times 10^{-3} = 0,9655 \%$$

$$A_m = \frac{R_{mm}}{E_m} = \frac{0,069}{3,1} = 2,226 \times 10^{-2} = 2,226 \%$$

La rupture du composite se produit à la rupture du composant ayant le plus faible allongement, donc ici pour les fibres. Dans ce cas, on obtient la résistance à la traction du composite:

$$R_{mC} = A_C E_C = A_f E_C = \frac{R_{mf}}{E_f} E_C = \frac{R_{mf}}{E_f} [V_f E_f + (1 - V_f) E_m]$$

$$\Rightarrow \mathbf{R_{mC} = 1391 \text{ MPa}}$$

c) Allongement maximal à la rupture du composite :

La rupture du composite se produit à la rupture du composant ayant le plus faible allongement, ici c'est pour les fibres (déjà calculée à la question précédente).

$$A_C = A_f = \frac{R_{mf}}{E_f} = \frac{3,920}{406} = 9,655 \times 10^{-3} = \mathbf{0,9655 \%}$$

d) Pourcentage de la force supportée par les fibres :

On cherche le rapport $r_f = \frac{F_f}{F_m}$, où F_f = force supportée par les fibres et F_C = force totale supportée par le composite.

On a aussi : $F_C = F_f + F_m$, où F_m est la force supportée par la matrice. Donc,

$$r_m = \frac{F_f}{(F_f + F_m)} \Rightarrow \frac{1}{r_m} = \frac{F_m}{F_f} + 1 \quad (1)$$

Par définition : $F_m = \frac{\sigma_m}{S_m}$ et $F_f = \frac{\sigma_f}{S_f}$, où S_m et S_f sont respectivement la surface de matrice et celle de fibres. L'éq. (1) s'écrit donc :

$$\frac{1}{r_f} = \frac{\sigma_m S_m}{\sigma_f S_f} + 1 = \frac{\sigma_m (S_m / S_0)}{\sigma_f (S_f / S_0)} + 1 = \frac{\sigma_m V_f}{\sigma_f V_m} + 1 = \frac{\sigma_m V_f}{\sigma_f (1 - V_f)} + 1 \quad (2)$$

D'autre part, la matrice et le composite subissent la même déformation :

$$\varepsilon = \frac{\sigma_m}{E_m} = \frac{\sigma_f}{E_f} \quad (3)$$

De (1) et (2), on obtient :

$$\frac{1}{r_f} = \frac{E_m V_f}{E_f (1 - V_f)} + 1 = 1,0041 \Rightarrow r_f = 0,996 = 99,6 \%$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Thierry Hamaide, Laurent Frontaine, Jean-Luc Six, *Chimie des polymères Exercices et problèmes corrigés*, Lavoisier, Paris, 2014.
- Michel Frontanille, Yves Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris, 2014.
- Jean P. Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz, *Introduction à la science des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes CH - 1015 Lausanne, 1991
- H. H. Kausch, J. Hilborn, Ph. Béguelin, *Introduction aux matières plastiques pour ingénieurs microtechniciens*, Cours photocopié, EPFL, 1997.
- Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff, *Chimie Industrielle*, Dunod, Paris, 1999.
- Pascal Frajman, Jean-Marc Urbain, *Chimie organique et polymères*, Nathan, 2007.
- Christian Oudet, POLYMERES. *Structure et propriétés, introduction*, Masson, 1997.
- D. Feldman, *Polymeric building materials*, Elsevier, 1989.
- G.W. Ehrenstein et F. Montagne, *Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications*, Hermès, Paris, 2000.
- M. Carrega et Coll., *Matériaux industriels. Matériaux polymères*, Dunod, Paris, 2000.
- P. Combette et I. Ernoult, *Physique des polymères tome I : Structure, fabrication et emploi*, Hermann éditeurs, 2005.
- Claude Bathias, *Matériaux composites*, Dunod, 2009.